HAL
open science

Etude de la diffusion en Gaule d'une technique romaine d'élaboration de Sigillées à travers l'analyse microstructurale des surfaces décoratives (ou engobes)

Yoanna Leon

To cite this version:

Yoanna Leon. Etude de la diffusion en Gaule d'une technique romaine d'élaboration de Sigillées à travers l'analyse microstructurale des surfaces décoratives (ou engobes) . Sciences de l'Homme et Société. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2010. Français. NNT : . tel-01098597

HAL Id: tel-01098597

https://shs.hal.science/tel-01098597v1

Submitted on 27 Dec 2014

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

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

Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Discipline ou spécialité :

Physique de la Matière

Présentée et soutenue par :
Yoanna LEON

le : mardi 7 décembre 2010

Titre :

Etude de la diffusion en Gaule d'une technique romaine d'élaboration de Sigillées à travers l'analyse microstructurale des surfaces décoratives (ou engobes)

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
UPR 8011

Directeur(s) de Thèse :

Philippe Sciau et Robert Sablayrolles

Rapporteurs :
Marc De Boissieu, Directeur de recherche-CNRS
Marius Vandrell-Saz, Professeur-Université de Barcelone

Autre(s) membre(s) du jury

Jennifer Hiller, Scientifique de ligne-Diamond Light Source
Corinne Sanchez, Chargé de Recherche-CNRS
Solenn Reguer, Scientifique de ligne-Synchrotron Soleil
Robert Carles, Professeur-Université Paul Sabatier-Toulouse

Etude de la diffusion en Gaule d'une technique romaine d'élaboration de Sigillées) à travers l'analyse microstructurale des surfaces décoratives (ou engobes)

Avant-propos

La céramique, premier « Art du feu » qui fait son apparition dés la fin du paléolithique pour devenir omniprésente à partir du Néolithique, constitue un incontournable témoin de la présence et de l'activité humaine. En modelant à son gré la terre argileuse puis en la figeant irréversiblement par la cuisson, l'homme est ainsi capable de façonner des objets destinés principalement à son activité domestique, mais lui permettant également d'exprimer ses goûts et talents artistiques.

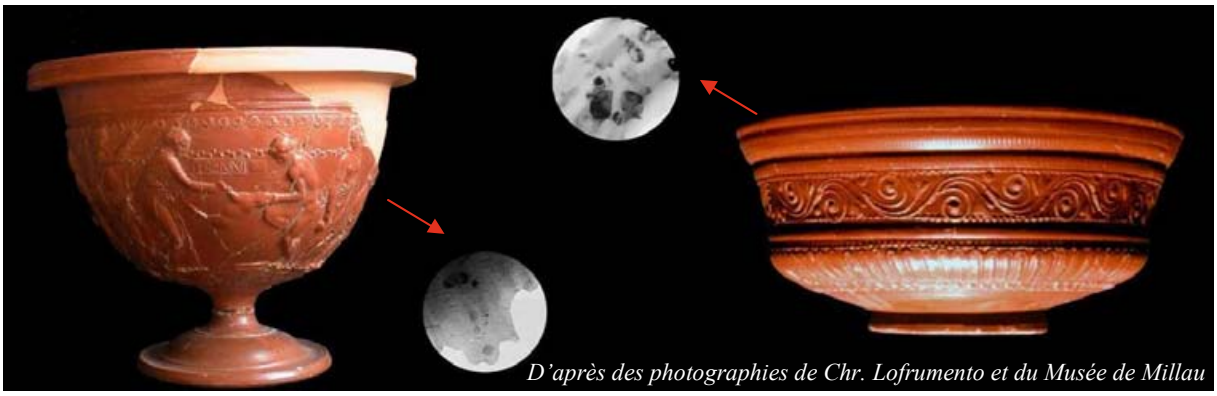
Ce sont les mêmes critères qui ont contribué à son succès, qui en font également un excellent indicateur archéologique. La technique céramique va très vite se répandre et s'élargir à différents domaines d'utilisation (éléments de construction, conduites et canalisations, ustensiles domestiques et culinaires). C'est un matériau très dur, doté d'une bonne résistance mécanique et qui se conserve généralement bien, mais il est aussi fragile et se brise facilement. D'une part on le trouve donc abondamment dans les niveaux d'occupations archéologiques, d'autre part, il va sans cesse se renouveler et évoluer au gré des populations, donnant lieu à un large panel de décors et de formes et ainsi servir de marqueur des différents courants culturels.

Par ses formes, ses décors, sa répartition spatiale au sein même de l'habitat, la céramique témoigne de maints aspects de la vie des hommes : activité journalière, occupation de l'espace domestique, pratiques alimentaires ou encore croyances, pratiques cultuelles et funéraires. Le recoupement des données morphologiques et typologiques d'objets céramiques de même type (poterie, carreaux…), associé aux différentes descriptions plus ou moins morcelées que nous laissent les sources écrites (histoire, philologie), peut permettre de suivre les déplacements, échanges et liens commerciaux des différentes populations concernées. Les récipients de céramique, lacunaires ou réduits à l'état de tessons, mais de formes très stéréotypées permettant la plupart du temps des reconstitutions aisées, peuvent ainsi contribuer à l'identification de périodes chronologiques assez bien définies. Ils deviennent donc eux-mêmes d'inestimables vecteurs de datation et participent pleinement à la compréhension et à l'interprétation des vestiges archéologiques.

Différents critères vont aider archéologues et historiens à appréhender des questions relatives aux procédés d'élaboration : en étudiant les établissements artisanaux dans lesquels ces objets sont fabriqués, les fours et les différents outils pouvant être retrouvés, ou encore en procédant par analogie ou par extrapolation de techniques encore utilisées par les populations traditionnelles (ethnoarchéologie, archéologie expérimentale). La céramologie intervient d'avantage dans ce type de problématique en se basant sur l'étude de l'objet avant tout : pas seulement les types, formes et décors mais également le matériau lui-même, sa couleur, sa texture ainsi que les traces éventuelles laissées par la fabrication de l'objet (façonnage, traitement des surfaces, cuisson). Les analyses en laboratoire des éléments constitutifs de la pâte (argile, dégraissant) sont toutefois essentiellement destinées à identifier des groupes, les origines des matières premières et ainsi l'étendue des aires culturelles et des courants économiques qui existaient autrefois. Il est fort regrettable que l'aspect purement technique ne

soit souvent relégué qu'au deuxième plan. En effet, par l'irréversibilité même de sa transformation, ce matériau contient de précieuses informations relatives à sa conception et plus largement au contexte qui l'entoure. L'étude approfondie de la structure chimique et minéralogique de la matière ainsi transformée (préparation, cuisson), peut permettre d'évaluer plus précisément le degré de savoir-faire et de technicité des artisans et plus généralement d'une société, à un moment donné de son développement.

Nous adopterons donc dans le cadre de cette étude, cette même démarche qui consiste à partir de la lecture de l'objet céramique, mais en ne l'observant non plus en terme de type, formes ou autres, mais d'un point de vue purement technique en se concentrant particulièrement sur la matière et ses différentes propriétés (mécaniques, optiques) à différentes échelles. Ce n'est que dans un deuxième temps que nous tenterons de replacer ces résultats dans leur contexte historique et économique. L'exploitation de cette lecture peut par ailleurs être multiple et s'appliquer à différents domaines : l'archéométrie et l'archéologie bien sûr, mais aussi la conservation du patrimoine, ou encore les sciences des matériaux, en tant qu'analogues physico-chimiques pour l'étude de certaines propriétés. La céramique n'est pas un matériau naturel au sens du géologue car elle peut réunir divers constituants transformés par l'homme. Ce n'est pas non plus un matériau de synthèse au sens du chimiste ou du physicien. C'est un matériau complexe, d'où la difficulté d'en modéliser simplement le comportement chimique. On peut donc aisément comprendre l'intérêt et surtout la nécessité de réunir les compétences de spécialistes issus de différentes disciplines, d'aborder les choses selon différents angles et de croiser différents critères : multiplicité et combinaisons de différentes méthodes à différentes échelles. De fait cette approche globale a donc une dimension véritablement pluridisciplinaire et nécessite la mise en place de différentes collaborations.



D'après des photographies de Chr. Lofrumento et du Musée de Millau

Remerciements

Cette thèse pluridisciplinaire, financée par une allocation PRESS 2007, s'est déroulée au CEMES en partenariat avec le laboratoire d'archéologie TRACES (Travaux et Recherches Archéologiques sur les Cultures, les Espaces et les Sociétés) et le laboratoire de Géologie LMTG (Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie), donc avec le concours de différents intervenants que je tiens ici à remercier.

Cette thèse a été codirigée par Philippe Sciau (physicien CEMES/CNRS) et **Robert Sablayrolles** *(*Professeur émérite en histoire et archéologie, Université Toulouse II-Le Mirail). Merci à eux, pour avoir supervisé mon travail, pour leurs conseils et pour leur soutien au cours de ces trois années. Je remercie particulièrement **Philippe Sciau** de m'avoir donné l'occasion de réaliser mon travail de thèse sur un sujet de recherche original, me permettant d'allier sciences physiques et archéologie, pour son investissement de tous les jours et ses conseils d'une aide inestimable.

L'étude physico-chimique a été effectuée au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurale du CNRS (CEMES UPR 8011) et plus précisément au sein du groupe nanomatériaux qui depuis quelques années pilote, grâce à l'intervention de différents spécialistes (microscopiste, chimistes) différents projets ayant attrait aux matériaux du patrimoine culturel. Je tiens à remercier le directeur **Jean Pierre Launay**, **Cathy et Jacques Crestou** ainsi que **Dominique Lamirault** du service de préparation, **David Neumeyer** pour la cuisson des argiles, **Robert Carles** et **Antoine Zwick** pour la spectroscopie RAMAN. Un grand merci, pour la microscopie électronique à Transmission, à **Yolande Kihn** et en particulier à **Christian Roucau** pour son aide précieuse et constante et sa forte implication et contribution à cette étude, ainsi qu'à Claude **Mirguet** qui m'a accompagnée durant toute cette thèse, pour son soutien et ses précieux conseils de tous les jours.

D'autres intervenants issus des sciences dures ont également contribués à la partie expérimentale et méthodologique. J'ai ainsi eu la chance de pouvoir me déplacer dans différents laboratoires, et de profiter de l'expérience et des conseils de nombreuses personnes. Je tiens à remercier **Philippe de Perceval**, **Sophie Gouy**, **Richard Ciszak** et **François Martin** du LMTG (UMR 5563). Ces géologues ont grandement contribué à la localisation des ressources en argile utilisées par les potiers antiques ainsi qu'au suivi de l'étude géologique. Je remercie également **Nobumichi Tamura** et **Martin Kunz** (Advanced Light Source Lawrence Berkeley National Lab) ainsi que **Philippe Goudeau** (PhyMat, *CNRS* UMR 6630. Université de Poitiers) pour les techniques synchrotrons et **Anne Bouquillon** pour le PIXE (Aglaé-Louvre). Dans le cadre du projet Galilée, nous avons également collaboré avec des chercheurs de l'Université de Florence spécialisés dans les techniques de spectroscopie RAMAN appliquées aux matériaux du patrimoine, en particulier **C. Lofrumento** et **A. Zoppi** que je tiens à remercier .

La sélection des échantillons de céramique, le suivi des interprétations des résultats dans le contexte socio-économique de l'époque, en bref la partie archéologique du projet a été réalisée entre autre au sein du laboratoire TRACES (Travaux et Recherches Archéologiques sur les Cultures, les Espaces et les Sociétés, UMR 5608) de l'Université Toulouse le Mirail. Je remercie particulièrement **Robert Sablayrolles** et **Emmanuelle Boube** pour leur qualité d'écoute et leurs précieux conseils à certains moments déterminants de cette étude. D'autres spécialistes issus des sciences humaines ont également été sollicités et ont grandement contribués à ce projet : Les archéologues **Alain Vernet** (pour le site de la Graufesenque), **M. Passelac** (pour celui de Bram), **Jean-Louis Thillard** (pour Espalion), **Corinne Sanchez** (pour Narbonne), **Eleni Schindler** (pour les productions de la vallée du Pau) ainsi que les potiers **De Casas** et **Fernandes**. Je tiens à leur adresser un grand merci notamment pour leur accueil, leur gentillesse, et le temps qu'ils ont consacré à chacune de nos rencontres.

SOMMAIRE

I) Introduction Générale 1

I.A) État des connaissances archéologiques et historiques 1

I.A.1) Ouvrages de référence : les incontournables 1

I.A.2) Définitions et intérêt archéologique 1

I.A.3) Technique de fabrication et caractéristiques céramologiques principales 2

I.A.3.a) Ressources naturelles nécessaires à l'implantation des ateliers de sigillées 2

I.A.3.b) Confection des corps de vase 3

I.A.3.c) Engobage 3

I.A.3.d) Cuisson 4

I.A.3.e) Caractéristiques céramologiques principales 4

I.A.4) Origine de la technique 5

I.A.5) Contexte d'apparition et diffusion de la technique de l'Italie au sud de la Gaule 6

I.A.5.a) Sigillées Italiques 6

I.A.5.b) Sigillées Sud-Gauloises 8

I.A.5.c) Imitations de Sigillées Sud-Gauloises 13

I.B) Etat des connaissances archéométriques 13

I.B.1) Les pâtes des sigillées : état des connaissances actuelles 13

I.B.2) Les engobes des sigillées : état des connaissances actuelles ..... 15 Erreur ! Signet non défini.

I.C) Problématique et objectifs des recherches 17

I.D) Méthodes Physiques d'observation et d'analyse : Mise en œuvre et procédure expérimentale 18

I.D.1) Préparation des échantillons 18

I.D.1.a) Préparation pour microsonde, microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB) et pour la µXRF et µXRD par réflexion sur source synchrotron 18

I.D.1.b) Préparation pour microscopie électronique à transmission (MET) 18

I.D.2) Appareillage et conditions expérimentales 19

I.D.2.a) Imagerie 19

- Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) 19
- Microscopie électronique en transmission (MET) (mode conventionnel) 20

I.D.2.b) Composition chimique 21

- Microscopie électronique à balayage (EDXS) 21
- Microsonde électronique 21
- PIXE (particle induced X-ray emission) 21
- Spectrométrie d'émission et spectrométrie de masse couplées à un plasma inductif (ICP-AES et ICP-MS) 22
- µXRF 22

I.D.2.c) Composition minérale 23

- Diffraction des rayons X sur installation classique 23
- µXRD (synchrotron) 23
- Diffraction électronique à aire sélectionnée (MET) 24
- Spectroscopie Raman 25

II) Etude des argiles : Comportement en température de leur fraction fine 26

II.A) Introduction 26

II.B) Description des prélèvements d'argiles effectués autour des sites de production sud-gaulois 27

II.B.1) La Graufesenque 27
II.B.2) Montans 27
II.B.3) Espalion 28
II.B.4) Le Viala-du-Pas-de-Jaux 32
II.B.5) Les Vignes et Le Rozier 33

II.C) Nature minéralogique et préparation des différents prélèvements d'argiles brutes sélectionnés 33

II.C.1) Démarche expérimentale 33
II.C.2) Nature minéralogique des prélèvements d'argiles brutes sélectionnés 34
II.C.3) Préparation des prélèvements d'argiles brutes sélectionnés 36
II.C.4) Nature minéralogique des fractions fines des prélèvements d'argiles sélectionnés : influence de la sédimentation sur la composition minérale 37

II.D) Etude du comportement en température des fractions fines des prélèvements d'argiles sélectionnés 48

II.D.1) Cuisson en atmosphère oxydante des fractions fines des différents prélèvements d'argiles sélectionnés 48
II.D.2) Composition Chimique des fractions argileuses des différents prélèvements déterminée par Microsonde électronique 49
II.D.3) Composition minérale des différents prélèvements d'argiles étudiés après cuisson à 1050°C 52
II.D.3.a) Analyse par Diffraction des rayons X sur Installation classique 53
II.D.3.b) Etude de la microstructure par Microscopie électronique en transmission : Imagerie en Champ clair et Diffraction électronique 60
II.D.3.c) Etude de la microstructure par spectroscopie Raman 65
II.D.3.d) Etude de la couleur et de la brillance par colorimétrie en mode SCI et SCE (avec ou sans réflexion spéculaire) 68
II.D.4) Evolution de la microstructure des fractions argileuses des différents prélèvements en fonction de la température 71
II.D.4.a) Analyse par Diffraction des rayons X sur Installation classique 72
II.D.4.b) Etude de la microstructure par spectroscopie Raman 87
II.D.4.c) Etude de la couleur et de la brillance par colorimétrie en mode SCI et SCE (avec ou sans réflexion spéculaire) 97

II.E) Conclusion 104

III. Les productions de sigillées 107

III.A) Présentation du matériel 107
III.A.1) Productions Italiques 107
III.A.1.a) Ateliers d'Arezzo 107
III.A.1.b) Sites de consommation 107
III.A.2) Productions sud-gauloises 108
III.A.2.a) La Graufesenque 108
III.A.2.b) Les ateliers satellites de la Graufesenque 109
III.A.2.c) Montans 110

III.B) Etude de la pâte 111
III.B.1) Composition Chimique (PIXE) 111
III.B.1.a) Sigillées Italiques 112
III.B.1.b) Sigillées sud-gauloises 115
III.B.2) Composition Minérale 123

III.C) Observation en coupe de l'ensemble pâte-engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage 127
III.C.1) Sigillées Italiques 128
III.C.2) Sigillées sud-gauloises 130

III.D) Etude de l'engobe 134
III.D.1) Composition Chimique (Microsonde électronique) 134
III.D.1.a) Sigillées Italiques 134
III.D.1.b) Sigillées sud-gauloises 138
III.D.2) Composition Minérale 143
III.D.2.a) Analyse par Diffraction des rayons X sur installation classique 143
III.D.2.b) Analyse par microdiffraction des rayons X sur source synchrotron ..... 14**Erreur ! Signet non défini.**
III.D.2.c) Etude de la microstructure par microscopie électronique en transmission 160
III.D.2.d) Etude de la microstructure par spectroscopie Raman 162
III.D.2.e) Etude de la couleur et de la brillance par colorimétrie en mode SCI et SCE (avec ou sans réflexion spéculaire) 165

III.E) Conclusion : sigillées italiques et sud-gauloises 167

IV) Les sigillées marbrées de La Graufesenque 170

IV.A) Introduction 170

IV.B) Etude de l'engobe des sigillées marbrées 171
IV.B.1) Présentation du matériel 171
IV.B.2) Détermination de la composition chimique par microsonde électronique 172
IV.B.3) Répartition chimique et minérale des engobes de sigillées marbrées obtenue par microfluorescence X et microdiffraction des rayons X sur source synchrotron 175
IV.B.4) Etude de la microstructure

par Microscopie électronique en transmission **179**
IV.B.5) Etude de la microstructure par spectroscopie Raman **181**
IV.B.6) Recherche des argiles ayant pu servir à la confection des engobes jaunes des sigillées marbrées **182**
IV.B.7) Conclusion **183**

V. Les productions de sigillées à engobe non grésés (imitations, pré- ou proto-sigillées) **184**

V.A) La cuisson à flamme directe **184**

V.B) Les Proto-Sigillées de Bram **185**
V.B.1) Présentation du site et des échantillons étudiés **185**
V.B.1.a) Les ateliers de Bram 185
V.B.1.b) Présentation du matériel étudié 186
V.B.2) Etude de la pâte ..... Erreur ! Signet non défini.
V.B.2.a) Composition chimique 188
V.B.2.b) Composition minérale 191
V.B.3) Etude de l'engobe **193**
V.B.3.a) Observation de l'engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) 193
V.B.3.b) Composition chimique 197
V.B.3.c) Composition minérale 201
V.B.3.d) Analyse par microdiffraction des rayons X sur source synchrotron 202
V.B.4) Comparaison avec d'autres productions cuites en mode A (cuisson réductrice et refroidissement oxydant) **204**
V.B.4.a) Comparaison avec les sigillées padanes C de la vallée du Pô 204
V.B.4.b) Comparaison avec d'autres productions cuites en atmosphère réductrice 211

V.C) Les productions précoces de La Graufesenque **213**
V.C.1) Présentation des échantillons étudiés **213**
V.C.2) Etude de la pâte **214**
V.C.3) Observation en coupe de l'ensemble pâte-engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage **215**
V.C.4) Etude de l'engobe **219**
V.C.4.a) Composition Chimique 219
V.C.4.b) Composition minérale 225
V.C.4.c) Mise en évidence de la compétition Fer II / Fer III par spectroscopie d'absorption de rayons X au seuil K du fer sur source synchrotron 227

V.D) Les Pré-Sigillées de Montans **230**
V.D.1) Présentation des échantillons étudiés **230**
V.D.2) Composition chimique de la pâte **230**
V.D.3) Observation en coupe de l'ensemble pâte-engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage **231**
V.D.4) Composition chimique de l'engobe **233**

V.E) Conclusion **234**

VI. Mesure de la composition chimique des surfaces décoratives ; Comparaison entre différentes méthodes d'analyse destructives et non destructives 236

VI.A) Introduction :.....236

VI.A.1) Les techniques destructives : avantages et inconvénients..... 236

VI.A.2) PIXE (particle induced X-ray emission) : vers une analyse précise et non destructive des engobes 236

VI.B) Composition chimique des argiles : comparaison entre différentes techniques d'analyses.....237

VI.B.1) Analyse chimiques par ICP-AES et ICP-MS 238

VI.B.2) Analyse chimiques par microsonde électronique, comparaison avec l'analyse par ICP-AES et ICP-MS..... 240

VI.B.3) Analyse chimiques par PIXE 1.5MeV : Comparaison avec l'analyse par ICP-AES et ICP-MS et par Microsonde électronique 242

VI.C) Composition chimique des engobes de sigillées : comparaison entre le PIXE et la microsonde électronique 246

VI.D) Conclusion.....250

VII. Conclusion Générale.....252

Annexes **260**

Bibliographie **265**

Chr. Lofrumento
(pièce du Musée d'Arezzo)

I. Introduction Générale :

La sigillée est la céramique la plus marquante de la période romaine. Sa rapidité de mise en œuvre et ses formes standardisées ont contribué à sa production massive et à sa large diffusion dans tout l'empire romain (occidental et oriental). Elle témoigne d'un procédé de fabrication parfaitement maîtrisé et sa production peut être considérée comme une véritable activité industrielle, réservée à quelques ateliers spécialisés. Cette céramique étant standardisée, son évolution est facilement observable ce qui en fait un marqueur chronologique, mais également économique, idéal. L'étude de cette production est en effet d'un intérêt considérable pour appréhender les questions relatives au commerce (production, distribution et diffusion des techniques). Depuis plus d'un siècle, elle a été au cœur des préoccupations des céramologues de la période antique et commence maintenant à intéresser le monde des sciences des matériaux.

I.A) État des connaissances archéologiques et historiques :

I.A.1) Ouvrages de référence : les incontournables…

Parmi les grands ateliers, celui d'Arezzo occupe une place de choix. C'est à lui que l'on attribue le démarrage des premières productions de sigillées à grande échelle (milieu du 1er siècle BC), et qui fut au cœur des premiers travaux scientifiques. On doit à **G. H Chase** (**1908**, **1916**) et **H. Dragendorff** (**1895**), dès la fin du XIXème siècle, les premiers ouvrages de référence avec leurs catalogues de formes et de poinçons. Le flambeau a ensuite était repris par **Ch. Goudineau** (**1968**). En plus de ces études typologiques, les productions d'Arezzo ont fait l'objet d'un grand nombre d'études que je ne peux retracer ici, notamment les rapports de fouilles des camps militaires augustéens situés pour la plupart en Germanie. Pour plus d'information, je convie le lecteur à se référer à l'ouvrage d'**A. Oxé**, **H. Comfort** et **P. Kenrick** (**2000**), qui donne une synthèse récente de l'état de la question. On peut notamment y retrouver une carte actualisée des principaux ateliers du bassin méditerranéen.

La typologie des productions sud-gauloises, qui constituent le cœur de cette étude, a été établie dès **1920** par **F. Oswald** et **T. D. Pryce**. Elle constitue une synthèse de plusieurs classifications (partielles) établies plus tôt pas différents auteurs comme **H. Dragendorff** (**1895**), **J. Déchelette** (**1904**), **R. Knorr** (**1919**), **J. Curle** (**1911**) et **E. Ritterling** (**1913**), ou encore celle de **F. Hermet** (**1934**), utilisée en complément des formes principales. L'organisation des ateliers sud-gaulois (implantations, produits, relations) et leur aire de diffusion, furent abordées par **C. Bémont** et **J.-P. Jacob** (**1986**). Plus récemment de nombreux auteurs se sont intéressés à ces questions, parallèlement à l'avancée des fouilles archéologiques des ateliers sud-gaulois : **L. Balsan** (**1968**), **A. Vernhet** (**1981, 2002** et **Nieto X. *et al.,* 2005**), **M. Genin** (**2007**) et **D. Schaad** (**2007**) pour l'atelier de La Graufesenque, **J. L. Tilhard** pour l'atelier d'Espalion (**1991** et **2009**), **Th. Martin** pour l'atelier de Montans (**1996** et **2003**) et **M. Passelac** pour l'atelier de Bram (**1986** et **2008**).

I.A.2) Définitions, intérêt archéologique :

La sigillée, encore parfois nommée « Samian Ware », est une poterie lisse ou à décors moulés, destinée au service de table (qui ne va pas au feu). Elle est revêtue d'un engobe d'une

belle couleur pourpre, chère aux romains car symbolisant le pouvoir. Sans être considérée comme un produit de luxe, cette céramique témoigne cependant d'une maîtrise parfaite et durable du procédé de fabrication, d'un mode de production quasi-industriel et d'une diffusion à grande échelle inégalée jusqu'alors. Le dynamisme commercial qui la particularise ne connaît en effet pas de précédent à cette période. Le terme *terra sigillata*, inventé à la fin du XIXème siècle, dérive du mot latin *sigillum* (de *signum*) signifiant petite marque et par extension sceau, cachet. Ce terme désigne aussi bien les poinçons servant à imprimer les décors sur les moules, que les marques des officines apposées sur certains vases. La Sigillée comporte en effet des formes décorées mais également des formes lisses qui sont de loin les plus nombreuses en quantité. Par extension, on désigne de ce nom tous les vases, décorés ou non, signés ou non, de couleur rouge. L'usage de moules de formes standardisées combiné à l'usage d'un tour permettait une fabrication rapide de très nombreux exemplaires. Cette rapidité de mise en œuvre a sans doute largement contribué à la mise en place d'un mode de production quasi-industriel inéluctable. La plupart des pièces sont également affublées d'une estampille ou timbre au nom des potiers ou des officines permettant sur la base d'autres critères typologiques ou encore fonctionnels, de mieux appréhender les différentes questions relatives à l'économie romaine : modes de production, circuits et liens commerciaux et pratiques commerciales de tous ordre. Ce produit standardisé, estampillé et largement distribué dans tout l'empire romain, constitue également pour les archéologues un marqueur chronologique important. La sigillée a ainsi permis de dater de nombreux sites ou événements comme par exemple, à quatre ans près (+79 / +82), le naufrage au large de la Catalogne d'un bateau de commerce parti de Narbonne (**Nieto X** et **Puig A. M**., **2001**).

I.A.3) Technique de fabrication et caractéristiques céramologiques principales :

A ce jour, il n'existe pas de textes renseignant sur les techniques de fabrication ou le contexte entourant la production de sigillée, cependant les différentes données archéologiques recueillies permettent d'en établir les grandes lignes. L'expérience des potiers actuels est également d'une aide précieuse, même si la différence du contexte doit être prise en considération. Ce procédé de fabrication dénote toutefois un degré de technicité avancé, réservé à quelques ateliers spécialisés. En effet, si la céramique commune a été fabriquée un peu partout, la production de Sigillée se limite à quelques ateliers, une cinquantaine au total pour le monde romain (en excluant les productions tardives, dites Sigillée claire).

I.A.3.a) Ressources naturelles nécessaires à l'implantation des ateliers de sigillées :

Le site de production ou atelier devait être situé près de gisements d'argile particuliers, d'une source d'eau, mais aussi de forêts pour le bois de chauffage nécessaire à la cuisson. Par exemple à la Graufesenque, le bois (Pin sylvestre) était amené en général par flottage jusqu'à l'atelier toujours à proximité immédiate des fours, les zones d'abattage étant astucieusement situées en amont du site. Sa proximité avec un axe commercial était aussi nécessaire afin de pouvoir diffuser ces productions sur de longues distances, permettant ainsi une exploitation rentable (**Schaad, D.**, **2007**).

I.A.3.b) Confection des corps de vase :

L'usage d'un moule en argile combiné à celui d'un tour permettait la fabrication rapide de nombreux exemplaires quasiment identiques. Les moules en argile retrouvés présentent des parois épaisses et la forme de la pièce était imprimée sur la face interne. Ils étaient probablement cuits aux alentours de 800-900°C, pour rester poreux et ainsi faciliter le démoulage. Le moule était ensuite centré sur le tour. A l'intérieur on appliquait une galette d'argile que l'on plaquait sur la paroi. Après séchage le pied ou la lèvre étaient rajoutés et les finitions effectuées (tournassage, nettoyage, lissage). À l'intérieur du moule, des motifs en creux étaient appliqués à l'aide de poinçons généralement en argile ou parfois en os. Ils apparaissaient donc en relief sur le vase.

Pour obtenir des reliefs plus forts, des motifs, préfabriqués en remplissant d'argile des poinçons creux, pouvaient également être collés à l'aide d'une barbotine (argile très fluide) sur un vase lisse monté au tour. L'usage de gouges, roulettes et molettes, surtout utilisées à l'époque tardive, permettait des incisions et des décors d'apparence végétale. Les décors étaient généralement appliqués sur des récipients de présentation pour mets et boissons, plat, coupe, coupelle, gourde et lagène (grande bouteille à une anse). Ils représentent des personnages mythologiques (divinités du panthéon gréco-romain), des scènes de chasse ou de cirque (combat de gladiateurs), des animaux exotiques ou familiers ou encore des végétaux. On trouve également des marques ou signatures sur les poinçons servant à décorer les moules, sur les moules et sur les vases après moulage (toujours sur la face interne de la base, exposition centrale ou radiale). Les signatures sont toujours insérées dans des cartouches qui peuvent arborer différentes formes comme par exemple celle d'un pied (*planta pedis*). Certaines signatures ne portent pas d'épigraphie, mais se composent de motifs géométriques, ou figuratifs : on parle alors d'anépigraphe. Le sens de cette signature est discuté : label, garantie d'origine ou distinction du (tourneur, potier ou officine) liée à l'organisation interne de l'atelier (reconnaissance en cas de cuisson collective). Sur la sigillée Arétine, le terme *fecit* (l'a fait) est fréquent. Sur la sigillée gauloise, on trouve plus souvent *officina* (souvent abrégé : of.). Il y a en général distinction entre le décorateur qui fabrique le moule et le potier qui fabrique en série les objets. Les moules ont pu faire l'objet d'un commerce, prouvé par l'analyse des argiles ayant servi à les produire.

I.A.3.c) Engobage :

Une fois séchées, tournassées et polies, les pièces étaient ensuite trempées dans une préparation argileuse finement décantée et riche en fer, avant d'être cuites. D'après les empreintes laissées par certains potiers antiques non soigneux, le trempage se faisait en tenant le vase par le pied par trois ou quatre doigts. Ce vernis à composition et viscosité bien précise est une des caractéristiques majeures de la Sigillée. Pour faciliter cette opération et séparer les

différentes particules entre elles, un défloculant pouvait être utilisé (cendres, silicate de soude, eau de pluie, vinaigre, urine ou tannins). D'après **J. Girel** (**1996**), le silicate de soude, qui est actuellement le défloculant le plus couramment utilisé, n'est pas adapté aux engobes de sigillée, car son emploi excessif peut aboutir à un vernis alcalin peu adhérent à la pâte et fragile dans le temps. Cependant, tous les artisans potiers ne s'accordent pas sur ce point et chacun a un avis bien particulier qui dépend de sa propre expérience.

Les plus beaux vernis s'obtiennent sur des pâtes claires de type calcaire, qui permettent de mieux faire ressortir la couleur rouge de l'engobe.

I.A.3.d) Cuisson :

La fouille de certains fours, les rebuts de cuisson (colonnes de vases empilés appelées « moutons »), les décomptes d'enfournement souvent gravés sous forme de graffitis sur certaines pièces, et l'expérimentation sont autant d'éléments qui permettent de reconstituer les conditions de cuisson. La couleur rouge et la brillance de la sigillée sont le résultat de conditions particulières. La préparation argileuse doit être fine et riche en fer, mais la cuisson joue également un rôle déterminant : en effet, pour devenir rouges, ces vernis exigent une cuisson en environnement oxydant (riche en oxygène), donc exempt de fumées et gaz de combustion. Les fours devaient donc permettre d'isoler les pièces à cuire des flammes. Des cassettes jointées recouvrant les pièces pouvaient être utilisées. La fouille des ateliers de la Graufesenque a mis en évidence l'utilisation de tubulures pour canaliser les flammes et les gaz de combustion (**Vernhet A.**, **1981**). Le résultat obtenu est une installation fonctionnant par rayonnement thermique proche des fours électriques actuels. A l'intérieur du four, les vases étaient empilés et séparés les uns des autres par des cales (séparateurs). La cuisson devait durer plusieurs jours et apparemment au vu des bordereaux d'enfournement retrouvés à La Graufesenque (décomptes gravés sur assiettes), elle était commune à plusieurs potiers qui réunissaient leurs productions préalablement inventoriées. Les accidents de cuisson étaient apparemment nombreux, les vases trop cuits se déformant en se collant les uns aux autres (moutons). À la Graufesenque, lors d'une fournée ratée par excès de chaleur et datée de +35 à +40, six mille exemplaires ont été jetés dans une fosse.

La cuisson comporte généralement quatre étapes dont une première montée lente en température (petit feu) jusqu'à environ 500°C selon l'argile. S'en suivent, une montée plus rapide (grand feu) jusqu'à la température de cuisson finale, un palier qui pouvait durer plus ou moins longtemps à cette température, puis le refroidissement des pièces.

I.A.3.e) Caractéristiques céramologiques principales :

Pour beaucoup, la sigillée se définit principalement par ses décors en relief très typiques, ainsi que par sa belle couleur rouge. Pourtant, et nous insisterons bien par la suite sur ce point déjà largement développé par **M. Picon** (**2002**), une des caractéristiques principales des productions de sigillées de grande diffusion n'en demeure pas moins la qualité de l'engobe qui les recouvre et qui les différencie justement des imitations de sigillées italiennes façonnées en Gaule, encore appelées pré- ou proto-sigillées[1]. Elle se caractérise par un engobe bien vitrifié (ou lustré) et d'une belle couleur rouge uniforme, qui confère à la sigillée ses remarquables propriétés optiques et mécaniques. Techniquement, passer de la

[1] Il est actuellement difficile de classer ces productions, et différents termes sont utilisés par les archéologues en fonction de la caractéristique qu'ils cherchent à mettre en avant : relation avec les sigillées italiennes (imitations), situation chronologique (présigillées), phase de développement (proto-sigillées) ou caractéristiques techniques (sigillées à engobe non grésé).

céramique à vernis noir à la sigillée ne présente qu'une seule contrainte vraiment importante : la méthode de cuisson. Or c'est une contrainte qui n'est pas des moindres, car elle est en partie directement liée au mode de production quasi-industriel de cette poterie. En effet, la seule manière d'obtenir de façon constante un vernis vitrifié d'un rouge homogène et d'une telle qualité, c'est d'adopter un mode de cuisson différent, en atmosphère complètement oxydante tout en atteignant des températures nettement plus élevées que celles estimées pour les productions grecques et italiques à vernis noir. Ce mode de cuisson est en effet la caractéristique majeure et permanente des sigillées grésées de grande diffusion en opposition aux imitations de sigillées (pré- ou proto-sigillées) et sigillées tardives cuites à flammes directes et de moindre diffusion. D'un point de vue purement technique, ce type de fours ne constitue qu'une évolution, tubulures et cassettes étant déjà connues et parfois utilisées pour protéger certaines pièces particulièrement délicates des coups de feu. Mais pour différentes raisons purement théoriques, confirmées lors de cuissons expérimentales réalisées par les potiers De Casas et Fernandes, il apparaît que le rendement thermique de ce type de four serait beaucoup plus faible que celui d'un four à flammes nues, allant jusqu'à mettre en évidence une consommation de combustible au moins deux fois plus importante (**Picon M.**, **2002**). Si l'on ajoute à cela les normes strictes qui devaient être imposées tout au long de sa fabrication, cette céramique présentait de façon indéniable un coût de production plus important que la plupart du vaisselier céramique antique cuit à flammes directes. Elle ne devait pourtant pas être trop onéreuse à l'achat, d'où l'intérêt, voire la nécessité même, de mettre rapidement en place une production de masse à grande échelle, probablement le seul moyen d'en assurer la rentabilité.

I.A.4) Origine de la technique :

On situe l'apparition de la technique sigillée au sens strict du terme, en Italie centrale dans la deuxième moitié du premier siècle avant notre ère. Les ateliers d'Arezzo (Arretium) situés en pays étrusque (Toscane orientale), seraient les premiers à avoir adopté la technique et de loin les plus productifs avec près de 400 noms de potiers connus, alors qu'on en recense seulement 75 à Pouzzoles (Campanie) (**Pucci G.**, **1985** et **Ettlinger E.**, **1990**). La recherche d'une teinte pourpre chère aux romains ainsi qu'un revêtement étanche d'une certaine qualité, ont certainement stimulé son apparition, cependant il n'est pas toujours aisé d'en définir précisément les origines. En effet, la technique sigillée fait appel à différents procédés déjà connus des potiers grecs ou orientaux. Dés le IIIème siècle avant Jésus-Christ, la technique des décors en relief moulé se développe en Grèce (Samos, Délos, Mégare) en Asie mineure (Pergame) ou encore en Syrie (Antioche), imitant la vaisselle métallique ornée en relief. Les bols de type « mégarien » (grecque) ou à reliefs égéens ou levantins en sont les exemples les plus remarquables (**Gardin J.-C.**, **1976**).

Musée de Millau

Plusieurs millénaires avant notre ère, les recherches se sont orientées vers la découverte d'enduits destinés à assurer l'étanchéité des récipients mais aussi à les orner, afin de passer de l'objet strictement utilitaire à l'objet décoratif. Il ne s'agit parfois que d'un traitement de surface de la pâte (polissage, lustrage) entraînant un aspect plus ou moins brillant et pouvant être confondu avec un engobe. Mais très vite, l'emploi d'un véritable engobe réalisé à partir d'une préparation argileuse finement décantée, va se généraliser : on retrouve un large panel de poteries engobées (de différentes couleurs), chez les civilisations grecques, orientales puis méditerranéennes. Le centre d'Arezzo a en effet hérité d'une longue tradition de céramiques à engobe noir, probablement inspirées des productions grecques, mais également des céramiques étrusques.

L'ancêtre le plus lointain peut être recherché dans le bucchero nero (bol, canthares), céramique caractéristique de la civilisation étrusque, mais que l'on retrouve également en Campanie, principalement aux VIIème et VIème siècles avant notre ère (**Py M., 1993**). C'est une céramique tournée et moulée, à pâte rose ou beige souvent ornée de reliefs ou estampée et recouverte d'un engobe noir brillant. D'excellents ateliers de poteries à engobe noir étaient établis en Calabre et en Sicile, mais les plus célèbres furent indéniablement les campaniennes, dont les formes et la place dans le mobilier domestique, évoquent ce que sera plus tard la sigillée. La campanienne A (campana A) et la campanienne B (campana B), modèles abondamment imités, ont en effet, toutes deux conquis d'amples marchés ; la mise en place d'un mode de production « esclavagiste » est certainement responsable pour une large part, de leur importante diffusion et donc d'une certaine uniformisation méditerranéenne. Ce type de processus, transfert de productions et créations de succursales n'était pas inconnu et concernait déjà les productions de céramiques caléniennes à reliefs, techniquement innovantes puisqu'à pâte calcaire.

Parallèlement aux productions étrusco-campaniennes, dès le IIème siècle avant J.-C., la céramique à engobe rouge plus ou moins grésé (Eastern Sigillata), va apparaître et se généraliser dans tout le Proche-Orient hellénistique. Différentes catégories ont pu être établies : on distingue particulièrement la sigillée orientale A produite vraisemblablement à Rossos (près d'Antioche), la sigillée dite «pergaménienne» (provenant de Pergame ou sa région) beaucoup moins homogène sur le plan typologique et technique, et la sigillée appelée samienne ancienne, peu connue et peut-être produite à Tralles (**Peignard-Giros A. et Meyza H., 2009**). Certains auteurs font déjà référence dès le VIIIème siècle avant notre ère à un type de céramique dite à engobe rouge, vraisemblablement importée de Chypre ou de la zone Egéenne et mise à jour notamment sur les côtes syriennes, en Palestine et en Cicilie (**Braemer F., 1986**). Cependant, en l'absence d'informations plus précises concernant la technique utilisée ou encore la qualité de ce type d'engobe, il est difficile d'établir un lien quelconque entre ces productions éparses de l'âge du fer et la céramique tardo-hellénistique à engobe rouge.

I.A.5) Contexte d'apparition et diffusion de la technique de l'Italie au sud de la Gaule :

I.A.5.a) Sigillées Italiques :

Après des siècles de prédominance de la céramique à vernis noir, un engouement certain pour les couvertes rouges va s'imposer progressivement. La céramique campanienne B, produite dans les ateliers d'Arezzo (Arretium), va d'abord donner naissance à la «céramique arétine à vernis noir» considérée comme une de ces variantes, pour ensuite évoluer vers la sigillée, qui profitera des circuits commerciaux de ces prédécesseurs. Ce

nouveau produit, s'inscrit pleinement dans un mode de production de tradition étrusco-campanienne et on retrouve le même phénomène de prolifération géographique que pour la campanienne B, mais à une échelle beaucoup plus ample, plus seulement réduite à l'Italie centrale. Un changement radical de goût est cependant tout à fait palpable ainsi qu'une certaine influence hellénistique (vernis rouge, vases à reliefs, motifs décoratifs de tradition hellénistique et notamment néo-attique) (**Morel J. P**., **2008**).

Les ateliers d'Arezzo (**Figure I.A.1**), qui sont les précurseurs de la technique et de loin les plus productifs (**Pucci G.**, **1985** et **Ettlinger E.**, **1990**), commencent à produire de la sigillée dans la deuxième moitié du premier siècle avant notre ère. De -50 à -30, sont d'abord produites des formes lisses, puis les premières sigillées décorées apparaissent. D'après **M. Labrousse** (**1954**), les importateurs et les initiateurs de cette nouvelle technique sont des hommes d'affaires et des artisans venus de l'orient hellénistique. La production et les ateliers étaient vraisemblablement contrôlés de manière fort lucrative par les grands propriétaires fonciers, membres de la classe sénatoriale (**Nicolet C.**, **1977**). Mais beaucoup de doutes subsistent encore quant au statut réel des potiers et de leurs propriétaires. Ces ateliers qui se concentrent en milieu urbain, mobilisent une main-d'œuvre qualifiée importante : 2600 signatures de potiers environ ont pu être recensées (**Wiseman T.P.**, **1963**). Rapidement des succursales apparaissent près des bassins de clientèle à Pouzzoles, Modène et Pise (**Figure I.A.1)**.

Cette production, qui atteste d'un dynamisme économique remarquable, se situe dans la continuité des précédentes céramiques italiennes, mais une fois mise en place, la production de sigillée supplante très rapidement la céramique campanienne du point de vue de son succès et de sa diffusion. L'époque d'Auguste entre -30 et +15, constitue l'apogée de la production. Des quantités énormes sont produites et diffusées sur une échelle très vaste, notamment vers le Nord dans les provinces germaniques (en bordure du Rhin) et gauloises où sont implantés des camps ou stations militaires (Xanten, Neuss, Mayence, Haltern et Oberaden). En effet, la sigillée italique est parvenue très tôt dans les ports méditerranéens du Languedoc (Narbonne) et de Catalogne (Ampurias), qui ont joué un rôle majeur dans sa diffusion. Par Narbonne, elle a ainsi pu pénétrer sur la voie d'Aquitaine, vers les agglomérations de l'Ouest. D'après **M. Passelac** (**1993b**), « cette diffusion ne touchera l'ensemble des campagnes qu'à la période classique, et faiblira assez rapidement, comme en témoigne la rareté des marques *in planta pedis*. Mais il précise que le volume d'analyses dont on dispose pour ces régions n'est pas suffisant pour mesurer la part de marché que se taillent les différents Ateliers (Arezzo, Pise). La plupart de la production est lisse et seule une série de formes relativement limitée, porte un décor en relief réalisé par moulage. Les gaulois semblent avoir manifesté moins de prédilection pour la céramique ornée d'Arezzo que pour la vaisselle unie de même provenance. On ne l'a retrouvé en Gaule qu'à l'état sporadique et, d'après **M. Labrousse** (**1954**), elle est, pour les stations qu'elle concerne, le témoignage d'une romanisation précoce déjà avancée pour l'époque.

Dès 15 avant notre ère, face au succès commercial de ces produits, un ou plusieurs ateliers d'Arezzo vont ouvrir des succursales hors d'Italie, notamment pour se rapprocher des camps militaires du Rhin installés au nord de l'empire. L'organisation augustéenne des provinces et en particulier l'aménagement d'un réseau de voirie important en Gaule et le renforcement d'axes commerciaux stratégiques, vont sans doute grandement favoriser cette délocalisation. Les ateliers de Lyon installés dans le quartier de La Muette en sont un parfais exemple. On y a en effet retrouvé des matrices fabriquées à Arezzo et notamment du potier « Atticus » que l'on retrouve également à Pise et à Ostie (**Desbat A., Picon M. et Djellid A.**, **2001**). Ces productions lyonnaises qui résultent vraisemblablement d'un transfert d'esclaves

(potiers) depuis l'Italie, illustre bien le mécanisme initial de déplacement de la production de l'Italie vers la Gaule.

I.A.5.b) Sigillées Sud-Gauloises:

Mais ces ateliers italiens vont rapidement décliner au profit de grands centres de production qui s'implantent dans le sud de la Gaule, en développant leur propre répertoire de formes et de décorations. Leur répartition s'organise autour de deux centres majeurs, La Graufesenque et Montans (**Figure I.A.1)**, qui par leur production massive et leur large diffusion vont rapidement supplanter le marché italien, en fournissant avec Banassac (seulement actif au 2ème siècle après J.C.), les neuf dixièmes d'un marché couvrant l'ensemble des provinces de l'Empire (**Passelac M.** et **Vernhet A.**, **1993c**).

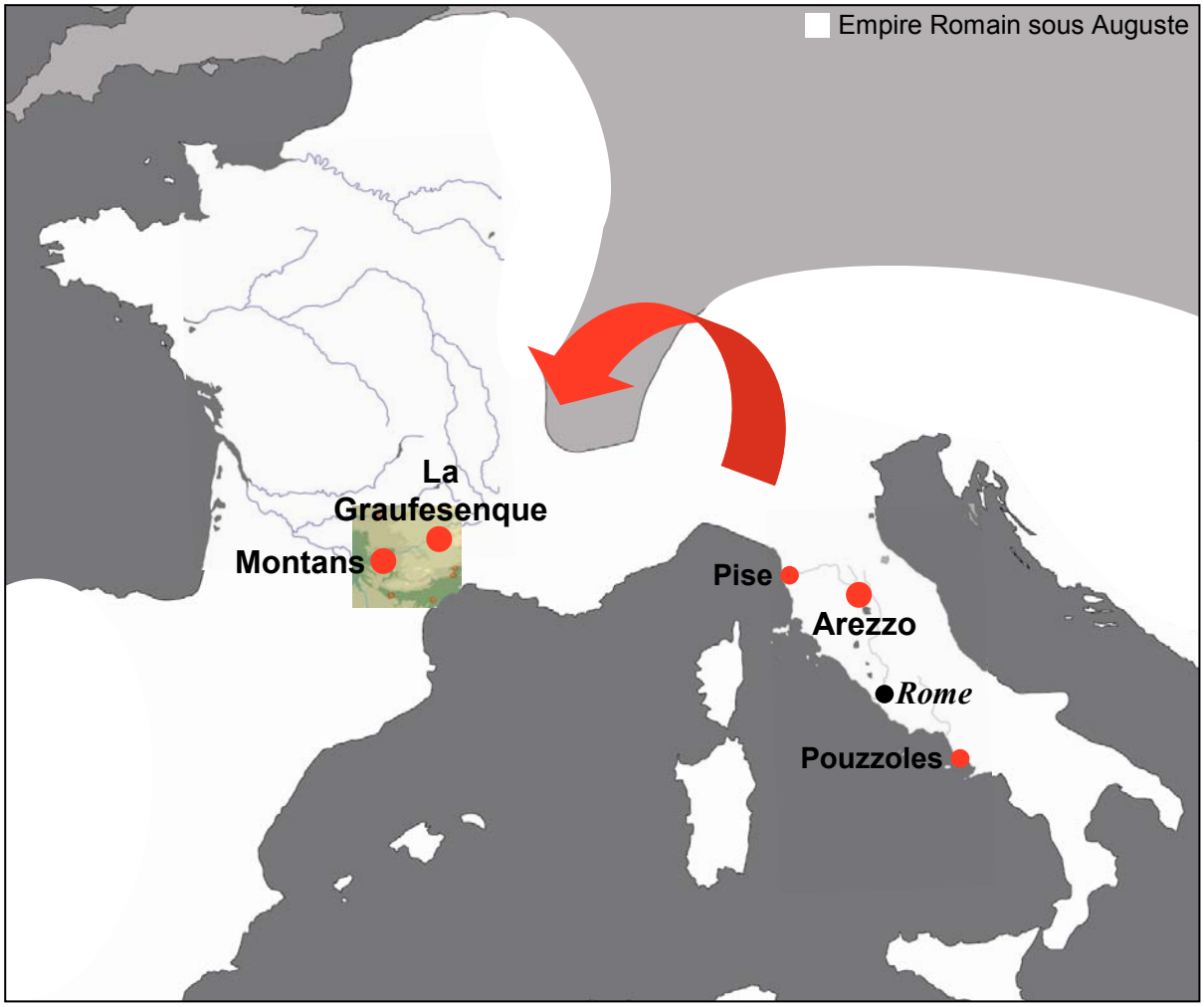


Figure I.A.1 : Carte de l'empire Romain sous Auguste et localisation des principaux ateliers Italiques et Sud-Gaulois (Diffusion de la technique).

Il est établi que ce sont bien des potiers italiens qui sont à l'origine de la diffusion de cette technique en Gaule. Toutefois, les productions de sigillées sud-gauloises ne démarreront pas avec l'arrivée de ces premiers Italiens (Bram) mais seulement sous le règne de Tibère, quelques dizaines d'années plus tard (+10 / +20). Les conditions qui entourent cette diffusion ne sont pas évidentes à cerner et il est difficile de déterminer à quel point les différences de contexte politique (république/empire, -26) et donc économique doivent être prises en compte.

La diffusion de ce procédé de l'Italie au sud de La Gaule constitue le cœur de nos recherches et c'est sur ce point précis que nous tenterons, à travers l'étude microstructurale des vernis, d'apporter des éléments de réponses.

• La Graufesenque est le centre de production le plus important du premier siècle et le mieux étudié (**Vernhet A. et Génin M.**, **2002** et **Genin M.**, **2007**). Il se situe en Aveyron sur la rive gauche du Tarn et de son affluent la Dourbie, près de la ville actuelle de Millau placée sur le territoire de l'ancienne agglomération gallo-romaine de Condatomagus (le marché du confluent) (**Figure I.A.2)**. Dès le IIème siècle avant notre ère, se développe un artisanat diversifié, dont la céramique tient une place importante. Cette agglomération gauloise devient très tôt une « ville marché », du fait de sa situation privilégiée entre pays Arverne et plaine côtière des Volques (Languedoc). La romanisation précoce de la Narbonnaise, dès cette époque, va également influencer l'économie de cette cité et la découverte sur le site de nombreuses céramiques à engobe noir de style campanien témoigne des relations commerciales étroites qui existent avec ces populations. L'organisation et l'administration des provinces gauloises, instaurées par Auguste à la fin du premier siècle avant J.-C., constituent un facteur d'intégration favorable. Dès lors l'influence romaine va se répandre peu à peu en Gaule. À partir des années -20, les ateliers vont d'abord produire une céramique reproduisant assez fidèlement les formes des sigillées arétines, mais recouverte d'un engobe de moindre qualité, le plus souvent noir ou brun, suivant les aléas de la cuisson à flammes directes. Cette production de « présigillées », ne connaitra qu'une diffusion locale très restreinte.

Ce n'est qu'à partir des années +10 / +20 que se met en place la production de sigillée. Jamais la perfection de son engobe ne sera égalée. Sa diffusion fut en effet exceptionnellement étendue et durant un peu plus d'un siècle, ces sigillées vont être exportées dans une grande partie de l'Empire Romain, mais également en Germanie libre ainsi qu'en Grèce, en Syrie, en Égypte ou encore sur les côtes de la mer Noire. Des aménagements adaptés permettaient cette production considérable. Lors des fouilles des années 1980 menées par Alain Vernhet, une structure importante a été identifiée comme étant un four qui aurait été en service entre +80 et +120. Il mesurait 7 m de côté avec un laboratoire dont le volume estimé entre 50 et 100 m^3 permettrait d'enfourner simultanément de 10 000 à 40 000 vases en une seule cuisson (**Vernhet A.**, **1981**). Par sa taille et la restitution proposée, ce grand four s'est vite imposé comme le modèle du four à sigillées. Cependant cette interprétation fait aujourd'hui l'objet de controverses : les recherches récentes menées par D. Schaad l'ont conduit à une interprétation différente des vestiges. Selon lui, la grande pièce carrée (d'environ 7 m de côté) serait postérieure au petit four circulaire situé à l'intérieur qui, lui, aurait pu servir à cuire aussi bien des tuiles que des poteries (**Schaad, D.**, **2007**). Suite à cette réinterprétation des données par D. Schaad, **M. Picon** et **A. Vernhet** (**2008**), ont jugé bon de reprendre le débat et d'effectuer quelques mises au point sur les différents éléments de réponse dont nous disposons actuellement, complétées par des données d'analyses chimiques réalisées sur les coulures et les vitrifications présentes sur la paroi du grand four. Cet article, publié dans les actes du congrès de L'Escala-Empúries de la SFECAG, tend à appuyer l'hypothèse d'un four à sigillée de capacité volumique aussi importante que les bordereaux d'enfournement retrouvés le laissent présager.

L'étude de graffitis de comptabilité retrouvés sur certaines assiettes ont permis de mieux cerner l'organisation de cette production. En effet, ces comptes de potier donnent des listes correspondant aux fournées avec le nom des potiers, les types de vases et leur nombre, dans une langue mélangeant le gaulois et le latin. L'un de ces comptes totalise 25 385 vases et un autre 33 845, ce qui correspondrait à la contenance d'un four de cinq mètres de diamètre, cohérent avec l'attribution, par Alain Vernhet, du grand four retrouvé, à un four à sigillée.

D'après **M. Passelac** et **A. Vernhet** (**1993**), la sigillée sud-gauloise est l'héritière de la sigillée italique du moins dans ses formes et ses thèmes ornementaux. Ainsi, après une première phase de production, où les formes lisses reproduisent très fidèlement les modèles italiens, de nouvelles formes tribales sont créées. Ce n'est qu'à l'époque flavienne que de nouveaux services composés d'un bol, un plat creux, une coupelle à pied haut et un bol à fond plat, apparaissent. La céramique décorée connaît une évolution plus rapide avec une courte phase d'imitation (**Hoffmann B.** et **Vernhet A.**, **1992**). En fonction du style et de l'organisation des décors, six grandes périodes de production ont pu être distinguées (**Vernhet A.**, **1979**) : une période d'essais de +10 à +20, une période primitive de +20 à +40, une période de splendeur de +40 à +60, une période de transition de +60 à +80, une période de décadence de +80 à +120 et enfin une période tardive de +120 à +150. Cette chronologie a toutefois été contestée par M. Genin, surtout pour la dernière période qu'elle prolonge jusqu'à la fin du IIème siècle de notre ère. Les années +40 / +60 représentent effectivement une période de qualité maximale, mais, au-delà de cette période, les cadences et la production s'accélérèrent au détriment même de la qualité. Cette dégradation est d'ailleurs perceptible à plusieurs stades de la chaîne opératoire (séchage, démoulage…). Les décors vont devenir plus grossiers et dès le deuxième siècle, ces ateliers déclinent (sigillées tardives), au profit de nouveaux centres, notamment celui de Banassac (situé à proximité), Lezoux dans le centre de la Gaule, ou encore les ateliers d'Argonne (nord-est de la Gaule) dont la production se prolongera jusqu'au 4ème siècle. Par la suite, la production de terres sigillées disparaîtra avec l'empire romain.

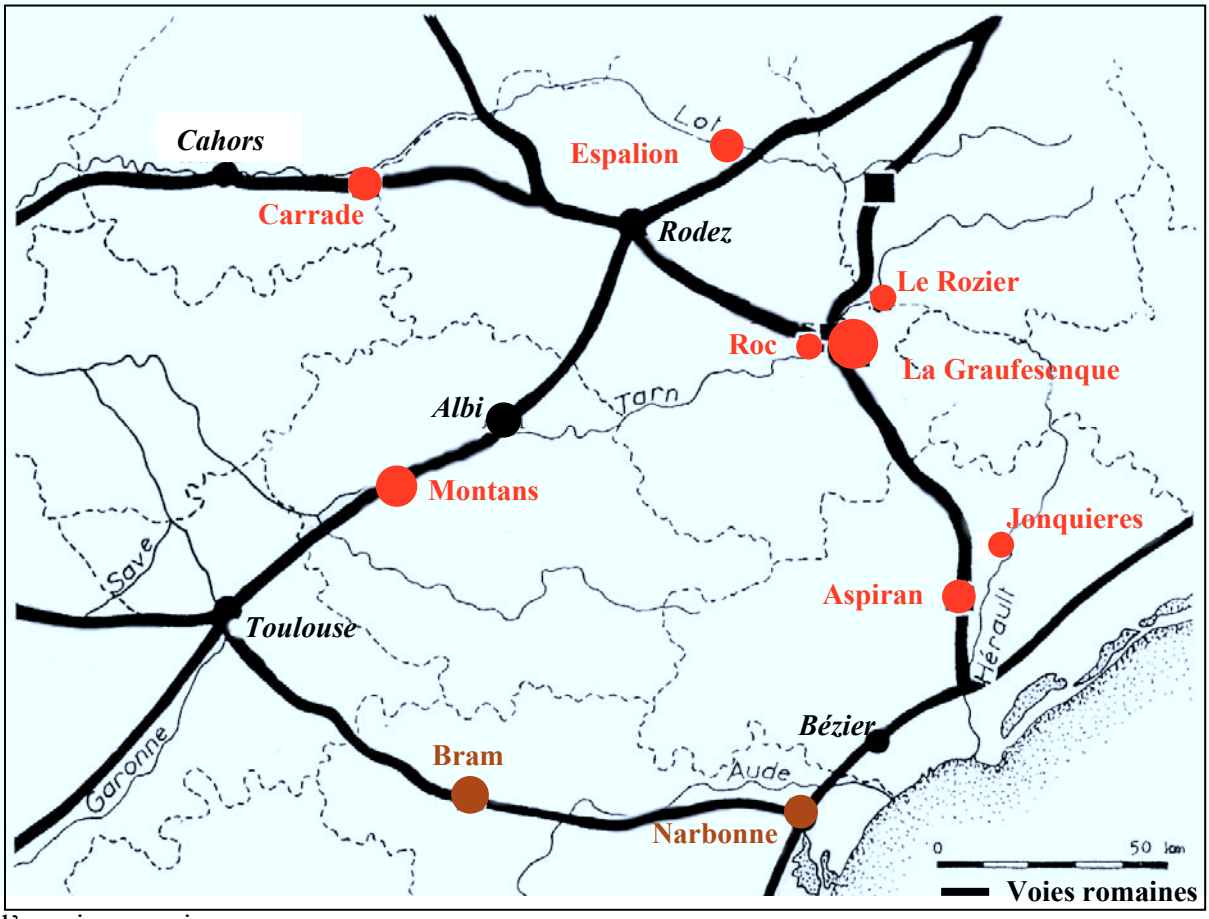


Figure I.A.2 : Carte des ateliers de sigillées (en rouge) et d'imitations de sigillées (Proto-sigillées) Sud-Gaulois et des principales voies romaines.

D'autres ateliers de sigillées apparaissent dans la mouvance de La Graufesenque, en pleine période dite de splendeur (de +40 à +60), sans doute pour faire face à une forte demande du marché : les ateliers du Rozier (48), d'Espalion (12), ou encore de Carrade (Commune de *Carjac*, 12) (**Figure I.A.2**). Les travaux de Jean-Louis Tilhard sur les productions du Lot (**Tilhard J.-L.**, **2009**) ont en effet permis de mettre en évidence l'existence d'un atelier à proximité d'Espalion, sans connaître l'emplacement précis des installations de productions. Cet atelier aurait fabriqué de la sigillée durant la période de grande production (période de splendeur) des officines de La Graufesenque. L'étude de ces installations et de leurs productions ont permis aux différents archéologues de les rattacher au centre de La Graufesenque, en tant qu'ateliers satellites. Les raisons qui ont motivé ces implantations ainsi que le rôle de ces ateliers satellites sont, là encore, difficiles à cerner : un rapprochement vers certains axes commerciaux ou la possibilité pour certains potiers d'exprimer leur créativité tout en profitant du circuit de diffusion de La Graufesenque. On constate en effet pour ces ateliers des particularités stylistiques qui leur sont propres. La part prise par des ateliers comme le Rozier est très faible et ne dépasse guère, pour l'essentiel, le cadre d'une région limitée. L'atelier d'Espalion a eu en revanche une diffusion un peu plus importante : des décors attribuables à cet atelier ont en effet été signalés en Aveyron (Savignac, Rodez), dans le sud-ouest (Brive, Périgueux, Saintes), mais également dans quelques points plus éloignés (Grande-Bretagne, Pays-Bas). La diffusion des productions de Carrade présente des similitudes avec celle d'Espalion. Ces deux ateliers sont d'ailleurs relativement proches par bien des aspects : dans le cadre de la recherche sur les sigillées d'Espalion (**Tilhard J.-L., 2009**), quelques tessons portant des oves et décors attribuables à l'atelier de Carrade/Cajarc ont été analysés et se sont avérés appartenir au groupe espalionnais. On sait aussi que des vases du groupe A d'Espalion ont été trouvés à Carrade et que des estampilles considérées comme de Carrade sont en fait d'Espalion.

- Au début de notre ère, alors que le sud-est de la Gaule et la Catalogne sont massivement irrigués par le centre de La Graufesenque et par le Rozier dans une très faible mesure, le sud ouest de la Gaule et le littoral atlantique sont surtout approvisionnés par les ateliers de sigillée de Montans (**Martin Th.**, **1996**). Ce village du nord du département du Tarn est situé à 5 km au sud de Gaillac, sur la rive gauche du Tarn. Actuellement seule une petite partie du site à été mise à jour, cependant l'agglomération gallo-romaine devait couvrir une quarantaine d'hectares dans son ensemble, dont la moitié réservée aux officines de potiers. Certains vestiges témoignent d'une occupation du site dès le VIIIème siècle avant J.-C, mais ce n'est que trois siècles plus tard que l'on décèle une organisation du site plus ordonnée. La découverte de tessons de céramique attique ainsi que de fragments d'amphore massaliète, témoignent des échanges commerciaux existant dès cette époque avec les populations méditerranéennes. Dès le IIème siècle avant J.-C., la prospérité de l'oppidum montanais s'intensifie et on assiste au développement d'un artisanat céramique, hérité probablement de traditions indigènes. Comme à La Graufesenque, une production de présigillées se met en place vers les années 10 avant notre ère. D'après Thierry Martin, l'arrivée d'une première vague de potiers italiens en serait à l'origine.

La production de sigillées à engobe rouge grésé, ne se met en place qu'une vingtaine d'année plus tard, dans les années +10 / +20. Parmi les ateliers de la Gaule romaine, Montans est celui qui a le plus largement profité du commerce maritime organisé le long de l'arc atlantique au cours des deux premiers siècles de notre ère. Les productions de cette grande manufacture, après avoir suivi le Tarn et la Garonne, étaient ensuite exportées par voie maritime à partir du port de Bordeaux. Une partie était acheminée vers le Nord le long du littoral atlantique, en direction de l'estuaire ligérien de l'Armorique et de la Bretagne romaine.

Le reste de la production était exportée vers le Sud en direction des côtes cantabriques et asturiennes, où elles concurrençaient très souvent les sigillées de la Graufesenque arrivées jusque-là par la voie de l'Ebre. Á la fin du règne de Néron, les sigillées montanaises cesseront rapidement d'être acheminées sur les marchés du Nord-Ouest de la péninsule Ibérique, du fait de la concurrence imposée alors par les productions hispaniques (**Martin Th., 2003**). Cet atelier avait vraisemblablement une organisation plus artisanale qu'à la Graufesenque, mais il a en revanche exporté ses productions sur près de deux siècles, d'environ +15 à +140 (**Figure I.A.3**). Les productions du deuxième siècle sont toutefois de qualité moindre (**Martin Th., 1996**).

• L'atelier d'Aspiran qui produisait déjà différents types de céramique à pâte claire, et celui de Jonquières (34), tous deux situés en Narbonnaise, zone très tôt romanisée, sont vraisemblablement les premiers à avoir produit de la sigillée de qualité dès les années +10 de notre ère. Cependant, dès le démarrage du centre de La Graufesenque, ces productions vont très rapidement s'endiguer. Près d'une vingtaine de formes lisses ou décorées ont pu être individualisées. Cette vaisselle était fabriquée par une douzaine d'artisans différents comme l'indiquent les nombreuses estampilles apposées sur leur fond. La moitié d'entres eux portent des noms latins, les autres sont clairement d'origine celtique.

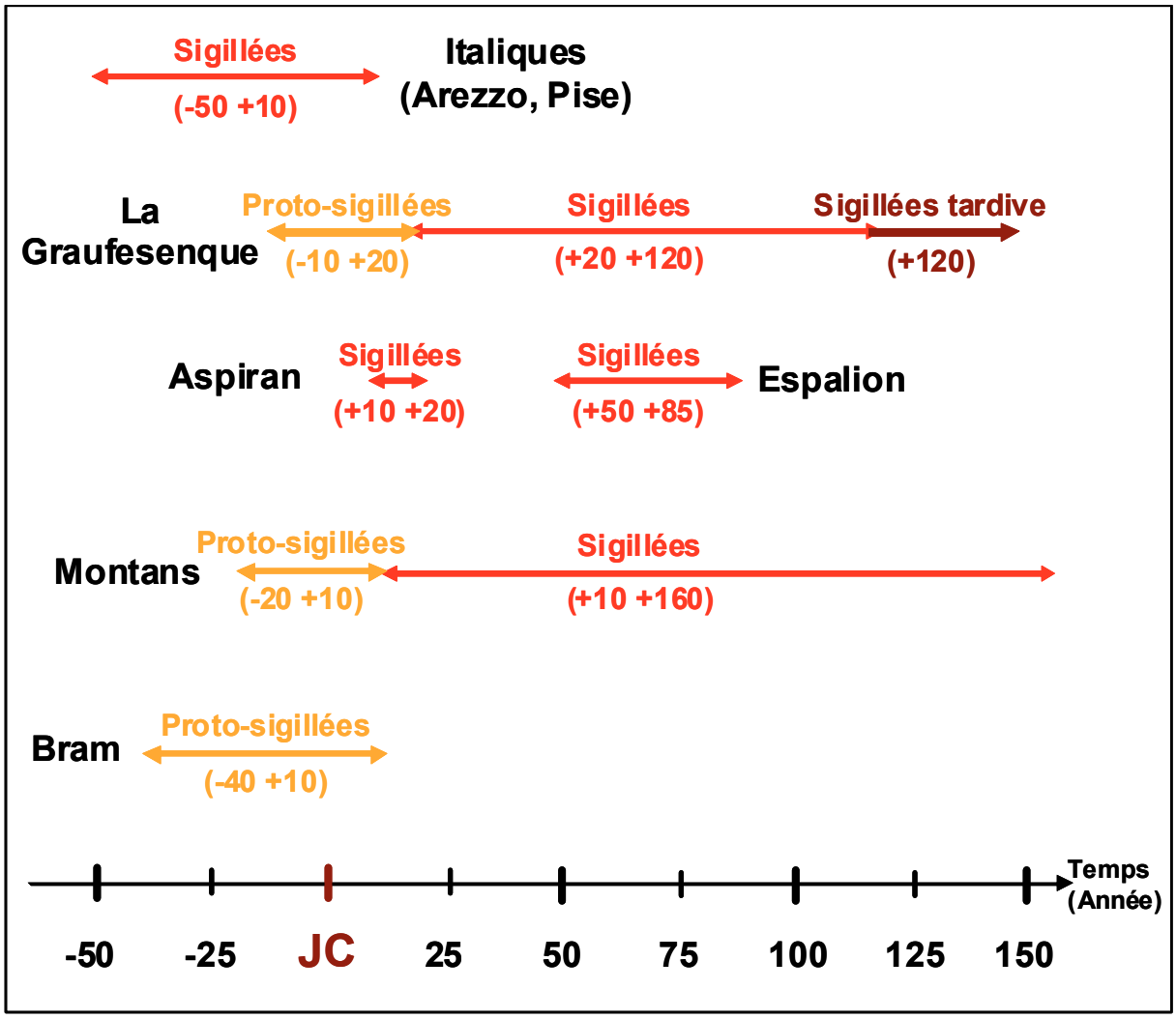


Figure I.A.3 : Périodes de productions des différents ateliers de sigillées Italiques et Sud-Gaulois et des imitations de sigillées (Proto-sigillées).

I.A.5.c) Imitations de Sigillées Sud-Gauloises :

Le relais Italique-Sud-Gauloise est d'autant plus difficile à saisir que les deux grands centres La Graufesenque et Montans ont produit entre les années -20 et +20 des imitations de sigillées (**Figure I.A.3**). Ces imitations (pré- ou proto-sigillées) dérivent dans leur aspect et leurs formes de la sigillée italique, cependant elles diffèrent totalement des sigillées par leur mode de fabrication plus artisanal et surtout leur mode de cuisson plus traditionnel : ces productions étaient en effet cuites à flamme directe comme les campaniennes B ou encore la plupart des céramiques communes. Leur aspect varie beaucoup et l'engobe arbore une couleur qui s'étale du rouge au noir, selon les aléas de la cuisson. La caractéristique des vernis rouges est l'absence quasi générale de grésage, ce qui traduit une cuisson de mode A, selon M. Picon (cuisson réductrice-refroidissement oxydant) (**Picon, M.**, **2002a**). Ces imitations de sigillées apparaissent dans ces ateliers à peu près en même temps que se délocalisent les premières firmes arétines à Lyon. Elles ont cependant une diffusion locale et leur mode de production ne s'apparente en rien au dynamisme économique qui caractérise la sigillée italique et par la suite la sigillée sud-gauloises. Il est difficile de déterminer si elles ne sont que de simples imitations correspondant à une phase d'adaptation aux techniques italiennes, ou à un produit fini mais de moindre qualité, pour faire face à un besoin local. D'après les fouilles, il semblerait qu'Aspiran ainsi que la majorité des ateliers satellites à La Graufesenque aient démarré directement la production de sigillée sans phase initiale.

Ces imitations n'ont pas seulement été produites dans des ateliers de sigillées, à leur phase initiale, mais elles sont apparues en effet bien avant dans le sud de la Gaule, dans des zones de romanisation précoce comme Narbonne ou Bram (Eburomagus), situés dans l'Aude. La mise en évidence de ces productions à diffusion régionale est relativement récente et a donné lieu à des publications préliminaires (**Passelac M., 1986, 1896a** et **Desbat A. 1986a, 1986b**). Ces ateliers n'ont pas la même histoire : Bram, le plus ancien (**Figure I.A.2** et **I.A.3)** a uniquement produit de la proto-sigillée, de -45 jusqu'à l'apparition des productions de sigillées sud-gauloises (+10 / +20), et semble-t-il pour répondre à une demande exclusivement régionale (**Passelac M., 1993a**). Il n'évoluera pas en atelier de vraies sigillées. Des ateliers semblables, à diffusion régionale, ont existé à la même époque dans la vallée du Pô (**Schindler Kaudelka E., Schneider G. et Zabehlicky Scheffenegger S.**, **1997**), dans la vallée du Rhône (**Desbat A. 1986b**) ou encore en Catalogne (**Sanmarti-Greco E.**, **1975**).

D'après **M. Passelac** (**1993a**), ces imitations de sigillées sud-gauloises (Bram, Narbonne), comme leurs analogues de la vallée du Rhône, sont produites à une période où l'approvisionnement en vaisselle de table connaît un important déficit : les importations de campanienne ont cessé et les premières productions arétines sont peu diffusées. Les productions de Bram occupent une place non négligeable sur le marché en milieu rural et urbain, en Languedoc occidental jusqu'à Toulouse. Leurs formes sont à rapprocher du répertoire de l'arétine archaïque et pendant toute l'activité de ces centres de production, on assiste à une longue survivance des types anciens. Ces ateliers ont produit uniquement de la céramique lisse et les seuls décors présents consistent en cercles incisés et guillochés.

I.B) Etat des connaissances archéométriques :

I.B.1) Les pâtes des sigillées : état des connaissances actuelles :

Les études archéométriques concernant les sigillées ont, pendant longtemps, essentiellement porté sur la composition chimique des pâtes, et ce dès les années 60

(**Maurel P.**, **1963**) ou (**Blanc A.**, **1965**). A La Graufesenque, les études archéométriques concernant les pâtes se généralisent effectivement à partir des années 60 avec en particulier les travaux de **M. Picon** (**1973** et **1975**) à Lyon, et de **G. Schneider et B. Hoffmann** (**1976** et **1990**) à Berlin, qui ont fait de la fluorescence X une des techniques de référence en céramologie. Ces études ont notamment permis de confirmer et d'affiner les relations existant entre les ateliers de La Graufesenque et les principaux sites de production italiens. Parmi les premières productions de La Graufesenque figurent en particulier un certain nombre de vases signés Ateius (estampille italique) mais fabriquées localement (**Hoffmann B. et Picon M**., **1993** et **Hoffmann B., 1995**). Plus récemment, la fluorescence X a permis de préciser l'origine des sigillées sud-gauloises de la ville antique de Baetulo (Badalona, Espagne) et de montrer qu'à l'exception d'un échantillon montanais, elles étaient originaires de La Graufesenque, confirmant ainsi la prédominance de cet atelier dans l'approvisionnement de la Catalogne (**Madrid i Fernández *et al.,* 2004**). Les premières caractéristiques chimiques des pâtes des sigillées d'Espalion ont également été établies par M. Picon qui a effectué plusieurs séries d'analyses par fluorescence X au laboratoire de Céramologie de Lyon (**Tilhard J. L., Moser F. et Picon M**, **1985, 1987** et **1991**). Ces travaux ont joué un rôle important dans la mise en évidence d'une production de sigillées à Espalion. Ils ont en effet montré que ces productions définissaient un groupe homogène et chimiquement différent de celles des ateliers connus, et notamment de la Graufesenque dont elles sont contemporaines et stylistiquement très proches. Les résultats obtenus par M. Picon, G. Schneider et B. Hoffmann, sur ces productions témoignent bien de l'utilisation d'une pâte de type calcaire. Pour ces auteurs, les ateliers de sigillées des Causses étant localisés au voisinage immédiat des grandes séries argileuses du Lias moyen (Jurassique), peu de doutes subsistaient quand à la source probable d'argile utilisée pour confectionner le corps des vases. Une première étude géochimique (**Maurel P.**, **1963**), réalisée sur les niveaux en place assez compacts, voire schisteux, du Lias a en effet permis de confirmer la compatibilité chimique de ces niveaux argileux avec les pâtes des sigillées. Les études réalisées depuis ont par la suite démontré que les marnes du Lias moyen et plus précisément celles des niveaux du Domérien sur lesquels étaient bâtis les ateliers, étaient à la fois chimiquement et minéralogiquement compatibles avec les pâtes des sigillées mais également avec les résidus d'argiles crues retrouvés, lors des fouilles, dans des bacs ou dépotoirs (**Sciau Ph. et Vezian A., 2002**).

L'atelier de sigillée de Carrade a aussi fait l'objet d'une poignée d'analyses effectuées au laboratoire de Céramologie de Lyon par M. Picon (**Pauc R.**, **1986**). Ces travaux ont permis d'identifier une série de décors moulés dont on ne connaît aucun nom de décorateur et d'avoir une idée des formes lisses produites avec une courte liste de potiers connus par leurs estampilles. Les analyses chimiques ont révélé que cet atelier avait utilisé des argiles non calcaires pour la confection des corps des vases, et se distinguait ainsi des autres ateliers de sigillée de Gaule méridionale.

La composition minérale des pâtes a également été étudiée dès les premiers travaux d'archéométrie. Les premiers diagrammes de diffraction des rayons X de sigillées de La Graufesenque ont été enregistrés par **A. Blanc** (**1963**). Les principales phases cristallines contenues dans les pâtes (anorthite, quartz et hématite) ont ainsi pu être identifiées, mais aucune conclusion ne fut tirée de ces résultats. Il faudra attendre les années 90 pour se rendre compte qu'il était possible d'en déduire des informations sur la nature de l'argile ayant servi à leur confection et sur les conditions de cuisson (**Sciau *et al.,* 1992**). Si la composition chimique n'est que faiblement affectée, la composition minérale d'une céramique évolue en effet fortement lors de l'étape de cuisson (**Maggetti M.**, **1982**). Les minéraux argileux et les carbonates se décomposent lors de la montée en température, tandis que certaines phases (anorthite, hématite) peuvent apparaître. La présence ou l'absence de phases à base d'oxydes de fer, comme l'hématite, la magnétite, ou l'hercynite, nous renseignent également sur la

nature de l'atmosphère de cuisson (oxydante ou réductrice). Le comportement en température d'argiles retrouvées dans divers dépotoirs lors des campagnes de fouilles réalisées à La Graufesenque, a permis de préciser la nature et les températures de formation des phases néoformées, et d'estimer ainsi une température de cuisson moyenne autour de 1050-1060°C. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de dilatométrie (**Picon M., 1998a**).

Des analyses ont également été réalisées par P. Mirti sur la pâte d'une douzaine d'échantillons, provenant de Gaule, d'Italie centrale, du nord ouest de l'Italie et de la plaine de la vallée du Pô (**Mirti P., 1999**). Les températures de cuisson estimées par colorimétrie et par diffraction des rayons X , lui ont permis de mettre en évidence une température de cuisson plus faible pour les productions de la vallée du Pô et du nord-ouest de l'Italie que pour les Italiques et les Gauloises. Il a également déterminé la composition élémentaire des pâtes de ces différents prélèvements par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie associée à un microscope électronique à balayage. Ces résultats sont tout à fait compatibles avec ceux obtenus par M. Picon.

I.B.2) Les engobes des sigillées : état des connaissances actuelles :

Les premières analyses de composition chimique des engobes de sigillées de la Graufesenque datent de la fin des années 70 (**Willgallis A. et Heyer H.**, **1976**), mais ce sont les premiers travaux de **M. Picon** (**1997**), qui ont réellement apporté une grande contribution à l'étude de ces vernis. Ces analyses ont révélées des différences significatives de composition entre la pâte et l'engobe, qui contient très peu de calcium mais présente en revanche un rapport K_2O/Al_2O_3 deux fois plus élevé.

À partir de ces résultats, **M. Picon** (**1998b**) s'est rapidement consacré à la recherche des matériaux ayant pu être utilisés pour leur confection, en menant une investigation relativement complète. Jusqu'alors, il était assez fréquent de rencontrer, dans bon nombre de publications archéologiques, une théorie selon laquelle la même argile avait pu être utilisée pour confectionner l'engobe et le corps des vases. Les résultats de nombreuses expérimentations, conduites ici ou là, tendant à la confirmer, cette théorie fut largement adoptée. Selon M. Picon, avec les procédés modernes de préparation des vernis par défloculation, sédimentation ou centrifugation, il est possible d'obtenir des résultats apparemment satisfaisants (vernis grésé dont l'apparence extérieure rappelle celles des productions antiques) avec à peu près toutes les argiles.

Il a donc, en premier lieu, cherché à vérifier que la composition de l'argile, ayant servi à la fabrication des vases, ne se rapprochait pas de celles des engobes, si on en extrayait des fractions de plus en plus fines. Des opérations de lavages successifs ont donc été effectuées par divers procédés, sur toute une série de prélèvements provenant de différents niveaux argileux du Lias, colluvions ou dépôts de pente et argiles en place (Maladrerie près de la Graufesenque et tuilerie de Raujolles à Creissel), mais également sur trois dépôts découverts dans les fouilles des ateliers dont celui dit de Fronto (+15 / +20). Les analyses chimiques ont portés sur les argiles brutes, les vernis mais également parfois sur des stades de décantations intermédiaires. Il a ainsi constaté que si les pourcentages d'oxyde de fer de ces engobes préparés pouvaient parfois atteindre voire dépasser ceux des vernis antiques, le rapport K_2O/Al_2O_3 lui, n'était pratiquement pas affecté par ces opérations et demeurait beaucoup trop faible. Il démontre, de plus, que le fait d'ajouter à la préparation des cendres végétales riches en potassium, ne ferait pas disparaître les autres différences majeures telles que les teneurs en calcium qui sont généralement importantes dans ce type de lessive alcaline.

À ce stade, il apparaissait clairement que la différence de composition mesurée entre la pâte et l'engobe ne pouvait pas provenir uniquement du processus d'élaboration mais bien d'une différence de nature d'argile, ce qui posait la question de leur provenance. L'exclusion

de la série liasique comme source d'argile potentielle étant confirmée, l'attention s'est ensuite portée sur les niveaux du Trias et du Permien. Pour le Trias, trois zones ont été étudiées en particulier : la première, située à une quinzaine de kilomètres au nord-ouest de La Graufesenque et facilement accessible depuis l'atelier, concerne la région de Saint-Beauzély (deux analyses) et de Castelnau-Pégayrols (douze analyses). La deuxième se situe dans la région de Sévérac-le-Château, située à une vingtaine de kilomètres au nord-est de la précédente (à proximité de l'atelier du Rozier) et la troisième, à une vingtaine de kilomètres au sud-est de La Graufesenque, concerne les alentours de Nant. La région de Millau étant relativement dépourvue de formations argileuses permiennes, du moins à proximité immédiate de la Graufesenque, les prélèvements pour le Permien ont été réalisés près des ateliers d'Espalion et de Banassac, pour lesquels ces formations constituent l'environnement le plus proche. Les analyses ont également porté sur des sources d'argiles issus de niveaux différents (passage Trias-Hettangien, Hettangien, Sinémurien, dépôts fluviatiles du Tarn et de la Dourbie, argiles karstiques ou encore issus de formations volcaniques). Ces analyses ont permis de démontrer que seules les argiles des niveaux permo-triasiques avaient un rapport K_2O/Al_2O_3 et des teneurs en fer et en calcium proches des engobes des sigillées sud-gauloises. Et c'est particulièrement les argiles triasiques qui s'en rapprochent le plus.

Si les premières analyses de ce type remontent, comme mentionné dans l'avant-propos, aux années 70, il convient de noter que ce n'est que depuis le début des années 2000 que nous disposons d'un nombre de mesures conséquent permettant de se faire une idée précise de la composition élémentaire (ou chimique) des engobes des sigillées de la Graufesenque. Depuis 2004, une étude systématique des engobes des principaux ateliers sud-gaulois est menée par le *Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etude Structurale* (CEMES) du CNRS et le *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie* (LMTG) de l'Université Paul Sabatier. Ce travail a permis de réaliser de nombreuses analyses par microsonde électronique qui seront présentées dans les chapitre III et IV.

Les premières études précises sur la détermination de la composition minérale des engobes par diffraction des rayons X sont beaucoup plus récentes (**Vendier L., Sciau Ph. et Dooryhee E.**, **2002**). Ces travaux ont révélé que les cristaux présents étaient de nature différente de ceux des pâtes, résultats concordants avec l'utilisation d'une argile particulière, différente des marnes utilisées pour le corps des vases (**Sciau Ph. *et al.,* 2002**). Des analyses réalisées par la suite, sur l'engobe de sigillées de Montans et d'Espalion (**Sciau Ph. *et al.,* 2005**), ont mis en évidence des caractéristiques similaires.

Ces études ont ainsi démontré que les engobes n'avaient pas été obtenus à partir des marnes liasiques utilisées pour les pâtes, mais qu'ils étaient issus d'une argile de type illitique saturée en potassium, provenant vraisemblablement de pélites du Trias dont les plus proches affleurements sont à une quinzaine de kilomètres du site (**Picon M.**, **1997** et **Vendier A. *et al.*, 2002**). Ce qui implique, que les potiers antiques, du moins ceux de La Graufesenque, aient été chercher à une distance d'au moins quinze kilomètres de leur atelier, un type bien particulier d'argile dont ils ne disposaient pas sur place.

Des analyses ont également été réalisées par **P. Mirti** (**1999**) sur l'engobe d'une douzaine d'échantillons, provenant de Gaule, d'Italie centrale, du nord ouest de l'Italie et de la plaine de la vallée du Pô. La composition élémentaire des engobes de ces différents prélèvements a été déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie associée à un microscope électronique à balayage et démontre à chaque fois la présence d'un engobe riche en potassium. Bien que l'auteur ne le signale pas, on perçoit déjà, à la lecture de son tableau, des variations chimiques entre les engobes des sigillées italiques et sud-gauloises, notamment au niveau des teneurs en magnésium, plus importantes chez les italiques.

I.C) Problématique et objectifs des recherches :

L'objectif de ce travail est de comprendre comment cette technique très particulière de sigillée s'est diffusée de l'Italie au sud de la Gaule et ce en étudiant plus particulièrement la microstructure et les propriétés physico-chimiques des engobes à différentes échelles. Des études préliminaires menées par, entre autres, Philippe Sciau ont mis en évidence une variation de composition et donc de microstructure entre les engobes des sigillées de l'atelier principal de La Graufesenque et ceux de fragments de sigillées italiques trouvés sur ce même site de consommation. Pourtant les travaux préliminaires, réalisés sur des sources probables d'argile à engobe, tendent à démontrer que les potiers de La Graufesenque avaient à leur disposition, et à proximité presque immédiate, l'argile nécessaire à la conception d'engobe de type italique.

Plusieurs questions se posent alors quant à cette modification. Cependant, quelles qu'en soient les raisons, elles ne peuvent être explorées qu'en évaluant précisément dans un premier temps le processus et la maîtrise de fabrication des différents ateliers concernés. À partir de là, il conviendra de :

- Définir s'il s'agit d'une spécificité locale et donc de vérifier que cette particularité est bien une constante des différents ateliers sud-gaulois étudiés, et que, au contraire, elle ne caractérise aucune des productions italiques.
- Définir en quoi les engobes sud-gaulois diffèrent des engobes italiens, et évaluer l'influence de ces variations chimiques sur la microstructure des vernis et leurs propriétés optiques et mécaniques.
- Déterminer la nature minéralogique des argiles locales, évaluer les modifications qu'elles subissent lors de leur transformation en engobe, et identifier les réactions chimiques qui s'opèrent au sein du matériau, lors du traitement thermique. Les fractions fines de ces argiles, de nature plus ou moins différentes, constituent de bons systèmes modèles, nous permettant de définir au mieux le type d'argile et le processus de fabrication utilisé pour l'obtention des engobes au sein des différents ateliers, mais surtout d'évaluer l'influence de telles ou telles caractéristiques chimiques sur les propriétés optiques et mécaniques des vernis obtenus.

Dans un deuxième temps, pour chaque site, il conviendra de :

- Analyser en détail les différentes réalités (aspects et étapes) que peut arborer la phase de production d'imitations de la sigillée en Gaule.
- Préciser, s'il y a lieu, le lien qui existe entre les engobes de ces productions précoces et ceux des sigillées.
- Déterminer le rôle de ce type de productions précoces : s'agit-il d'une phase de recherche en vue de produire de la sigillée, ou d'une réelle volonté de fabriquer une vaisselle à moindre coût, à une période où l'approvisionnement en vaisselle de table connaît un important déficit. Les importations de Campanienne ont cessé et les premières productions arétines sont peu diffusées.

L'étude des engobes de ces imitations nous permettra également de mettre en évidence la difficulté que constituait la production de céramique à engobe rouge grésé dans un four à flammes directes et les différents stratagèmes plus ou moins établies par les potiers pour pallier cette difficulté, en essayant principalement d'adapter la composition même de l'engobe

à ce type de cuisson connu et maîtrisé depuis fort longtemps. Les conclusions en termes de procédé d'élaboration que l'on pourra tirer de ces analyses, confrontées aux connaissances actuelles des techniques antiques nous permettront d'une part d'appréhender de façon plus technique l'apparition des premières productions de sigillées sud gauloises, mais aussi d'approfondir nos connaissances en technologie des matériaux céramiques et peut-être à long terme de pouvoir modéliser le comportement chimique de ces matériaux complexes que sont les argiles.

I.D) Méthodes Physiques d'observation et d'analyse : mise en œuvre et procédure expérimentale :

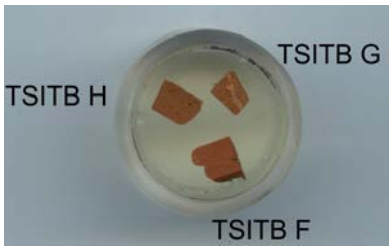
I.D.1) Préparation des échantillons :

Certaines techniques notamment spectroscopiques ou encore de diffraction, ne requièrent pas de préparation particulière de l'échantillon, cependant pour la plupart, cela s'avère nécessaire.

I.D.1.a) Préparation pour microsonde, microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB) et µXRF et µXRD par réflexion sur source synchrotron :

Les observations de l'interface par microscopie optique ou microscopie électronique à balayage, l'analyse par microsonde électronique, ou encore les mesures en réflexion réalisées par microfaisceau sur source synchrotron, nécessitent l'obtention d'une surface polie de la coupe de chaque fragment, de façon à pouvoir observer convenablement à la fois l'engobe, l'interface et la pâte. Pour l'étude des vernis, cela permet également de s'affranchir des problèmes de pénétration du faisceau et de contamination du signal de la pâte comme cela peut arriver lors d'une analyse de surface.

Les fragments sélectionnés ont donc été découpés à l'aide d'une scie à fil diamantée et les coupes transverses obtenues placées dans des moules « KM » acryliques de 25 mm de diamètre. Ces échantillons ont été ensuite enrobés dans une résine à froid de type époxy, mélangée à un durcisseur. Une fois la résine sèche, il est nécessaire de les polir, afin d'obtenir des zones observables et analysables.

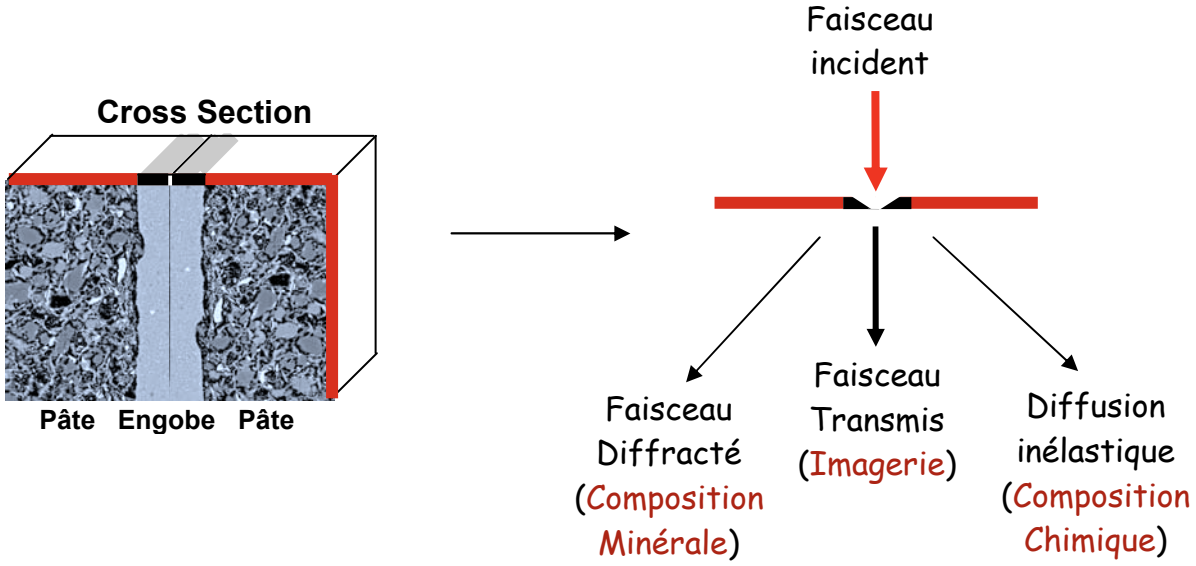


Le polissage optique, a été réalisé à l'aide de disques en carbure de silicium, pour les granulométries comprises entre 15 à 5 µm, puis jusqu'à 0.25 µm à la pâte diamantée. Pour les analyses réalisées avec un faisceau électronique (MEB, microsonde), les échantillons étant isolants, une métallisation de surface par dépôt d'une fine couche de carbone a été nécessaire pour assurer l'écoulement des charges créées par le faisceau d'électrons.

I.D.1.b) Préparation pour microscopie électronique à transmission (MET) :

L'étude en transmission des surfaces décoratives nécessite un prélèvement de matière de très faible épaisseur. Une préparation préalable et adaptée de l'échantillon est donc indispensable et va directement influer sur la qualité de l'observation et donc de l'analyse. Plusieurs possibilités sont envisageables. Si l'on ne désire qu'identifier les cristaux ou minéraux contenus dans le vernis, il est possible d'en déposer tout simplement sur une grille

en carbone. Pour cela une faible quantité de vernis prélevée en surface, à l'aide d'un scalpel, suffit. Finement broyée, la poudre est mise en solution dans un solvant comme l'éthanol et les cristaux sont dispersés dans la cuve à ultrason. Seuls ceux de taille nanométrique peuvent être observables, il est donc préférable de laisser la préparation se décanter et de ne déposer sur la grille que les nanocristaux présents en surface. Cette préparation relativement simple ne permet cependant pas d'étudier la répartition et l'orientation de ces différents cristaux. Pour cela il est nécessaire de conserver la cohérence initiale du vernis. Suivant l'axe d'observation choisi, on peut alors réaliser soit une vue plane, soit une cross-section. Dans le premier cas, le vernis est d'abord aminci des deux côtés et dissocié de la pâte support par polissage successif, puis collé à une grille permettant sa consolidation. Il sera ensuite aminci sous faisceau d'ions.



La préparation en « cross-section » va permettre au contraire de protéger la surface de l'engobe et de doubler ou multiplier la quantité de matière observable, par l'obtention d'une lame mince composée de deux sections transverses collées ensemble au niveau de la surface (sandwich), avant d'être polie (jusqu'à 20 µm) puis amincie (jusqu'à 20 nm) sous faisceau d'ions (PIPS). Ce type de préparation décrit plus en détail dans **Ayache *et al.*, 2007**, est plus adapté à l'étude des engobes et de leur organisation structurale. Cependant l'état de vitrification ou de conservation de l'engobe ne le permet pas toujours et le choix de la préparation peut aussi en dépendre. Il est parfois nécessaire de consolider la matière à l'aide d'une résine.

I.D.2) Appareillage et conditions expérimentales :

I.D.2.a) Imagerie :

- Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les engobes des sigillées ont une épaisseur suffisante (environ 20 µm) pour être, dans un premier temps, observés en coupe par microscopie optique (jusqu'à x1000) et microscopie électronique à balayage (jusqu'à x 5000). Ces grandissements nous permettent d'obtenir une description préliminaire de la texture, de l'état de surface et de l'adhérence de l'ensemble pâte-engobe (**Figure III.C.1** et **Figure III.C.2**). Ils sont particulièrement adaptés à l'étude des pâtes et permettent notamment une caractérisation de sa structure (nature, taille, distribution). Nous avons pu remarquer que l'échelle d'observation du microscope électronique à balayage

utilisé (filament en tungstène), convenait également pour l'étude des vernis de présigillées très hétérogène à cette échelle. Cependant, la résolution étant limitée au micron, cela n'apporte que peu d'informations sur la texture et la nature des cristaux présents dans les engobes des sigillées, relativement fins et homogènes à cette échelle.

Le microscope utilisé est un JEOL JSM 6460 LV (cathode en tungstène, tension accélératrice de 200 kV et pouvoir séparateur de 0,45 nm). L'observation par MEB va permettre de lier l'étude de la texture à l'analyse élémentaire à l'échelle du micromètre. Les différents systèmes d'imagerie utilisés au MEB permettent de distinguer la distribution des atomes en fonction de leur densité électronique (mode électrons rétrodiffusés), d'observer la topographie des surfaces (mode électrons secondaires) et de localiser la distribution d'un atome déterminé (mode cartographie de rayons X) en fonction de son rayonnement de fluorescence X caractéristique. Un faisceau très fin d'électrons (environ 50 nanomètres de diamètre), généré par un filament de tungstène chauffé à 2700 K, permet d'explorer une surface point par point et ligne par ligne. Les électrons secondaires, par opposition aux électrons primaires du faisceau incident, sont des électrons de faible énergie (inférieure à 200 eV) extraits des couches atomiques superficielles (quelques nanomètres). En revanche, les électrons rétrodiffusés, dont les énergies sont légèrement inférieures à l'énergie incidente, proviennent d'une profondeur de l'ordre de 10 à 100 nm, selon la nature des électrons rencontrés. Ils sont le résultat des collisions élastiques ou quasi-élastiques qui se produisent entre un électron incident et le nuage électronique des atomes.

Les images obtenues avec ces électrons présentent un contraste de composition ; en effet, le coefficient de rétrodiffusion est fonction de la densité électronique, et donc du numéro atomique. Autrement dit, une concentration d'atomes lourds se traduit par une surbrillance de l'image ; à l'inverse, des atomes légers sont localisés par des niveaux de gris plus sombres. Une image de ce type permet donc de localiser rapidement les hétérogénéités de composition chimique. La cartographie de rayons X permet d'obtenir des cartes de répartition des atomes. Celles-ci sont formées à partir du rayonnement X caractéristique d'un élément constitutif d'un échantillon. Ce mode d'imagerie fournit des informations qualitatives sur la distribution des éléments présents dans une couche superficielle de 1µm d'épaisseur environ. Ces observations sont réalisées après « métallisation » des lames au carbone, en mode HV (*hight vaccum*).

- Microscopie électronique en transmission (MET) (mode conventionnel) :

L'utilisation d'un faisceau d'électron au lieu de photons visibles peut permettre de gagner un facteur mille en résolution et de passer du micron au nanomètre dans le cas de la microscopie électronique en transmission en mode conventionnel. Ce type de microscopie est donc parfaitement adapté à l'étude des engobes relativement fins et homogènes des sigillées (**Mirguet C. *et al.*, 2010**). Tous les microscopes électroniques en transmission sont construits sur le même principe parfaitement décrit et publié dans de nombreux ouvrages (**De Graef M., 2003**).

Les différentes images présentées tout au long de cette étude (**Figures III.D.21** à **III.D.23**), ont été obtenus au CEMES, à l'aide de deux microscopes électroniques à transmission, pourvus d'un canon thermoélectronique avec Filament LaB6 : un Philips CM20 (Tension V=200kV, détecteur BF-DF et caméra CCD 2048x2048 réalisée par le service électronique du CEMES en collaboration avec le LPS d'Orsay), et un Philips CM30 (Tension V=300kV, détecteurs : camera video Sofretec L.K. 1500 et camera CCD Slow-scan Gatan 1024x1024). Toutes les images présentées ont été réalisées en champ clair. Dans ce cas, le diaphragme est centré sur le faisceau direct et son diamètre est choisi de manière à stopper tous les faisceaux diffractés. Seuls les rayons transmis contribuent donc à la formation de

l'image et les parties cristallisées apparaissent en sombre sur un fond clair. Un point de l'objet est d'autant plus sombre qu'il est proche d'une orientation autorisant une diffraction importante, inversement les zones cristallines dont l'orientation est éloignée d'une position de Bragg seront plus claires. Comme le contraste dépend de l'orientation, on peut modifier l'orientation de la préparation par rapport au faisceau incident, en utilisant un porte objet double tilt (**Mirguet C. *et al.*, 2010**).

I.D.2.b) Composition chimique :

- Microscopie électronique à balayage (EDXS) :

Les compositions élémentaires des pâtes et des engobes des présigillées ont été déterminées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie sur un système Oxford Instrument, Inca X-hight modèle 7463, couplé au microscope électronique à balayage (JEOL JSM 6460 Lv). Les analyses ont été effectuées en section, en mode HV (*hight vaccum*) à une distance de travail de 10mm (tension d'accélération de 20 KV et temps de comptage de 100000 coups par analyse). L'analyse quantitative a été réalisée à partir des standards de la société Oxford Instruments (Fremont, USA) constitués de métaux, de composés de synthèse et de minéraux naturels. Conformément à l'usage, les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes. Le MEB (EDXS) nous permet de sélectionner des surfaces d'analyses de plusieurs μm^2 à quelques mm^2, ce qui est un avantage, mais elle nécessite la préparation des échantillons (**I.D.1.a**).

- Microsonde électronique :

La composition élémentaire des engobes de sigillées a été déterminée par microsonde électronique, méthode relativement efficace pour ce type de surface bien vitrifiée. Cette technique est en effet relativement précise mais elle est très sensible à la densité (porosité) du matériau et donc à son état de vitrification. La microsonde utilisée est une microsonde SX50 de la société Cameca, basée au Laboratoire des Mécanismes de Transferts en Géologie (Toulouse). Les microanalyses ont été réalisées avec une tension accélératrice de 15kV et un courant de 20 nA. Dans ces conditions, le volume analysé est de quelques microns cube (2x2 μm^2 en surface) avec une limite de détection aux alentours de 100 ppm (0,01 %). Des minéraux naturels et synthétiques ont été utilisés comme référents. 30 à 45 points de mesures ont été effectués par échantillon en fonction de l'inhomogénéité et de l'épaisseur de l'engobe. La microsonde présente de nombreux avantages mais également des inconvénients puisqu'elle nécessite la préparation des échantillons (**I.D.1.a**).

- PIXE (particle induced X-ray emission) :

La composition chimique des pâtes de sigillées et de certains engobes a été déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), sur la ligne microfaisceau extrait à l'air de l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Elémentaire (AGLAE), basé au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de la France (C2RMF) (**Calligaro T. *et al.*, 2000** et **Calligaro T. *et al.*, 2002**). AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Elémentaire) est un accélérateur électrostatique tandem Van de Graff de 2 MV (Pelletron 6SDH-2) de la société NEC (National Electrostatics Corporation), dédié à l'analyse par faisceau d'ions d'objets archéologiques et d'objets d'art. Cette ligne, qui est la plus couramment utilisée, est équipée d'un dispositif de focalisation qui permet de réduire la taille du faisceau et de réaliser ainsi une microsonde nucléaire à pression atmosphérique. Cette technique permet de travailler

directement sur la surface du fragment et de pouvoir doser simultanément et très rapidement un grand nombre d'éléments avec une bonne précision.

Dans le cas des pâtes, des protons de 3 MeV ont été utilisés comme particules chargées et deux surfaces de 1mm^2 ont été balayées. Pour les vernis, deux surfaces de 500 x 500 µm^2 ont été analysées et, étant donné leur épaisseur et leur densité (proche du verre), les protons ont été accélérés avec une énergie de 1.5 MeV perpendiculairement à la surface du fragment étudié (**VI.B.3**). Dans ces conditions et d'après une simulation réalisée à l'aide du programme LibCPIXE (a PIXE simulation open-source library for multilayered samples), le signal de la pâte ne peut théoriquement pas perturber la mesure. L'émission X, induite durant le balayage de chaque surface par un faisceau de protons de 50µm de diamètre, a été collectée grâce à deux détecteurs SiLi. Le premier détecteur équipé d'une fenêtre ultra-mince, est utilisé pour mesurer les éléments qui présentent un numéro atomique Z faible (éléments majeurs). Un flux d'hélium est maintenu entre ce détecteur et l'échantillon afin que les rayonnements de basse énergie soient le moins possible absorbés par l'atmosphère. Derrière un filtre d'aluminium supprimant les signaux des éléments majeurs, le deuxième détecteur, qui permet de mesurer des éléments de numéros atomiques plus élevés (Z>26), est adapté à la détection des traces.

- Spectrométrie d'émission et spectrométrie de Masse couplée à un plasma inductif (ICP-AES et ICP-MS) :

La composition chimique globale de quelques uns des prélèvements argileux a été mesurée par spectrométrie d'émission couplée à un plasma inductif (ICP-AES) sur un Jobin Yvon JY 70, qui mesure les éléments majeurs, et par spectrométrie de Masse, couplées à un plasma inductif (ICP-MS) sur un Perkin Elmer ELAN 5000, pour la mesure des éléments traces. Ces analyses ont été réalisées au "Service d'Analyses des Roches et des Minéraux" (SARM, CRPG-CNRS). De toutes les techniques d'analyses globales dont nous disposons actuellement, l'ICP-AES et l'ICP-MS font, sans conteste, partie des méthodes les plus fiables et les plus précises. L'association des deux permet de doser qualitativement et quantitativement presque tous les éléments de la classification périodique et cela dans diverses matrices. Cinquante-trois éléments ont ainsi pu être mesurés par échantillon : les dix éléments principaux, majeurs (≥2%) et mineurs (entre 0.1 et 2%), Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K, Ca, Ti et P par ICP-AES, et les autres (éléments-traces) par ICP-MS. L'ICP-MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments traces et « ultra-traces » (éléments dont la teneur est inférieure à 10^{-6}g/g) ainsi que pour la détermination des rapports isotopiques dans les roches. L'exactitude et la reproductibilité des analyses ont été vérifiées par des mesures répétées de référents géologiques internationaux publiées par certains auteurs (**Carignan J. et l'équipe du SARM de Nancy**, **2001**). Pour la plupart des échantillons, les écart-types relatifs s'étalent de 0.5 à 3 % pour les éléments majeurs, 2 à 10 % pour des éléments mineurs et environ de 5 % pour les éléments-traces. Cette technique d'analyses globales présente de nombreux avantages, cependant c'est une méthode totalement destructive et qui nécessite de surcroît une quantité relativement importante de matière (1g environ), ce qui nous est totalement impossible dans le cas des engobes antiques. Les échantillons subissent d'abord un broyage puis un micro-broyage avant d'être fondus avec $LiBO_2$. Ce verre est ensuite dissous avec HNO_3.

- µXRF :

Dans le but d'obtenir la répartition chimique de l'ensemble pâte-engobe de la coupe de certains fragments, à une échelle adaptée, une ligne synchrotron (Beamline 2.3) dédiée à la

spectrométrie de microfluorescence X et située au Standford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, Standford, U.S.A) a été utilisée. Le faisceau utilisé est relativement fin, environ 2 × 2 μm^2 sur l'échantillon (Système de focalisation Kirkpatrick–Baez). L'énergie d'excitation choisie peut-être comprise dans une gamme allant de 2.4 à 30 keV (couvrant le seuil L des actinides et le seuil K du titane). Un monochromateur à double-cristal Si (111) est utilisé. Grace au dispositif employé, il est possible de travailler en réflexion. À chaque pas de 5 µm, le signal de fluorescence X a été collecté grâce à un détecteur germanium à haute pureté (temps d'enregistrement entre 100 et 300 ms), nous permettant d'obtenir la répartition chimique des différents éléments principaux dont le fer, le potassium, le calcium et le titane, sur la zone délimitée.

Cette ligne présente un intérêt considérable puisqu'elle nous permet de travailler à différentes énergies et donc de réaliser des mesures de seuils XANES. Une étude du seuil d'absorption du fer (µXANES) a, en particulier, été réalisée sur certains fragments de présigillée. Les échantillons en coupe des expériences précédentes ont été utilisés (**I.D.1.a**). En mesurant la fluorescence du fer point par point à trois énergies différentes (7122, 7134 et 7138 eV), autour de son seuil d'absorption K, des cartographies de la répartition du fer II et du fer III ont ainsi été dressées. Ces énergies ont été choisies en fonction du léger décalage et de la variation de profil des spectres référents de fer II (FeO) et de fer III (Fe_2O_3). Grâce à une combinaison linéaire adaptée des trois valeurs d'intensité obtenues en chaque point (tous les 2 x 2 µm), on obtient une cartographie du fer en fonction de son degré d'oxydation.

I.D.2.c) Composition minérale :

- Diffraction des rayons X sur installation classique :

La composition minérale des différents prélèvements argileux, de la pâte et de l'engobe de la plupart des sigillées, a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX) au CEMES. Contrairement aux techniques de microscopie, la DRX ne permet pas d'imager les cristaux, mais seulement d'obtenir un diagramme de poudre (les cristaux étant très inférieurs à la taille du faisceau) qui permet d'identifier toutes les phases cristallines présentes dans le volume analysé. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés à température ambiante, sur un diffractomètre Seifert 3000 T équipé d'un monochromateur graphite secondaire utilisant la radiation Kα du cuivre (1,54059 Å), en géométrie Bragg-Bretano. Les données sont enregistrées dans la configuration θ/θ, (pas =0.04 / tps =30s). Les échantillons sont directement posés sur le porte-échantillon et analysés sans traitement particulier.

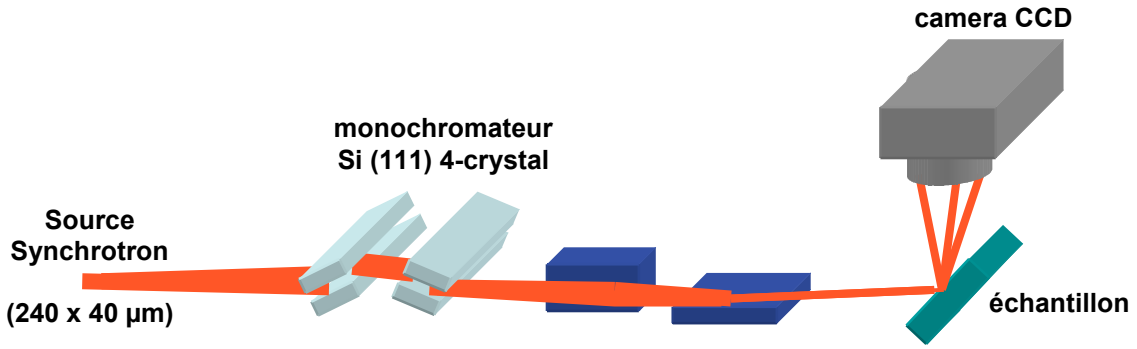
L'obtention, sur une installation classique, du diffractogramme d'un engobe de sigillée de qualité ne pose pas de difficulté particulière si ce n'est qu'il faut pouvoir disposer d'une surface plane suffisamment grande, d'environ 1 cm^2. L'épaisseur de l'engobe est en général suffisante (de l'ordre de 15-20 µm) pour s'affranchir, en grande partie, de la contribution de la pâte (**Vendier L. *et al.,* 2002**).

- µXRD (synchrotron)

Afin de pouvoir relier composition chimique et composition minérale à une échelle adaptée, une ligne synchrotron (12.3.2) dédiée à la microdiffraction X (µXRD) et située à l'ALS (Advanced Light Source) à Berkeley (USA), a été utilisée. Cette ligne présente de nombreux avantages et permet notamment de travailler en réflexion sur les mêmes préparations que celles utilisées pour la microsonde (**I.D.1.a**), montées sur un support piézoélectrique XY. Dans ces conditions, il est possible d'étudier simultanément l'ensemble

pâte-engobe et surtout de pouvoir isoler le signal de l'engobe de celui de la pâte, ce qui n'est pas toujours possible en diffraction des rayons X. Le faisceau utilisé est relativement fin, environ 2x2µm^2 sur l'échantillon et permet de sonder avec précision un volume plus petit que ce que nous permet une installation classique. Etant donné la profondeur de pénétration des rayons X (entre 5 et 10 µm en considérant l'énergie des photons, la géométrie du goniomètre et la composition des phases cristallines contenues ces échantillons), les informations obtenues ne concernent pas seulement la surface de l'échantillon, mais également un volume de matière. Un faisceau de 6 keV a donc été choisi pour d'une part, limiter l'ampleur du bruit de fond lié à la fluorescence du fer (présent en forte quantité aussi bien dans l'engobe que dans la pâte) et d'autre part pour limiter au maximum la profondeur de pénétration du faisceau. Il est cependant possible de travailler en faisceau blanc donc polychromatique. La diffraction en faisceau monochromatique est adaptée aux cristaux de taille très inférieure à celle du faisceau, tandis que le faisceau blanc permet d'obtenir quelques informations (comme l'orientation) sur des cristaux plus gros. Cette dernière méthode n'est pas adaptée à l'étude des engobes de sigillées : les diagrammes de Laue obtenus sont complexes à cause du trop grand nombre de phases présentes et seul le quartz peut être indexé.

Cette ligne présente aussi l'avantage d'être équipée d'un détecteur de fluorescence X renseignant sur la composition chimique de la région analysée. Il est ainsi possible de relier les deux informations (chimique et minérale) à l'échelle du micron, sur une même zone. À chaque pas (2x2µm^2), le signal de la fluorescence X a été collecté à l'aide d'un détecteur germanium de haute pureté, et le signal de diffraction (pas de 2x4µm^2) grâce à un détecteur CCD (Charge-Coupled Device) MAR TIFF. L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon était de 30°, la position en 2theta de la caméra CCD a été fixée à 70°, et la distance entre la surface de l'échantillon et le détecteur était de 79 mm.



Journal of Synchrotron Radiation 10 (2003) 137

Les résultats obtenus sur cette ligne se présentent sous forme de diagrammes bidimensionnels (2θ ; X). Ils se caractérisent par des anneaux de diffraction de type Debye-Scherrer, qui permettent d'identifier les phases présentes, mais également d'évaluer la taille des cristallites en fonction de la taille du faisceau (**Figure III.D.11)**. Les données ont été traitées grâce au logiciel Xmas crée par N. Tamura, disponible pour les utilisateurs, sur le site internet dédiée à cette ligne (http://xraysweb.lbl.gov/microdif/).

• Diffraction électronique à aire sélectionnée (MET) :

Comme il est très facile de basculer du mode image au mode diffraction, on peut utiliser ce dernier pour identifier par microscopie électronique à transmission, la nature des cristaux observés (I.D.2.a). En jouant sur la taille du diaphragme de sélection d'aire ou sur la

convergence du faisceau incident, il est possible de moduler le diamètre de la zone d'analyse et ainsi d'obtenir le diagramme de diffraction d'un seul cristal ou bien d'une multitude de cristaux. Un diaphragme relativement grand (d'environ 1.6 µm de diamètre) est utilisé pour obtenir des clichés de diffraction de zones contenant un nombre de cristaux suffisamment grand. En effet, si le nombre de cristaux présents dans la zone à analyser est suffisant, le cliché de diffraction obtenu est un diagramme d'anneaux concentriques (anneaux Debye-Scherrer). La détermination structurale est ensuite réalisée comme dans le cas de la diffraction des rayons X en comparant la liste des distances interatomiques déduites de la position des taches à celles de bases de données. Une intégration radiale de ces anneaux, à l'aide d'une macro créé par Christophe Gatel (CEMES) et incorporée au logiciel de traitement de données Digital Micrograph (http://www.gatan.com/imaging/dig_micrograph.php), permet d'obtenir un diagramme de poudre classique à une dimension ($I=f(\sin\theta/\theta)$ ou $I=f(2\theta)$) plus facile à analyser (**Figure II.D.8**). Un diaphragme de sélection d'aire beaucoup plus petit (200 nm de diamètre) est utilisé afin de limiter la zone à analyser à seulement quelques cristaux pour les plus petits (≤ 200nm) ou à un seul pour les plus gros (≥ 200nm d'envergure). Dans le deuxième cas on obtient un diagramme de monocristal qui correspond à une section plane de son espace réciproque (**Figure II.D.9**). Par ce biais, il est possible d'identifier précisément la nature d'un seul ou de quelques grains en particulier.

Ce type d'investigation nous permet donc de déterminer la forme, la taille, la nature et la répartition des cristaux nanométriques et submicroniques, contenus dans les engobes des sigillées étudiées.

- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement utilisée dans l'étude de matériaux du patrimoine, pour l'identification des pigments ou plus généralement des phases cristallines. Elle est facile à mettre en œuvre et ne demande pas de préparation des échantillons. C'est une technique non-destructive qui implique des temps d'enregistrements généralement courts. Couplée à un microscope optique, elle permet l'analyse d'un volume de matière de seulement quelques microns cubes. Ces caractéristiques en font un outil très intéressant et complémentaire de la diffraction des rayons X pour étudier la composition minérale des engobes des sigillées.

Les mesures Micro-Raman ont été réalisées au CEMES, à température ambiante, au moyen d'un spectromètre RM2000 Renishaw (à une fenêtre), équipé d'un détecteur CCD (Charge-Coupled Device) Peltier-cooled. Une source d'argon (514.5 nm) a été utilisée comme excitatrice. Des tests ont également été réalisés avec un laser émettant dans le rouge à 785 nm (diode) à l'Université de Florence mais l'excitation dans le vert, notamment pour le deuxième ordre donnant de meilleurs résultats, cette configuration n'a pas été retenue. Afin de vérifier leur homogénéité à l'échelle de la mesure, plusieurs spectres ont été réalisés sur chaque échantillon, avec un objectif x100. Dans ce cas, le point d'impact du faisceau laser est de l'ordre du micron. Après avoir vérifié que la puissance du laser n'avait pas d'influence sur le spectre des engobes de sigillées, nous avons choisi d'enregistrer les spectres avec une puissance laser d'environ 2 mW sur l'échantillon, afin d'optimiser le rapport signal/bruit. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de 1.6 cm^{-1}, et un temps d'acquisition de 30 s. La résolution instrumentale évaluée pour la largeur à mi hauteur (FWHM) de la raie d'émission d'une lampe He-Ne, est de 7 cm^{-1}. Le calibrage du nombre d'onde est régulièrement vérifié en utilisant la raie Raman à 520 cm^{-1} d'un cristal de silicium de référence.

II) Etude des argiles : comportement en température de leur fraction fine.

II.A) Introduction :

Les premières études menées sur les ressources en argiles locales de l'atelier de La Graufesenque ont permis d'identifier les différents types de formations argileuses compatibles avec les pâtes mais également avec les vernis. Notre étude s'appuie sur ces travaux, mais elle est réalisée dans une optique différente. Il s'agit maintenant de déterminer les réactions chimiques conduisant à la formation des engobes et ce en étudiant le comportement en température de la fraction fine de certaines argiles chimiquement compatibles.

En effet, l'étude des engobes des sigillées italiques et sud-gauloises (cf. **Chapitre III**) nous a permis de mettre en évidence des variations chimiques et minéralogiques systématiques entre ces deux types de production. L'objectif de ce chapitre est d'identifier les causes originelles de ces variations structurales en identifiant les mécanismes de formation des différentes phases cristallines qui s'opèrent lors de la cuisson. Pour cela, plusieurs séries de prélèvements ont été réalisées autour des divers centres de production sud gaulois dans les niveaux géologiques potentiellement compatibles, avec l'aide du géologue Richard Ciszak.

Cependant, étant donné l'objectif de cette étude, nous avons également élargi l'échantillonnage à des niveaux chimiquement moins compatibles afin de disposer d'un panel de prélèvements couvrant un domaine de variations plus large, aussi bien minéralogique (illite et/ou kaolinite et/ou chlorite) que chimique, en disposant à la fois d'argiles pauvres en magnésium, caractéristiques des engobes sud-gaulois, et d'argiles plus riches en magnésium, plus proches des engobes italiques. Des prélèvements ont également été effectués dans des niveaux karstiques du causse de Larzac dont la composition chimique présente des similitudes avec certains engobes de pré-sigillée, ainsi que dans des niveaux de formation volcanique des Gorges du Tarn qui d'après M. Picon pourraient avoir été utilisés pour la confection des engobes des sigillées marbrées

Cette étude a aussi pour but d'aider des artisans potiers à exprimer pleinement leur créativité en disposant d'une variété de matière première différente des argiles commerciales.

La description des différents prélèvements et leur localisation sont détaillés dans une première partie (**II.B**). Une étude de leurs caractéristiques minéralogiques est relatée dans une deuxième partie (**II.C**) ainsi que les conditions de préparation des différents prélèvements d'argiles brutes sélectionnées. Et enfin la troisième partie (**II.D**) qui constitue le cœur du sujet, décrit le comportement et l'évolution en température de la microstructure des fractions argileuses de ces prélèvements.

II.B) Description des prélèvements d'argiles effectués autour des sites de production sud-gaulois :

Les engobes des sigillées qu'ils soient sud-gaulois ou italiques ont été confectionnés à partir d'une argile illitique non calcaire, saturée en potassium et riche en fer (cf. **Chapitre III**). Parmi les formations argileuses situées à proximité des centres de production étudiés, seules les pélites rouges d'origine continentale du Permien ou du Trias, présentent ces caractéristiques. C'est donc à ce type de formation argileuse que nous nous sommes intéressés.

II.B.1) La Graufesenque

Peu de formations argileuses d'origine continentale de type pélites rouges sont accessibles à proximité immédiate du site de La Graufesenque (**Figure II.B.1**). Ces niveaux affleurent beaucoup plus au sud, dans le Lodèvois ou l'épaisseur de l'ensemble des dépôts y est maximale (300 m). Ils sont également bien développés dans le Saint-Affricain. De façon plus ponctuelle, on les retrouve dans la vallée de la Muse (Saint-Beauzély, Castelnau-Pégayrols), dans celle de la Dourbie (Nant) ou encore à proximité de Sévérac-le-château.

Les plus proches affleurements sont ceux de la haute vallée de la Muse, situés à environ 15 km du site, mais le couvert végétal (forêt, prés ...) rend peu accessible ces niveaux à des prélèvements. Ceux de la région de Saint-Affrique situés à 30 kilomètres plus au Sud sont en revanche plus accessibles et notamment, ceux de la zone de Montaigut qui présentent une coupe complète de ces niveaux. L'objectif n'étant pas de retrouver la localisation exacte des gisements exploités à l'époque romaine, ce site a été sélectionné. Les niveaux du Trias supérieur trop riches en carbonates ont été rejetés et une série d'échantillonnage a été réalisée dans les zones à pélites fines des niveaux du Trias moyen et inférieur (au dessus du château de Montaigut) ainsi que dans les niveaux du Permien supérieur situé sous le château. Après une analyse chimique et étude préliminaire par diffraction des rayons X, deux prélèvements ont été sélectionnés pour l'étude en température : **Mon-4** (Trias moyen) et **Mon-7** (Permien supérieur, Thuringien).

II.B.2) Montans

Dans cette région, ce sont les formations molassiques tertiaires d'origine continentale qui prédominent (**Figure II.B.2**). Le Permien n'affleure que plus au Nord au niveau du dôme de la Grésigne (en haut à gauche de la **Figure II.B.2**), et correspond à une succession de pélites rouges à intercalations gréseuses plus ou moins conglomératiques brun-rouge (ruffes et rougier). Le Trias quant à lui n'est présent qu'au Nord de la forêt de la Grésigne au niveau de la commune de Vaour et donc relativement loin des ateliers de Montans. Par contre en contrebas du dôme (versant Sud), à quelques kilomètres au Nord du village de Montans, les molasses tertiaires ont été en grande partie recouvertes par des produits de solifluxion et d'alluvions rougeâtres à dominante argileuse, issus de l'érosion des formations permo-triasiques surincombantes. Contrairement aux deux autres sites, cette région présente donc des niveaux argileux beaucoup plus altérés. Des prélèvements ont été effectués dans les différents contextes géologiques présents du dôme de La Grésigne au village de Montans et constitués de ces différents mélanges à différents stades d'altération.

Deux d'entre eux ont ici été retenus pour l'étude en température : **Va-6,** prélevé dans la forêt de la Grésigne (au croisement du Ro Oriental et de l'Infernou) et associé à du Permien sur la carte et **Va-7**, prélevé sur la route D170 vers Luman au croisement de Cailhot et correspondant à des molasses de l'oligocène (cte 190) (**Figure II.B.2**).

II.B.3) Espalion

Par rapport au bassin de Saint-Affrique où les argiles de Montaigut ont été prélevées, la région d'Espalion se situe plus près du socle cristallin. On peut donc s'attendre à trouver une plus forte proportion de kaolinite dans les argiles. La ville d'Espalion est bâtie sur le Permien (**Figure II.B.3**). Ces terrains composés de grès rouges, d'argiles et de schistes argileux riches en oxyde de fer, profondément marqués par l'érosion, présentent une grande variété de lithofaciès (conglomérats et grès plus ou moins grossiers à stratifications planes, obliques ou entrecroisés, pélites plus ou moins fines**,** carbonates généralement dolomitisés). Ces différents faciès lithologiques dépendent des mécanismes de transport des grains (débris) et de l'environnement des dépôts. L'alimentation de ces dépôts s'est effectuée sans ambiguïté à partir du socle cernant le fossé d'effondrement naissant du Détroit de Rodez, l'écoulement prenant la direction est, sud-est. D'après **M. Picon** (**1998b**), les formations triasiques auraient, en général, un rapport K_2O/Al_2O_3 plus proche de celui mesuré dans les engobes antiques et présenteraient donc une meilleure compatibilité que les niveaux du Permien. Nos recherches se sont portées sur ces formations triasiques qui, bien que très peu développées (une dizaine de mètres), affleurent au sommet du Permien à quelques kilomètres en aval sur la rive gauche du Lot. Ces faciès détritiques marquent une reprise de sédimentation au-dessus d'une discontinuité qui couronne les formations permiennes. Les dépôts gréseux sont semblables à ceux du Permien, et les environnements quasi identiques. Ces différents niveaux argileux présentent une certaine variabilité des faciès suivant la proximité du socle cristallin.

La plupart des argiles étudiées ont été prélevées dans les niveaux affleurants les plus proches du socle. Deux d'entre elles ont été réalisées dans des niveaux plus compatibles, *a priori* triasiques, voire légèrement postérieurs : la première argile **ESP-4**, correspond à des dépôts de formations triasiques, voire limite liasiques (Hettangien inférieur) proches du socle. Elle a été prélevée à proximité de la croix de Lasbinals (route D 136 d'Alayrac à Le Cayrol via Lasbinals). Une deuxième **ESP-5**, associée cette fois à des niveaux uniquement triasiques, a été prélevée à la sortie du hameau de Ayrolles sur la route de Laguiole (D921). Une deuxième série a été réalisée au niveau de la coupe de Biounac où affleurent des niveaux s'étalant de l'Hettangien (Lias inférieur) au Permien : elle se situe sur la route qui descend de Biounac vers Espalion. Cette coupe longe à l'Est le relief avant d'atteindre Malaterre. Le seul prélèvement étudié ici, **ESP-7** correspond à la base d'un ensemble gréseux triasique limite Permien, de la coupe de Biounac, soit à 15m sous le contact Hettangien-Trias. Les deux derniers prélèvements correspondent à des niveaux datant de la fin du Trias, voire de l'Hettangien inférieur : la première prise, **ESP-9** (limite Trias-Hettangien inf-socle), qui se caractérise par des produits d'érosion, a été effectuée en bordure de champ sur la route reliant la ferme du Pouget à la D557. L'argile **ESP-10,** prélevée sur la D141 à 300m du Bousquet d'Olt vers Saint Côme, correspond sur la carte géologique à des niveaux triasiques, mais d'après Richard Ciszak dans ce secteur, il est probable qu'ils s'associent plus à l'Hettangien inférieur.

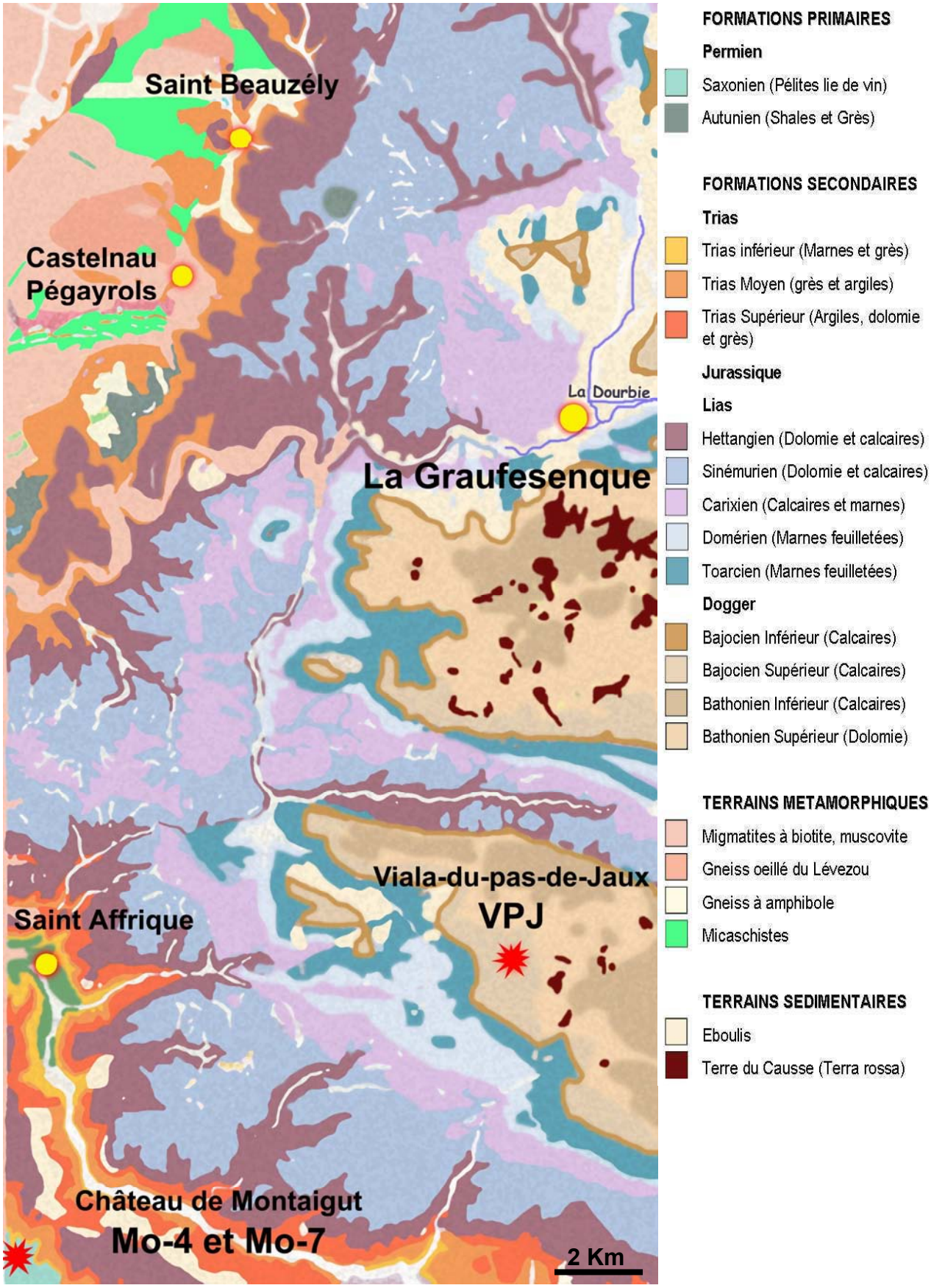


Figure II.B.1 : Carte des formations Géologiques principales des environs du site de La Graufesenque réalisée à partir des cartes géologiques à 1/50.000 éditées par le BRGM (St Beauzély-Millau-Camares, n° : 909, 935 et 961) et localisation des prélèvements d'argiles effectués dans les environs.

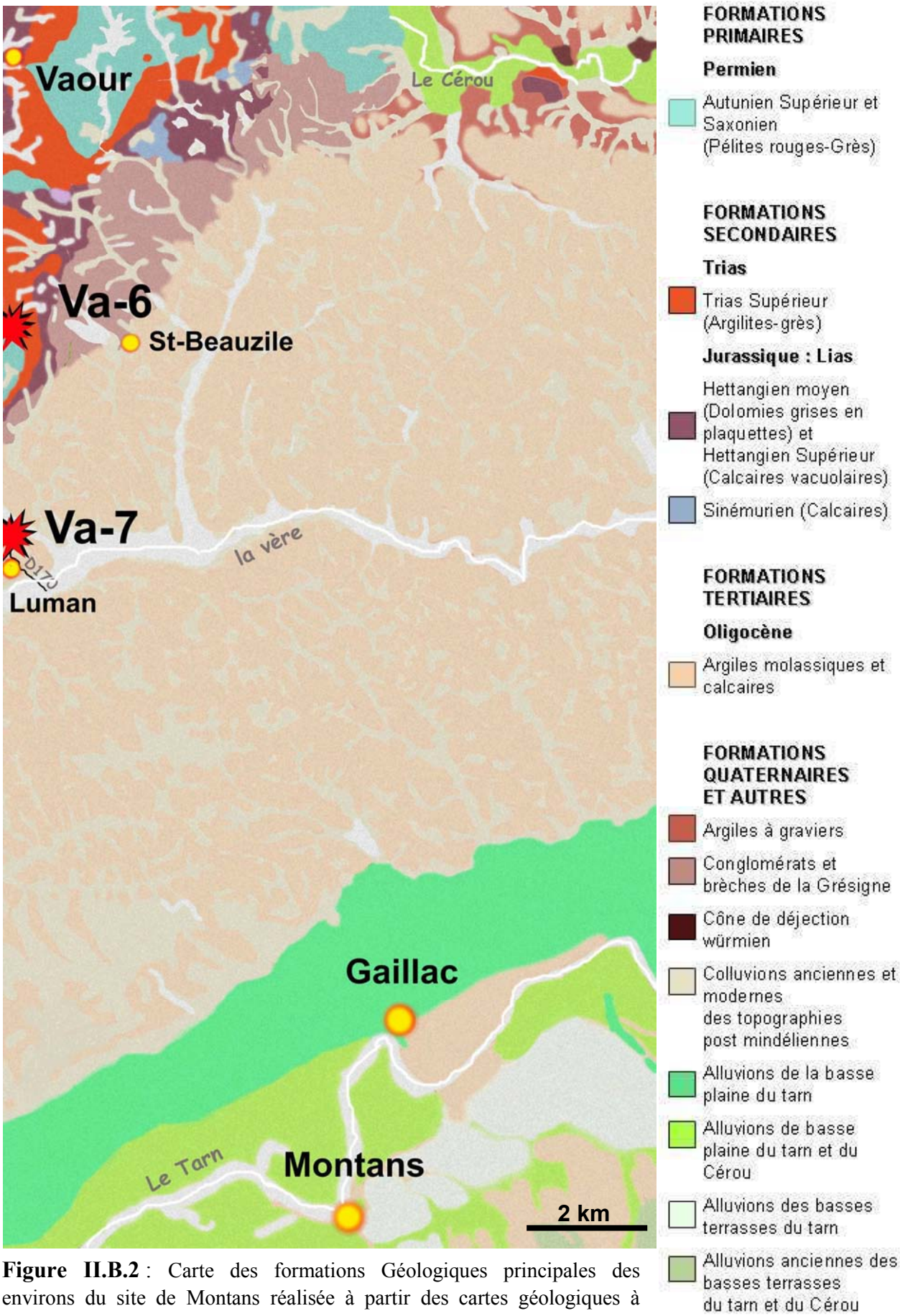


Figure II.B.2 : Carte des formations Géologiques principales des environs du site de Montans réalisée à partir des cartes géologiques à 1/50.000 éditées par le BRGM (Gaillac et Albi, n° : 958 et 932) et localisation des prélèvements d'argiles effectués dans les environs.

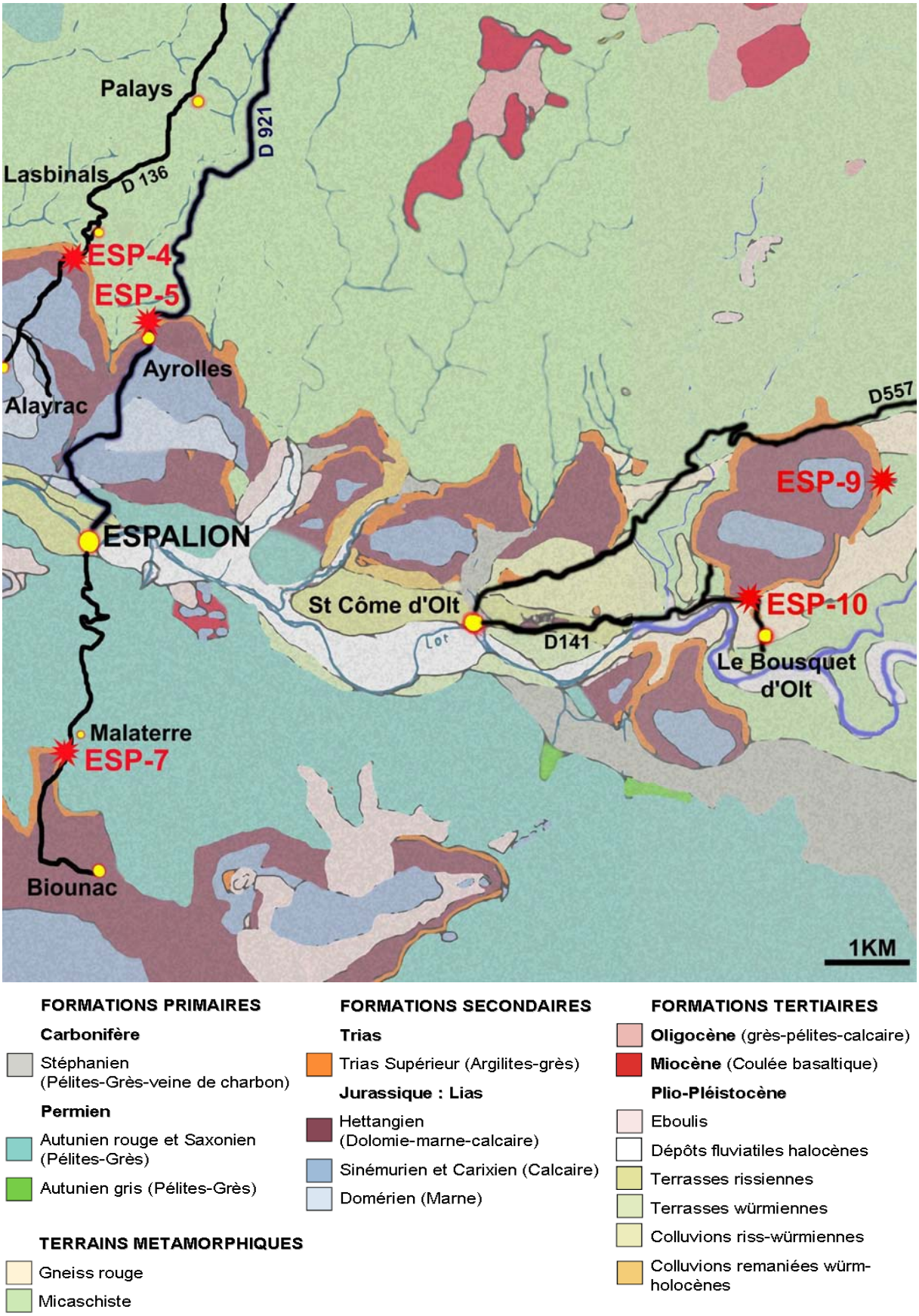


Figure II.B.3 : Carte des formations Géologiques principales des environs du site d'Espalion réalisée à partir des cartes géologiques à 1/50.000 éditées par le BRGM (Espalion, n° : 860) et localisation des prélèvements d'argiles effectués dans les environs.

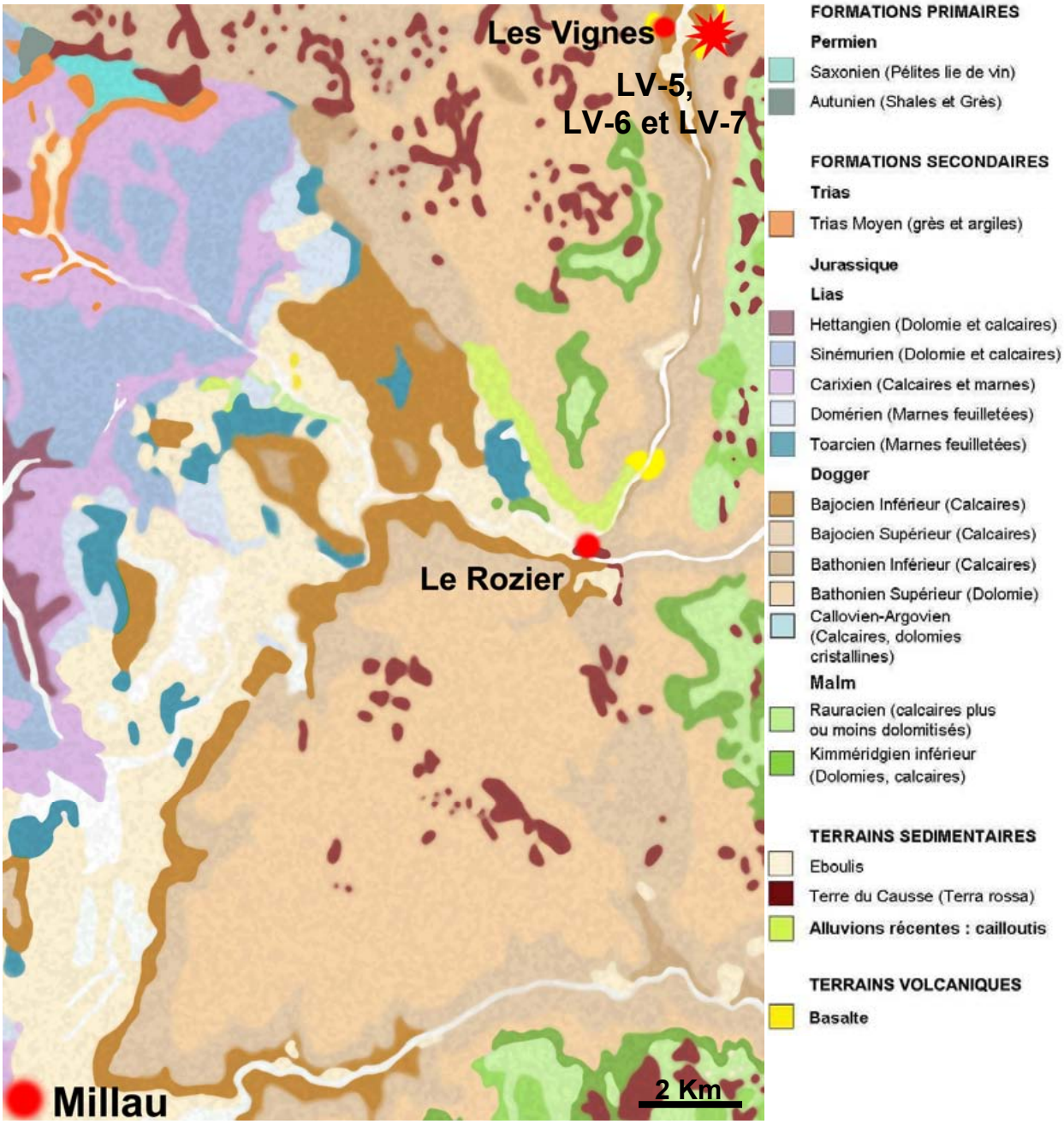


Figure II.B.4 : Carte des formations Géologiques principales aux environs de la coulée basaltique des Vignes, réalisée à partir des cartes géologiques à 1/50.000 éditées par le BRGM (St Beauzély-Millau, n° : 909 et 935) et localisation des prélèvements d'argiles effectués dans les environs.

II.B.4) Le Viala-du-Pas-de-Jaux

Cette commune aveyronnaise se situe sur le plateau du Larzac, à 20 kilomètres de Saint-Affrique et à 35 kilomètres de Millau (**Figure II.B.1**). Dans cette zone, ce sont des argiles de type karstique (argiles de décalcification, argiles rouges du « Ferralitique », argiles bauxitiques encore appelées *Terra rossa*) qui ont été prélevées. Ce type d'argiles ayant également été proposé par certains auteurs comme source potentielle des engobes, quatre de ces prélèvements ont fait l'objet d'une étude plus poussée : **VPJ-1, VPJ-2, VPJ-3, VPJ-4**.

II.B.5) Les Vignes :

Les différentes études menées par **M. Picon** (**1997**) sur les engobes jaunes des sigillées marbrées de La Graufesenque, et sur les argiles ayant pu servir à leur confection (cf. **Chapitre IV**), nous ont conduit à nous intéresser à certaines formations volcaniques plio-quaternaires dont celles de la coulée sous marine des vignes, d'âge jurassique moyen (**Figure II.B.4**). Cette coulée de basalte (généralement composé de microlites de plagioclase, de pyroxène et d'olivine souvent transformé en chlorite) présente une structure en coussins plus ou moins sphériques « pillow lava » (ou lave en coussins), qui se forme dans le cas de projections volcaniques sous-marines. Ces structures sont entourées d'un cortex vitreux qui, en s'altérant, va former des argiles vertes de type céladonite ou chlorite. Cette coulée en « pillow lava » affleure au bord de la départementale D16, qui descend du Causse Méjean jusqu'aux Vignes, à environ 1km du village des Vignes, au niveau du dernier grand virage. Des prélèvements ont donc été réalisés, à ce niveau, dans cette coulée basaltique mais surtout à sa base. Les premières analyses réalisées sur certaines de ces argiles très fines en apparence, ont mis en évidence une composition minérale essentiellement argileuse, riche en chlorite : trois prélèvements, **LV-5**, **LV-6** et **LV-7** ont été sélectionnés pour cette étude.

II.C) Nature Minéralogique et Préparation des différents prélèvements d'argile brutes sélectionnées :

II.C.1) Démarche expérimentale :

L'argile par définition est une roche sédimentaire produite par l'altération des minéraux (feldspaths, micas, amphibole, pyroxènes…) qui, soumis à des climats chauds et humides ont subi différentes contraintes mécaniques et chimiques (hydrolyses). Les produits argileux obtenus sont des Phyllosilicates : ils se caractérisent par une structure en feuillets formés par des tétraèdres qui partagent trois sommets sur quatre (les oxygènes « basaux »), le quatrième sommet (l'oxygène « apical ») étant reliée à un feuillet octaédrique (« O ») occupé par des cations différents (Al, Mg, Fe, Ti, Li...). On les classe en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0,7 ou 1 ou 1,4 nm). C'est cette structure particulière qui confère à l'argile ces intéressantes propriétés que sont la capacité d'absorption et la plasticité. L'interstice inter feuillets peut contenir de l'eau qui va leur permettre de glisser les uns sur les autres, ainsi que des ions. Il en résulte des variations de la distance inter feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation), ou s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures). La viscosité va donc dépendre de la quantité d'eau rajoutée, mais également du type d'argile (illite, chlorite, smectite, kaolinite...). Toutes n'ont pas au départ la même composition chimique, la même structure, ni la même distance inter-feuillets qui est par exemple beaucoup plus faible pour les argiles de type kaolinite, que pour les autres. Les formations argileuses (rarement pures) peuvent contenir des argiles de différentes natures mais également d'autres minéraux (quartz, feldspaths, calcite, oxyde de fer…) de granulométrie variable : ce sont donc des **matériaux complexes**.

Par ce fait, leur viscosité et leur comportement en température peuvent dépendre de nombreux paramètres, comme la présence en plus ou moins forte quantité de différents minéraux ainsi que leur granulométrie et bien sûr les conditions de préparation et de cuisson de ces argiles. Il est difficile de pouvoir contrôler et étudier en détails l'influence de tous ces facteurs. C'est pourquoi tous les prélèvements ont été étudiés selon le même protocole, en essayant de se placer dans des conditions (de préparation et de cuisson) particulières, nous

permettant de limiter au maximum l'influence de certains de ces paramètres. Il est bien évident que ces conditions sont avant tout établies en fonction de nos connaissances actuelles des sigillées antiques, comme l'atmosphère de cuisson ou encore le degré de préparation des engobes que nous arrivons maintenant à évaluer plus précisément. Tous ces éléments doivent être pris en compte, mais une large part du procédé demeure encore inconnue ; il ne s'agit donc pas de réaliser une étude « d'archéologie expérimentale » visant à reproduire des sigillées à l'identique, mais bien de comprendre les mécanismes réactionnels conduisant à l'obtention de l'engobe : il semble nécessaire dans ce cas d'imposer des conditions limites de laboratoire (préparation et cuisson) et un protocole précis, afin de s'affranchir de l'influence de certains facteurs.

II.C.2) Nature minéralogique des prélèvements d'argiles brutes sélectionnés :

Les formations argileuses sont constituées de minéraux argileux mais également d'autres minéraux comme les quartz, feldspaths, oxydes de fer... Pour définir convenablement la nature minéralogique de la fraction argileuse, il est nécessaire au préalable d'éliminer un maximum de ces minéraux (sable ou dégraissant pour les artisans potiers) par décantation, ce qui sera fait par la suite. Mais il nous semblait intéressant au préalable de caractériser la fraction non argileuse et ainsi de déterminer quels sont les dégraissants naturels contenus dans ces différents prélèvements. Avant préparation et sédimentation des différentes argiles sélectionnées, leur composition minérale a donc été étudiée par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur les diffractomètres du CEMES en géométrie Bragg-Bretano après un simple broyage, afin d'homogénéiser les préparations et d'éviter la présence de gros cristaux (<50μm).

Le broyage permet d'obtenir très facilement de fines particules présentant plusieurs orientations cristallographiques, et donnant ainsi une bonne représentation du matériau initial. Les mesures n'ayant pas toutes été réalisées avec le même diffractomètre, les diagrammes ont été représentés en fonction de $\sin\theta/\lambda$, de façon à s'absoudre des variations de longueur d'onde et ainsi pouvoir comparer tous les diagrammes entre eux.

Les argiles permo-triasiques prélevées aux alentours d'Espalion (**ESP-4**, **ESP-5**, **ESP-7**, **ESP-9** et **ESP-10**), de Montaigut (**Mon-4** et **Mon-7**), ou encore celles prélevées aux alentours de Montans, issues en partie de l'érosion des formations permo-triasiques surincombantes (**Va-6** et **Va-7**), présentent de grandes similitudes minéralogiques (**Figure II.C.1**). Ce sont des argiles contenant une forte proportion de quartz, des feldspaths (orthose, anorthite voire plus exceptionnellement de l'albite) et également de l'hématite plus ou moins bien cristallisée qui leur donne à toute une coloration naturellement rouge. On dénote toutefois quelques variations suivant leur origine géologique.

Les trois prélèvements espalionnais associés à des niveaux du Trias (**ESP-4**, **ESP-9** et **ESP-10)** ainsi que le prélèvement **ESP-7** (limite Trias/Permien) sont minéralogiquement parlant très proches (**Figure II.C.1a et II.C.1c**). Parmi les constituants (ou minéraux) non argileux (dégraissant pour les artisans céramistes), le quartz est bien sûr la phase majoritaire mais on dénote également la présence d'un feldspath potassique, l'orthose ($KAlSi_3O_8$) relativement bien cristallisé et dont la deuxième réflexion principale apparaît nettement aux alentours de $\sin\theta/\lambda=0.154$ (la première étant confondue avec la réflexion principale du quartz). Le prélèvement **ESP-4** est celui qui en contient le plus. Un léger épaulement vers $\sin\theta/\lambda=0.156$, pourrait être éventuellement associé à la raie principale de l'anorthite, feldspath plagioclase de formule $CaAl_2Si_2O_8$. Les trois autres prélèvements (**ESP-7, 9** et **10**) contiennent moins d'orthose, mais la présence d'anorthite est nettement perceptible. Les taux d'anorthite les plus élevés, sans toutefois dépasser ceux de l'orthose, sont observés pour les

prélèvements **ESP-7** et **ESP-9**. Ces quatre argiles brutes de couleur rouge contiennent toutes de l'hématite (Fe_2O_3). Dans le cas du prélèvement **ESP-7**, les deux raies principales de l'hématite sont bien définies avec des largueurs à mi-hauteur relativement faibles. En revanche pour les trois autres prélèvements, la raie principale à $\sin\theta/\lambda=0.185$ correspondant au plan (104) de l'hématite est de faible intensité et se distingue difficilement d'une réflexion de l'illite, avec laquelle elle forme une large bande. La seconde raie la plus intense à $\sin\theta/\lambda=0.198$, est mieux définie et relativement fine notamment pour l'argile **ESP-10**.

Comme pour les autres échantillons, la phase majoritaire du prélèvement **ESP-5** (Trias) est le quartz (**Figure II.C.1b**). Quelques réflexions sont attribuables à des feldspaths de type orthose et anorthite, mais les raies sont peu intenses et mal définies. L'hématite est également présente, mais là encore les raies qui lui sont associées sont de très faible intensité. On dénote également la présence de calcite (raie principale à $\sin\theta/\lambda=0.165$) dans cet échantillon (**ESP-5)** ainsi que dans le prélèvement **ESP-7**. Elle est à peine perceptible pour **ESP-5** mais pour le prélèvement **ESP-7**, la raie principale est bien définie.

Les deux prélèvements provenant de la région montanaise (**Va-6** et **Va-7),** issus d'un contexte géologique différent, se caractérisent par une proportion importante de minéraux non argileux ou dégraissants, dont la phase majoritaire est le quartz (**Figure II.C.1d**).

Les deux échantillonnages effectués près du site de Montans (**Va-6** et **Va-7)** sont issus d'un contexte géologique différent. Le prélèvement **Va-7** provient des molasses du tertiaire contaminées par des sédiments permo-triasiques à dominante argileuse de la forêt de la Grésigne, tandis que **Va-6** a été prélevé directement dans les niveaux du Permien. Minéralogiquement parlant ces deux échantillonnages sont fortement chargés en sable ou dégraissant dont la phase majoritaire est le quartz, en particulier **Va-7** (**Figure II.C.1d**).

En plus du quartz, le prélèvement **Va-7** contient de l'orthose dont les raies principales sont clairement identifiables. L'anorthite est également détectée, mais sa raie principale est d'intensité relativement faible. La présence d'hématite est attestée : les deux raies principales qui lui sont associées, bien que de faible intensité, ressortent bien du bruit de fond. L'échantillon **Va-6**, contient de l'anorthite : de nombreuses raies relativement bien définies correspondant à ce feldspath plagioclase sont visibles sur le diagramme. Pour cet échantillon, le signal de l'hématite est plus important que pour le prélèvement **Va-7**. Les trois raies principales sont relativement bien définies.

Les deux prélèvements de Montaigut sélectionnés proviennent l'un du Trias **Mon-4**, et l'autre du Permien, **Mon-7** (**Figure II.C.1e**). La fraction sableuse du prélèvement **Mon-4** est majoritairement constituée de quartz mais contient également de l'orthose. L'anorthite est aussi détectée mais en moindre quantité. Le signal de l'hématite n'est pas très important, mais bien identifiable par ses deux raies principales. **Mon-7** est différent : il contient du quartz, de l'hématite et des feldspaths, mais cette fois-ci, il s'agit d'un feldspath sodique de type « albite » ($NaAlSi_3O_8$), qui présente également de nombreuses réflexions bien visibles sur le diagramme de diffraction. Cet échantillon contient également de la dolomite qui est un carbonate double de calcium et de magnésium ($CaMg(CO_3)_2$), et qui se caractérise par un pic très fin et très intense à $\sin\theta/\lambda=0.173$.

Les argiles prélevées au niveau de la coulée basaltique sous marine des Vignes, d'âge jurassique moyen, sont très différentes des formations étudiées jusqu'à présent. Elles découlent de l'altération du cortex vitreux des « pillow lava » qui conduit à la formation d'argiles vertes de type céladonite ou chlorite. Des diagrammes de diffraction ont été réalisés sur trois prélèvements, **LV-5**, **LV-6** et **LV-7** (**Figure II.C.3a**). Le prélèvement **LV-5** de couleur jaune correspond à des niveaux basaltiques plus ou moins altérés : on détecte effectivement la présence de micas de type biotite. La biotite possède une structure très proche de la chlorite et présente des raies aux mêmes angles. Quelques unes apparaissent

cependant à des angles où la chlorite n'en a pas ce qui permet d'affirmer qu'elle est bien présente. Il est par contre impossible de savoir si cet échantillon contient aussi de la chlorite seulement à partir de son diagramme de diffraction. Cependant malgré sa coloration jaune marron, caractéristique de la présence de biotite peu altérée, ce prélèvement présente une texture légèrement argileuse, puisqu'en séchant, la matière suffisamment plastique a pris la forme de son contenant et est resté figée en plaquette. Il semble donc plus probable qu'il soit constitué à la fois de biotite et de l'argile issus de son altération à savoir la chlorite. Il contient également de l'orthose qui se caractérise par des pics intenses et bien définis ainsi que de l'hématite. Mais étant donné son faible degré d'altération, cet échantillon n'a pas été étudié par la suite. Pour les deux prélèvements **LV-6** et **LV-7**, les zones d'argile de couleur rouge ont été séparées des vertes et analysées séparément : la fraction verte se différencie de la rouge par l'absence d'hématite. Hormis l'hématite, les quatre échantillons (**LV-6** et **LV-7** rouge et verte) ont une composition minérale très similaire et caractéristique de ce type de formations. Ces prélèvements bruts, de granulométrie très fine, se caractérisent en effet par la prépondérance de la fraction argileuse. Le quartz est difficile à détecter car sa raie principale à $\sin\theta/\lambda=0.149$ se confond avec une raie importante de l'illite. Le prélèvement **LV6** n'en contient apparemment pas mais pour l'échantillon **LV-7**, un doute subsiste si on se base sur les rapports d'intensité. La raie à $\sin\theta/\lambda=0.149$ est un peu trop intense pour n'être attribuable qu'à de l'illite. Quelques raies peuvent être associées à l'orthose, mais elles ne sont que de faible intensité. Les raies de l'orthose sont mieux définies et de plus forte intensité pour le prélèvement **LV-7**. Seule cette argile (**LV-7)** a par la suite été décantée et étudiée. Les parties aussi bien rouges que vertes, difficiles à séparer sur de grosses quantités, ont été inclues dans la même préparation avant broyage et sédimentation.

Les argiles prélevées dans la commune du Viala-du-Pas-de-Jaux sont également très différentes des formations permo-triasiques étudiées jusqu'à présent. Elles correspondent à des formations de type karstique plus communément appelées « terre des causses » ou « terra rossa » : il s'agit d'argiles rouges de décalcification (argiles bauxitiques, argiles rouges du « Ferralitique ») qui suite au lessivage, se sont appauvries en silice et en métaux alcalins et alcalino-terreux (K, Na, Ca, Mg) laissant un dépôt résiduel riche en Aluminium et en oxyde de fer. Les diagrammes de diffraction des quatre prélèvements bruts (**VPJ-1**, **VPJ-2**, **VPJ-3** et **VPJ-4**) sont effectivement caractéristiques de ce type de formations : ils ont une composition minérale très similaire qui est marquée par la prépondérance de la fraction argileuse (**Figure II.C.3b**). Le quartz est présent mais en quantité moindre par rapport aux prélèvements permo-triasiques. Quelques raies de très faible intensité, peuvent être attribuées à l'orthose. Ces argiles rouges contiennent de l'hématite relativement mal cristallisée comme en atteste la largeur des raies qui lui sont associées. Seuls les trois prélèvements (**VPJ-2**, **VPJ-3** et **VPJ-4**), ont été par la suite broyés, décantés et étudiés.

II.C.3) Préparation des prélèvements d'argiles brutes sélectionnés :

Les engobes antiques ont été réalisés à partir d'argile finement décantée (cf. **Chapitre III**). L'étude de la microstructure des engobes italiques et sud-gauloises a mis en évidence une granulométrie des grains de quartz inférieure à 5 µm, voire moins pour les sigillées italiques. Les grains de quartz subissant peu de modifications lors de la cuisson, on peut raisonnablement supposer que la granulométrie de la préparation argileuse utilisée pour la confection des engobes avait une granulométrie équivalente. Aussi nous avons choisi de centrer notre étude sur la fraction fine. Le tri granulométrique a été réalisé par sédimentation au Laboratoire des Mécanismes et des Transferts en Géologie (LMTG) par Chantal Aneto. Dans un premier temps, les prélèvements bruts ont été broyés mécaniquement (bols de

broyage en Agathe empilés). Cette méthode permet d'obtenir rapidement de fines particules de matière, sans entraîner de diffusion chimique, et donc sans dénaturer le matériau initial. Après broyage mécanique, la poudre est versée dans une colonne à décantation en verre et recouverte d'eau. Ce procédé de séparation appelé « sédimentation », consiste à laisser se sédimenter les particules en suspension dans le liquide pour pouvoir les séparer. La sédimentation est basée sur la loi de Stokes et peut se définit comme tel :

$$\boldsymbol{t}(mn) = 190\, \boldsymbol{x}(cm) \,/\, \boldsymbol{d}(\mu m)^{2}$$

où ***t*** est le temps de sédimentation donné en minute, ***x*** la profondeur de descente des particules donné en cm, et ***d*** le diamètre des particules donné en µm.

Pour extraire la fraction argileuse inférieure à 2 µm d'une suspension agitée au temps t=0, il faut donc prélever au temps t = 1h35 mn, à l'aide d'une seringue ou d'une trompe à eau (dans le cas de grandes quantités à séparer), les deux centimètres supérieurs de cette suspension. Cette ponction est effectuée lentement et en continu afin d'éviter les turbulences qui provoqueraient le prélèvement de particules hors calibre. En réalité, les particules argileuses n'étant pas de forme sphérique, mais plutôt en forme de plaquettes, leur chute se trouve retardée par rapport à la théorie. La loi de sédimentation des particules argileuses s'écarte donc légèrement de la loi de Stokes. Cependant, des expériences basées d'une part sur des comptages de particules effectués sur des clichés de microscopie électronique à transmission et d'autres part sur des essais pratiqués à Lille à l'aide d'un Sérigraphe (**Holtzapffel T. et Chamley H.**, **1983**), ont montré que la quantité de particules hors calibre n'excède jamais 5 à 10 % de la fraction granulométrique prélevée. Pour chaque prélèvement, la fraction ainsi récupérée est ensuite versée dans un bécher ou l'eau va s'évaporer progressivement. On récupère cette fraction fine sous forme d'une poudre sèche.

II.C.4) Nature minéralogique des fractions fines des prélèvements d'argiles sélectionnés : influence de la sédimentation sur la composition minérale (éléments éliminés) :

Comparés aux diagrammes de diffraction des prélèvements bruts, ceux des fractions fines montrent une forte diminution des raies des minéraux non argileux, notamment du quartz et de certains feldspaths. C'est d'autant plus marqué pour les 6 prélèvements présentant avant préparation une forte proportion de matériaux grossiers de granulométrie supérieure à 2 µm : les quatre prélèvements espalionnais (**ESP-4**, **ESP-7, ESP-9** et **ESP-10**) ainsi que les deux échantillons prélevés autour de Montans (**Va-6** et **Va-7**) (**Figure II.C.1a, II.C.1c** et **II.C.1d**). Même si il en reste encore une proportion non négligeable dans la fraction fine, une quantité importante de quartz a été éliminée. **ESP-4**, **ESP-7**, **ESP-10** et **Va-7**, en ont également perdu une proportion importante. L'anorthite en revanche dont les réflexions étaient à peine visibles sur les diagrammes de la fraction totale, n'a pas disparu. C'est même le contraire, elle est maintenant plus facilement identifiable grâce à l'élimination d'une bonne partie de l'orthose. Ainsi, l'épaulement à $\sin\theta/\lambda=0.156$, associé à la réflexion principale de ce feldspath est mieux marqué, notamment pour l'échantillon **ESP-4,** ce qui permet de confirmer sa présence en grains beaucoup plus fins que ceux de l'orthose. L'élimination du quartz entraîne une perte en silicium, mais c'est surtout le départ de l'orthose qui va pouvoir influencer le rapport K_2O/Al_2O_3, puisque ce rapport est beaucoup plus important dans ce feldspath (proche de un), que dans n'importe quel type d'argile. Pour l'échantillon **ESP-9,** c'est différent : l'orthose était présente en grain relativement fin et n'a donc pas disparu après

séparation de la fraction fine. Après sédimentation, c'est donc le prélèvement qui contient le plus d'orthose. En revanche l'anorthite a été pratiquement complètement éliminée cette fois-ci. Pour l'argile **Va-6**, qui contenait au départ de l'anorthite en forte proportion, on constate également une élimination importante de ce feldspath, même si comme pour le quartz, la fraction fine en contient encore.

L'élimination de la fraction grossière a permis de mettre en évidence, la présence de calcite dans le prélèvement **Va-7**. Sa raie principale ($\sin\theta/\lambda$=0.165) bien que faible a un signal faible. L'échantillon **ESP-7** présentait déjà une raie bien définie à cet angle. L'élimination de la fraction grossière n'a pas fait disparaître la calcite dont le signal est, proportionnellement plus important après décantation. Tous les autres prélèvements présentaient déjà, avant décantation une granulométrie très fine : peu de minéraux grossiers ont donc été éliminés. Pour les prélèvements **ESP-5** et **Mon-4**, seule une faible proportion de quartz a disparu pendant le processus. La calcite, qui était à peine visible dans l'argile triasique **ESP-5** (**Figure II.C.1b**) n'a pas été éliminée et au contraire la raie principale associée à cette phase ($\sin\theta/\lambda$=0.165) est maintenant bien définie. L'orthose, présente en très faible quantité et vraisemblablement en grains très fins dans cet échantillon, ne semble pas avoir été éliminée non plus. Une bonne partie de ce feldspath a cependant disparu pendant l'affinage du prélèvement **Mon-4** (**Figure II.C.1e**), contrairement à l'anorthite qui apparaît plus distinctement sur le diagramme après élimination de l'orthose. De toutes ces argiles permo-triasiques, l'échantillon **Mon-7** est celui qui présente la plus fine granulométrie et donc une très faible quantité de matériaux grossiers : en effet les pics du quartz n'ont pas du tout perdu d'intensité par rapport aux autres phases. L'albite ne semble pas avoir été non plus éliminée. Seul le carbonate de type « dolomie » qui n'a été détecté que dans ce prélèvement, a presque complètement disparu durant le processus de lavage.

L'élimination de la fraction supérieure à 2 µm a permis d'augmenter l'intensité du signal de la fraction argileuse. Cette évolution est évidemment plus importante pour les six prélèvements (**ESP-4**, **ESP-7, ESP-9**, **ESP-10**, **Va-6** et **Va-7**) qui contenaient avant préparation une plus forte proportion de matériaux grossiers. La fraction argileuse des quatre prélèvements **ESP-4**, **ESP-7, ESP-9** et **ESP-10** contient une part non négligeable d'illite, mais également une proportion importante de kaolinite, qui se caractérise par des raies relativement fines et bien définies. Dans le cas du prélèvement **ESP-9**, la décantation a permis d'accentuer très fortement le signal de la kaolinite : il est à présent plus intense que celui de l'illite, contrairement aux trois autres prélèvements (**ESP-4**, **ESP-7**, **ESP-10**). Le cinquième prélèvement espalionnais **ESP-5 (**Trias**)** (**Figure II.C.1b**) se distingue légèrement des quatre autres : sa fraction argileuse est en effet uniquement constituée d'illite. De plus, les raies aux petits angles associés aux plans (001) et (002) de cette phase, sont plus larges et de plus faible intensité que les deux raies à $\sin\theta/\lambda$=0.111 et 0.194 associées respectivement aux plans (020) et (-131), qui sont en revanche bien définies. Leur largeur à mi-hauteur est même plus importante que pour les autres prélèvements. Ces variations peuvent s'expliquer par des différences d'orientation et de taille des cristaux. Les cristaux d'illite, qui se présentent sous forme de plaquette normale à l'axe **c**, ont, dans le cas d'échantillons de poudre légèrement pressés, tendance à être préférentiellement orientés suivant cet axe**,** ce qui explique l'intensité plus forte des raies de type (00l) observée pour les prélèvements **ESP-4**, **ESP-7**, **ESP-9** et **ESP-10**. En revanche, les cristaux d'illite du prélèvement **ESP-5** qui sont vraisemblablement beaucoup plus petits et mélangés aux autres phases cristallines (quartz, feldspaths, hématite...), ont une distribution d'orientation plus isotrope. L'élargissement des raies de diffraction de type (00l) atteste d'une faible cohérence (ou périodicité) suivant l'axe c. Ceci peut être dû soit à une taille réduite des cristallites suivant cette direction soit à du désordre dans l'empilement des plans suivant c. Pour les deux prélèvements effectués près du site de Montans, **Va-6** et **Va-7** (**Figure II.C.1d**), l'illite est la phase argileuse prépondérante. Comme

dans le cas de l'échantillon **ESP-5**, pour le prélèvement **Va-7**, les raies associées aux plans (001) et (002) sont plus larges et de plus faible intensité que les autres raies. Le diagramme de diffraction réalisé sur la fraction fine de ces deux prélèvements révèle la présence d'autres phases argileuses comme la chlorite dont la réflexion d'intensité maximale apparaît clairement aux petits angles aux environ de $\sin\theta/\lambda=0.03$. Mais en présence de chlorite il est difficile de vérifier la présence de kaolinite, tant certaines de leurs réflexions sont proches. Les quelques raies qui pourraient la différencier de la chlorite sont soit imperceptibles, car absentes ou trop peu intenses, soit trop proches des raies associées à l'illite ou encore à l'anorthite : ce feldspath présente toujours un signal très fort associé à un grand nombre de réflexions, ce qui perturbe grandement l'identification de phases minoritaires et dans le cas de l'échantillon **Va-6**, l'anorthite est une des phases majoritaires. De plus, par sa structure en feuillets, l'argile a tendance à s'orienter naturellement lorsqu'on la dépose sous forme de poudre et cette orientation préférentielle peut gêner l'analyse. C'est pourquoi les géologues en général appliquent un protocole particulier pour différencier les argiles.

Ces divers traitements, visant à modifier l'espace inter-feuillets ont ainsi été appliqués sur la fraction fine des cinq prélèvements **ESP-4**, **ESP-5**, **ESP-7**, **Va-6** et **Va-7**, par François Martin et l'équipe de géologues du LMTG qui gère la diffraction des rayons X. Des lames orientées ont dans un premier temps été confectionnées : elles permettent de présenter, au faisceau incident, le plus grand nombre de plans réticulaires de densité maximum (parallèles à l'allongement du minéral), ce qui améliore la réponse des minéraux argileux à la diffraction des rayons X. Par la suite, plusieurs traitements mettant en évidence la variabilité de l'équidistance entre les feuillets des argiles ont été effectués sur ces lames orientées. Pour chaque argile, trois diffractogrammes ont été ainsi obtenus : sur un échantillon non traité, un autre soumis à un chauffage de deux heures à 550 °C pour faire disparaître la kaolinite, et le dernier exposé à une vapeur d'éthylène glycol pendant deux heures. Cette dernière opération permet de faire « gonfler » les argiles dites « gonflantes » comme la smectite, pour qui l'équidistance passe de 14 Å à 17 Å, après avoir été exposé à ces vapeurs. En regardant l'évolution des pics de diffraction aux faibles angles selon le traitement, on peut ainsi reconnaître l'argile (**Figure II.C.2**).

Dans un premier temps, ces analyses ont permis de démontrer que ces cinq prélèvements ne contenaient pas d'argiles gonflantes : aucune différence n'est perceptible entre le diffractogramme de l'échantillon non traité et celui traité à l'éthylène glycol. Il n'y aucun doute quand à la présence de kaolinite pour les deux échantillons **ESP-4** et **ESP-7**, puisque les réflexions associées à cette phase disparaissent après chauffage à 550°C. Le prélèvement **ESP-5** (**Figure II.C.1b**) n'en contient par contre pas du tout, ce que nous révélait déjà la diffraction sur poudre. Ces analyses sont en revanche assez intéressantes, dans le cas des deux prélèvements de Vaour pour qui le procédé d'affinage a permis d'identifier clairement la chlorite, mais difficilement la kaolinite. Les diagrammes des échantillons non traités présentent une raie à environ $\sin\theta/\lambda=0.071$ pouvant aussi bien correspondre à la kaolinite qu'à la chlorite. Or pour ces deux prélèvements, ce pic a disparu des diagrammes sur lame chauffée à 550°C, alors que la raie associée à la chlorite à $\sin\theta/\lambda=0.034$ est toujours bien visible. Ceci nous permet donc bien de confirmer la présence d'une petite quantité de kaolinite dans ces deux argiles. L'échantillon **Mo-4** (**Figure II.C.1e**) ne contient que de l'illite dans sa fraction argileuse: ses raies principales sont relativement fines et toutes bien définies. Le prélèvement **Mon-7** (**Figure II.C.1e**) est principalement constitué d'illite, mais la présence de chlorite ne fait aucun doute. Les trois réflexions de plus forte intensité sont bien visibles sur le diagramme, y compris la plus importante située aux petits angles, aux environs de $\sin\theta/\lambda=0.034$.

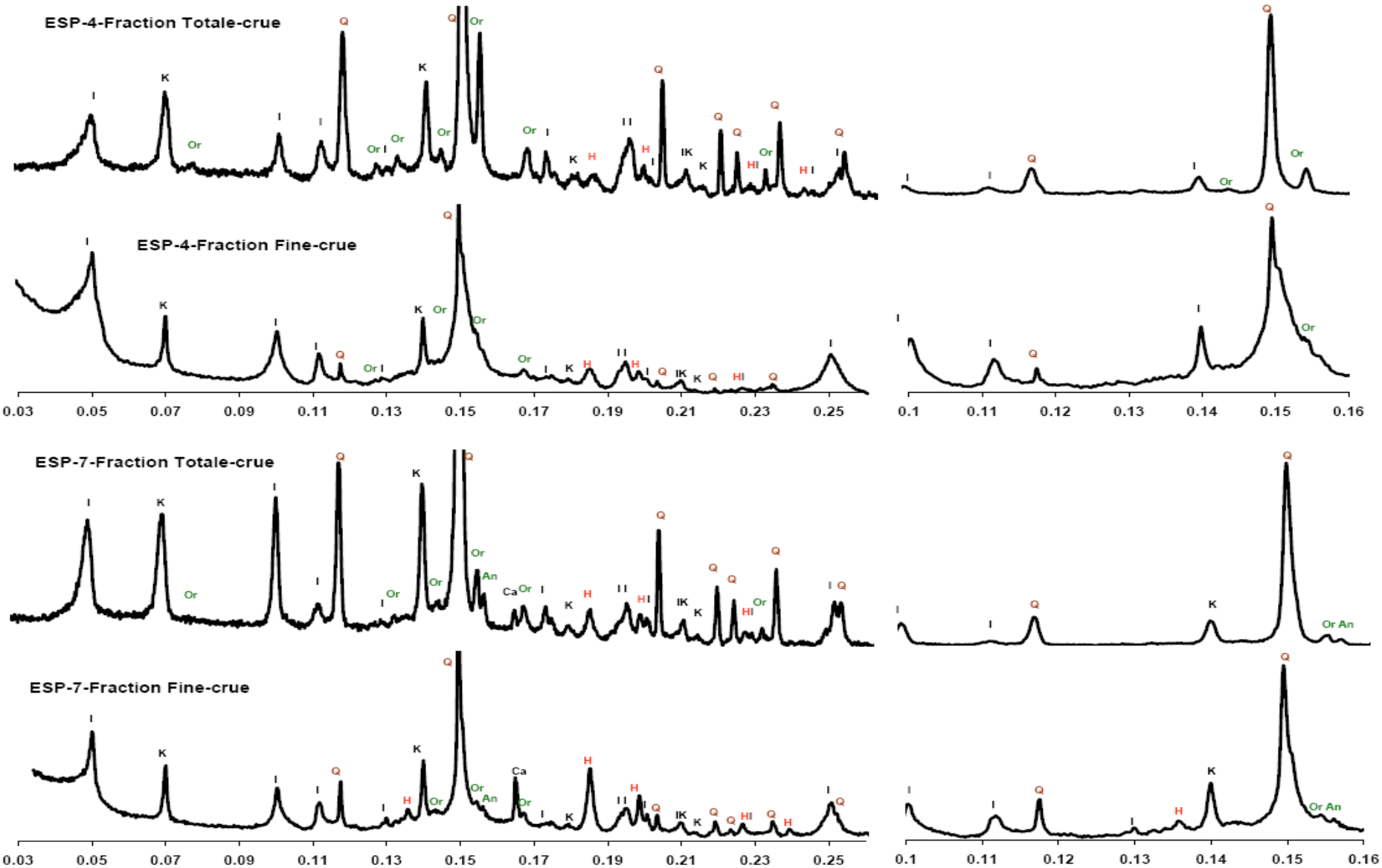


Figure II.C.1a : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour les fractions totales et fines des prélèvements **ESP-4** et **ESP-7** (Q : quartz, I : Illite, K : Kaolinite, An : Anorthite, Or : Orthose, Ca : Calcite, H : Hématite)

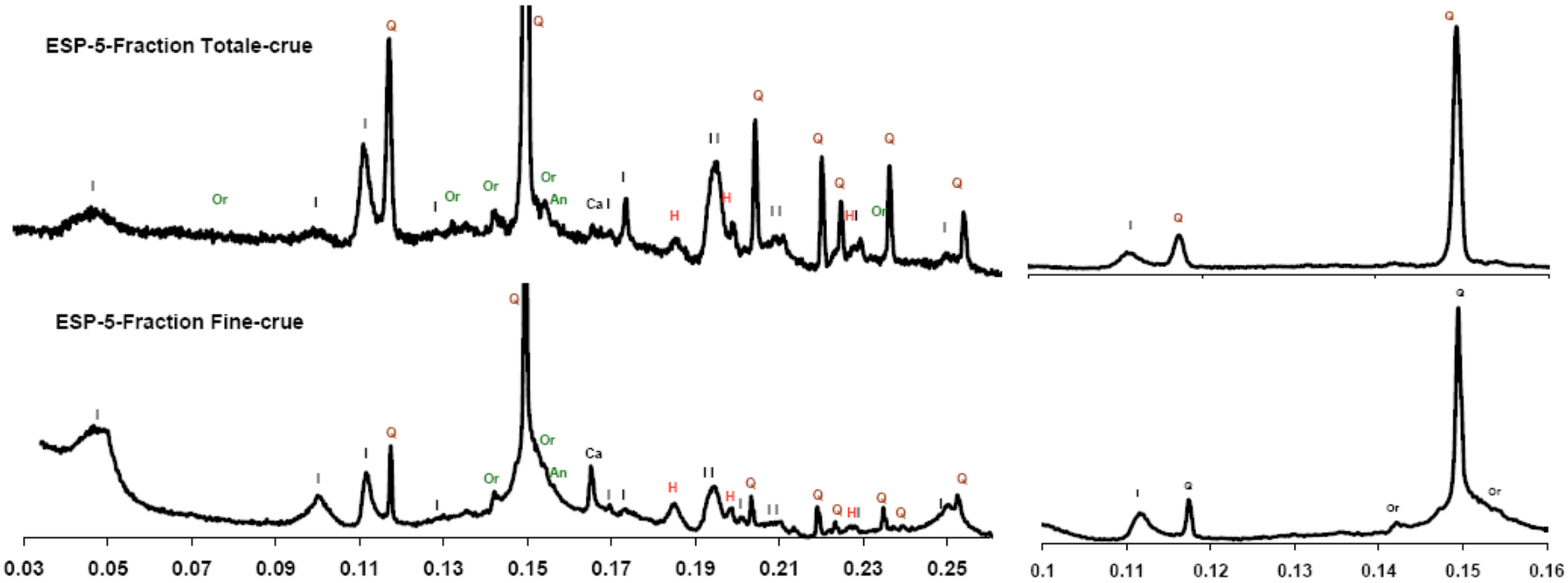


Figure II.C.1b : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour la fraction totale et fine du prélèvement **ESP-5** (Q : quartz, I : Illite, An : Anorthite, Or : Orthose, Ca : Calcite, H : Hématite).

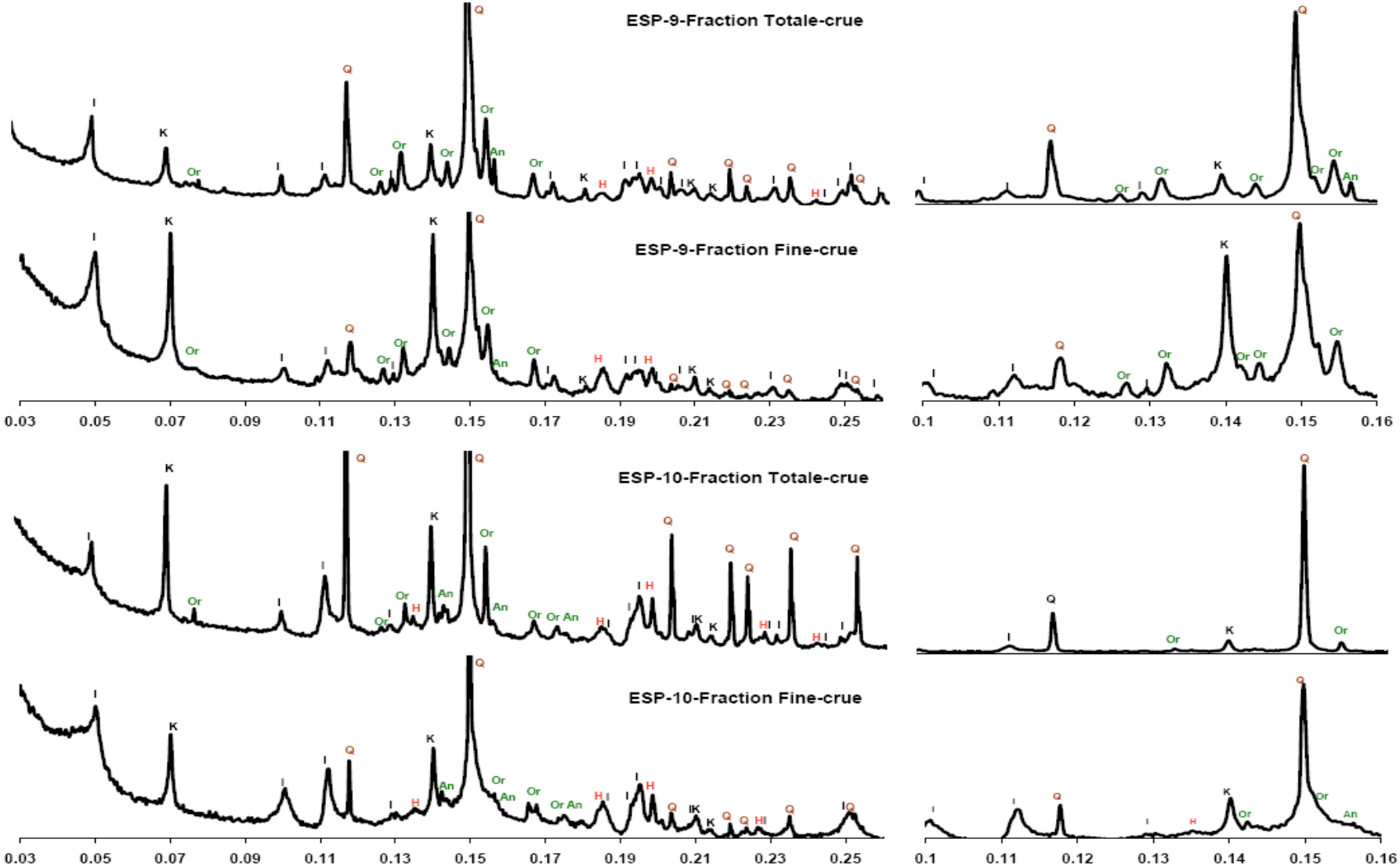


Figure II.C.1c : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour les fractions totales et fines des prélèvements **ESP-9** et **ESP-10** (Q : quartz, I : Illite, K : Kaolinite, An : Anorthite, Or : Orthose, H : Hématite).

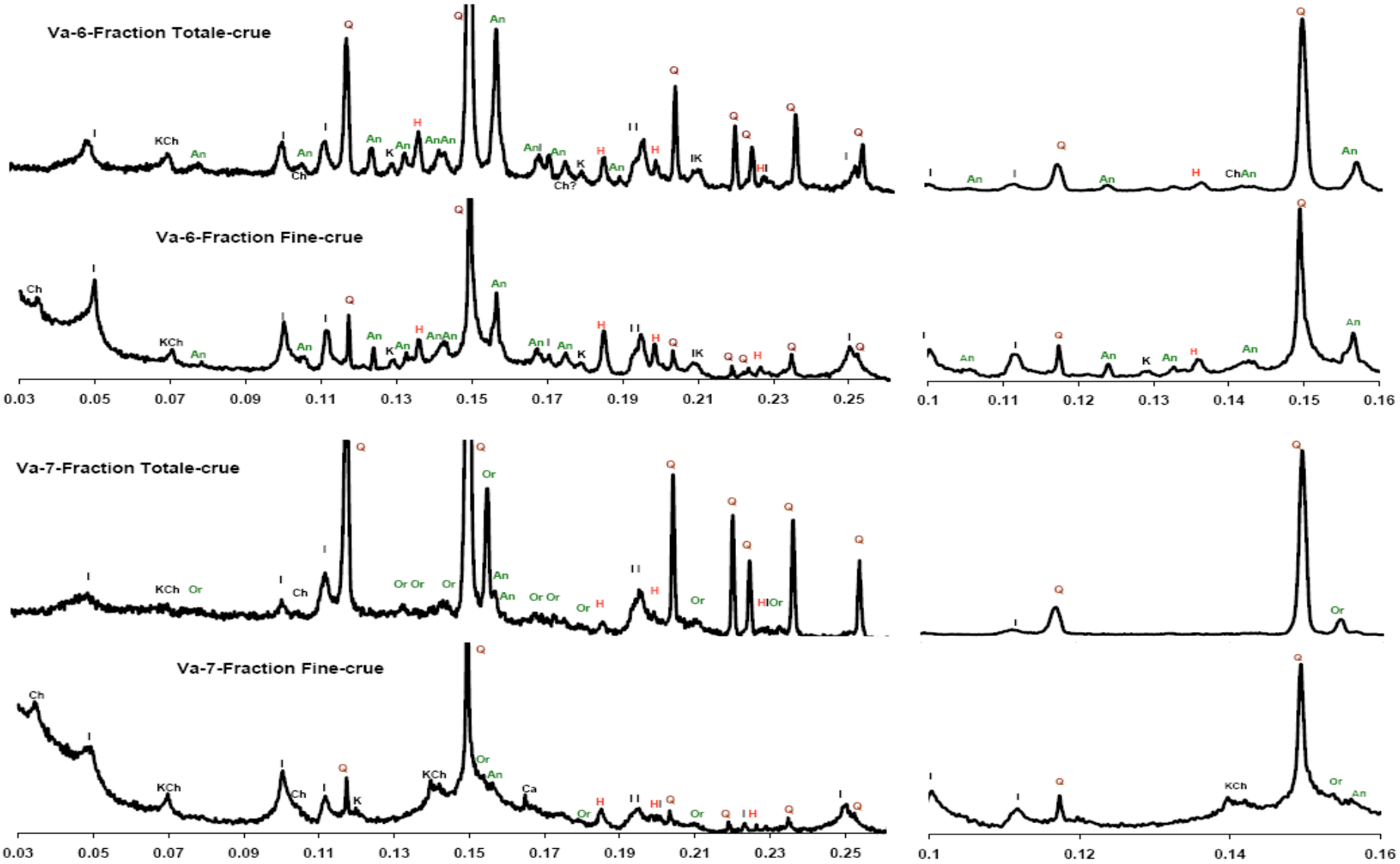


Figure II.C.1d : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour les fractions totales et fines des prélèvements **Va-6** et **Va-7** (Q : quartz, I : Illite, Cl : Chlorite, K : Kaolinite, An : Anorthite, Or : Orthose, Ca : Calcite, H : Hématite).

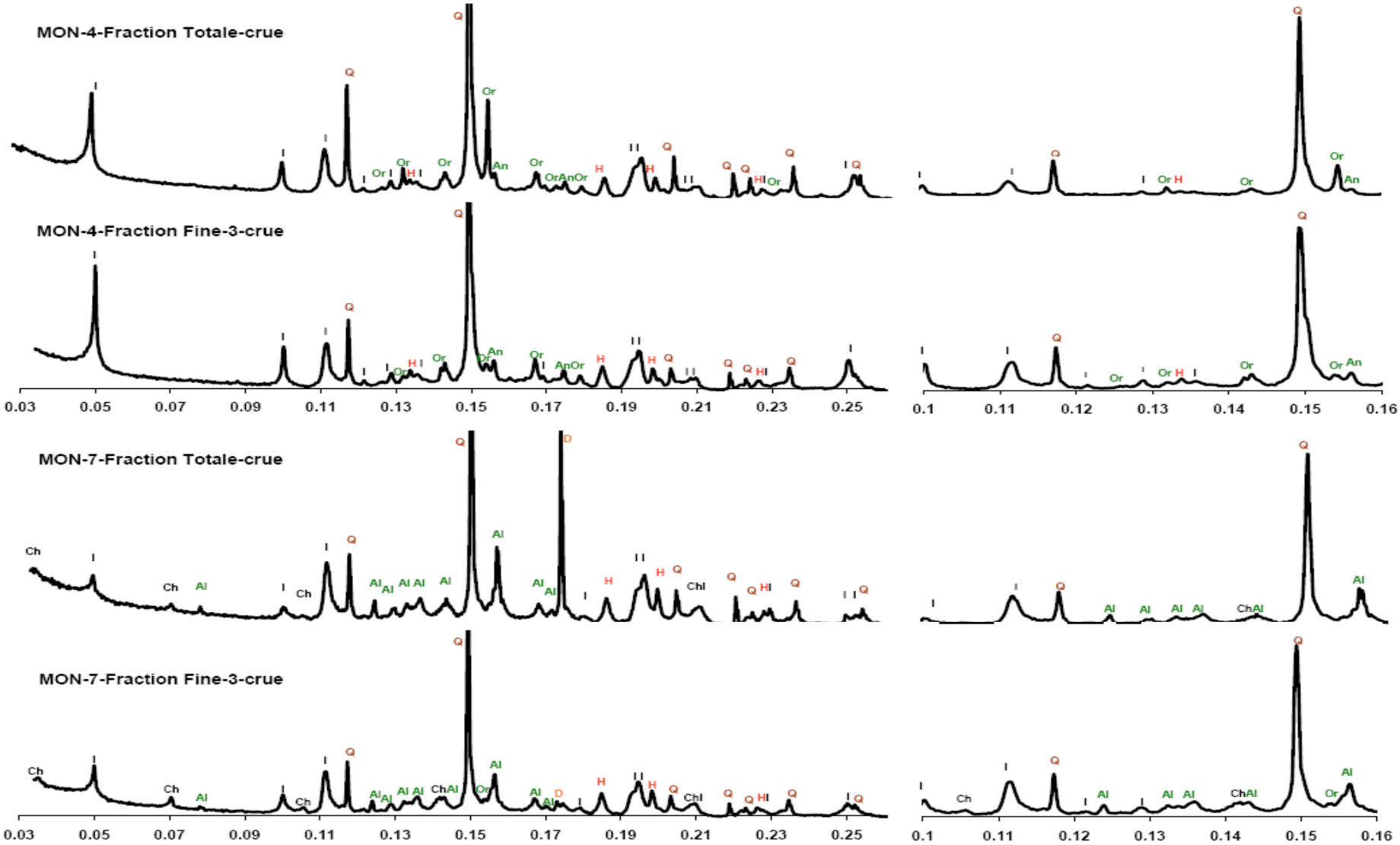


Figure II.C.1e : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour les fractions totales et fines des prélèvements **Mo-4** et **Mo-7** (Q : quartz, I : Illite, Cl : Chlorite, An : Anorthite, Or : Orthose, D : Diopside, H : Hématite).

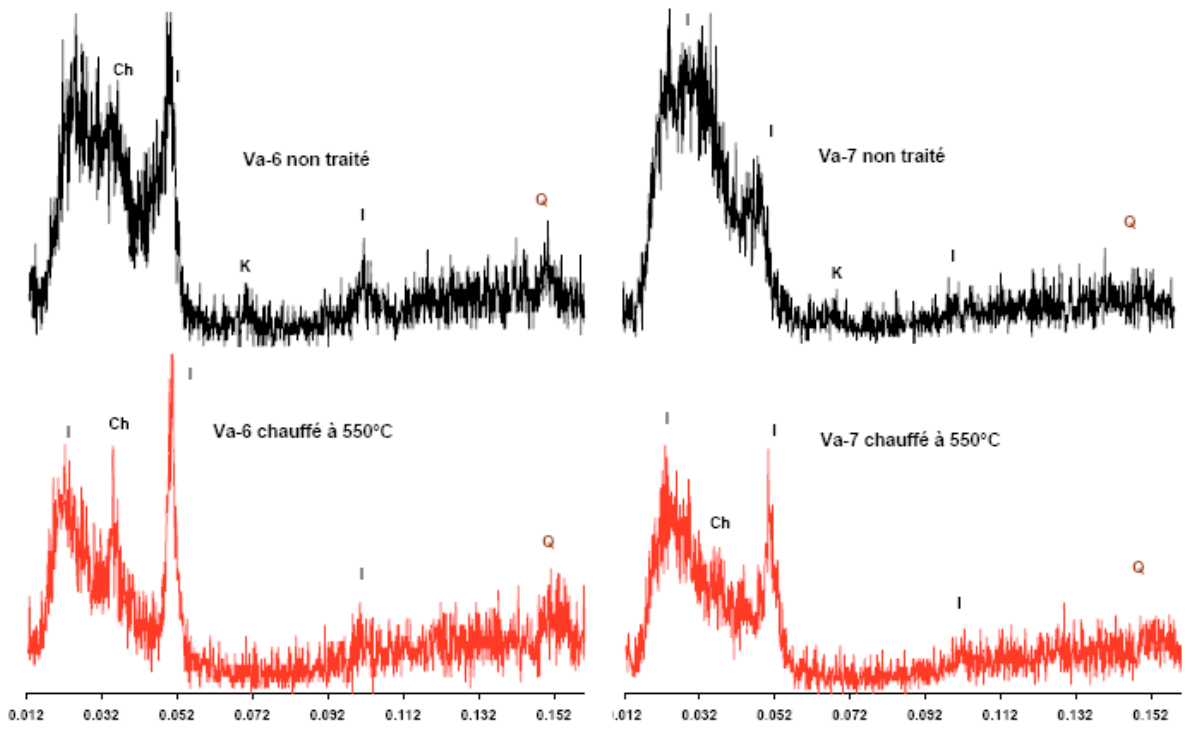


Figure II.C.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux faibles angles sur lame orientée, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au LMTG pour les fractions fines des deux prélèvements Va-6 et Va-7, avant et après chauffage à 550°C. Q : quartz, I : Illite, K : Kaolinite, Cl : Chlorite.

En ce qui concerne les argiles volcaniques des Vignes, seul le prélèvement **LV-7** a été décanté sans traiter séparément les zones rougeâtres et verdâtres (**Figure II.C.3a**). Comme nous l'avons signalé, les prélèvements bruts étaient déjà extrêmement fins. Seul un peu d'orthose et d'hématite (zones les plus rouges) a été détecté par diffraction. Le diffractogramme de la fraction fine ne révèle aucunes différences avec celui de la fraction totale. L'orthose n'a pas été éliminé lors du processus. En revanche, la raie qui apparaissait avant préparation à sinθ/λ=0.149, est maintenant beaucoup plus fine et peut être associée au quartz, comme le confirme la présence de la raie à sinθ/λ=0.118 (deuxième raie en intensité du quartz). Ce prélèvement contient bien du quartz et sa granulométrie est suffisamment fine pour ne par être éliminé lors du traitement.

Dans le cas des argiles karstiques (**VPJ-2**, **VPJ-3** et **VPJ-4**) qui se caractérisent également par la prépondérance de la fraction argileuse, seul le quartz a quasiment disparu de la fraction fine (**Figure II.C.3b**). Pour l'échantillon **VPJ-2,** les quelques raies de faible intensité attribuées à l'orthose sont un peu moins intenses : ce feldspath semble n'avoir été éliminé qu'en partie. En revanche, Pour les deux autres échantillons, l'orthose a pratiquement disparu et seules quelques raies de faible intensité restent encore observables. Conformément à leur nature, pour ces argiles de décalcification généralement riches en aluminium, la phase argileuse principale est la kaolinite. Toutes ses réflexions sont présentes et bien définies. Une petite quantité d'illite a également été détectée comme en témoignent les deux petits pics qui apparaissent à sinθ/λ=0.049 et 0.099.

Leur nature minéralogique étant à présent connue, les fractions fines de ces différents prélèvements seront à présent traitées selon ce critère (**Tableau II.C.1**).

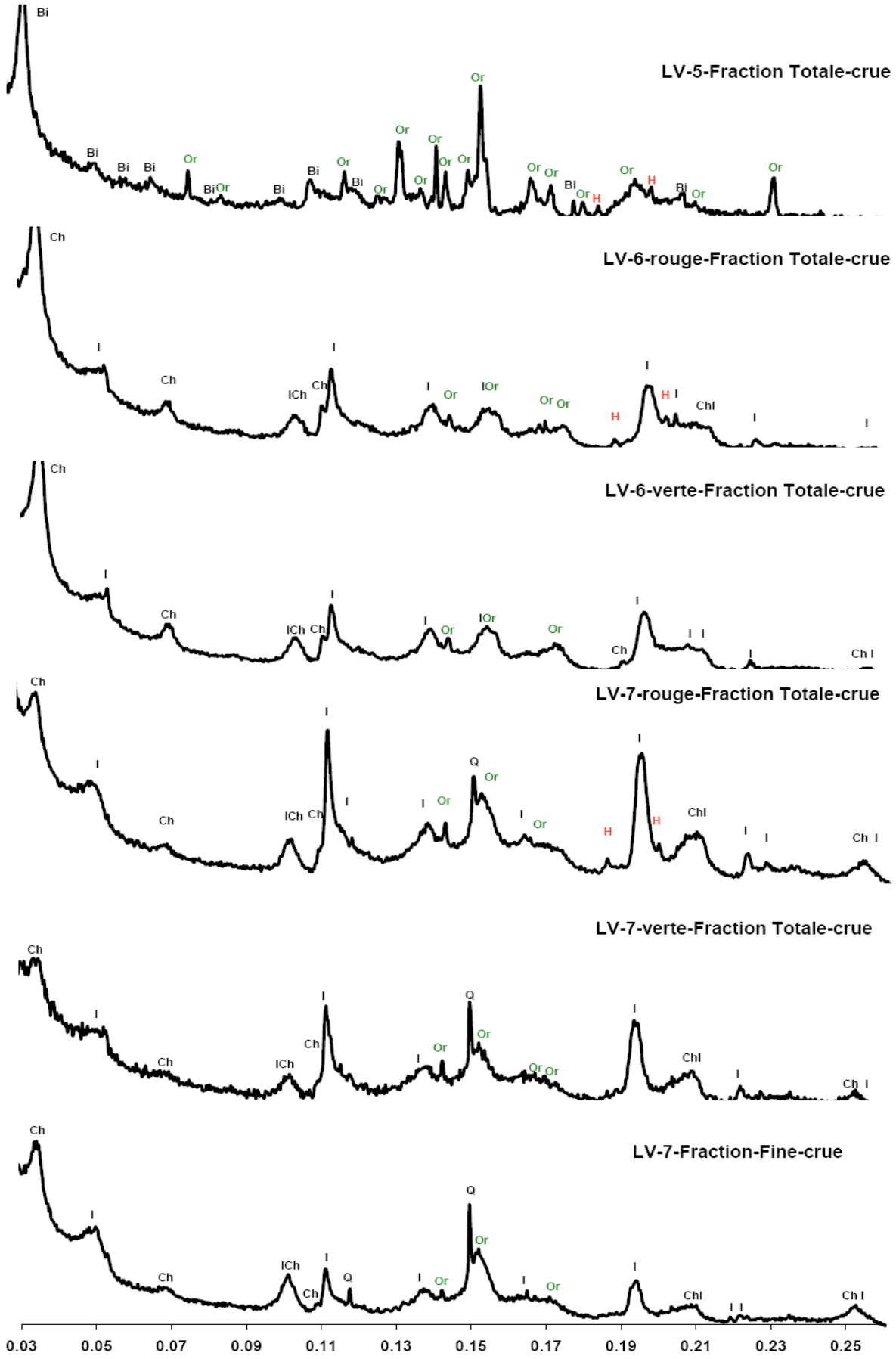


Figure II.C.3a : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour les fractions totales et fines des prélèvements **LV-5, LV-6** et **LV-7** (Q : quartz, I : Illite, Cl : Chlorite, Or : Orthose, Bi : Biotite, H : Hématite).

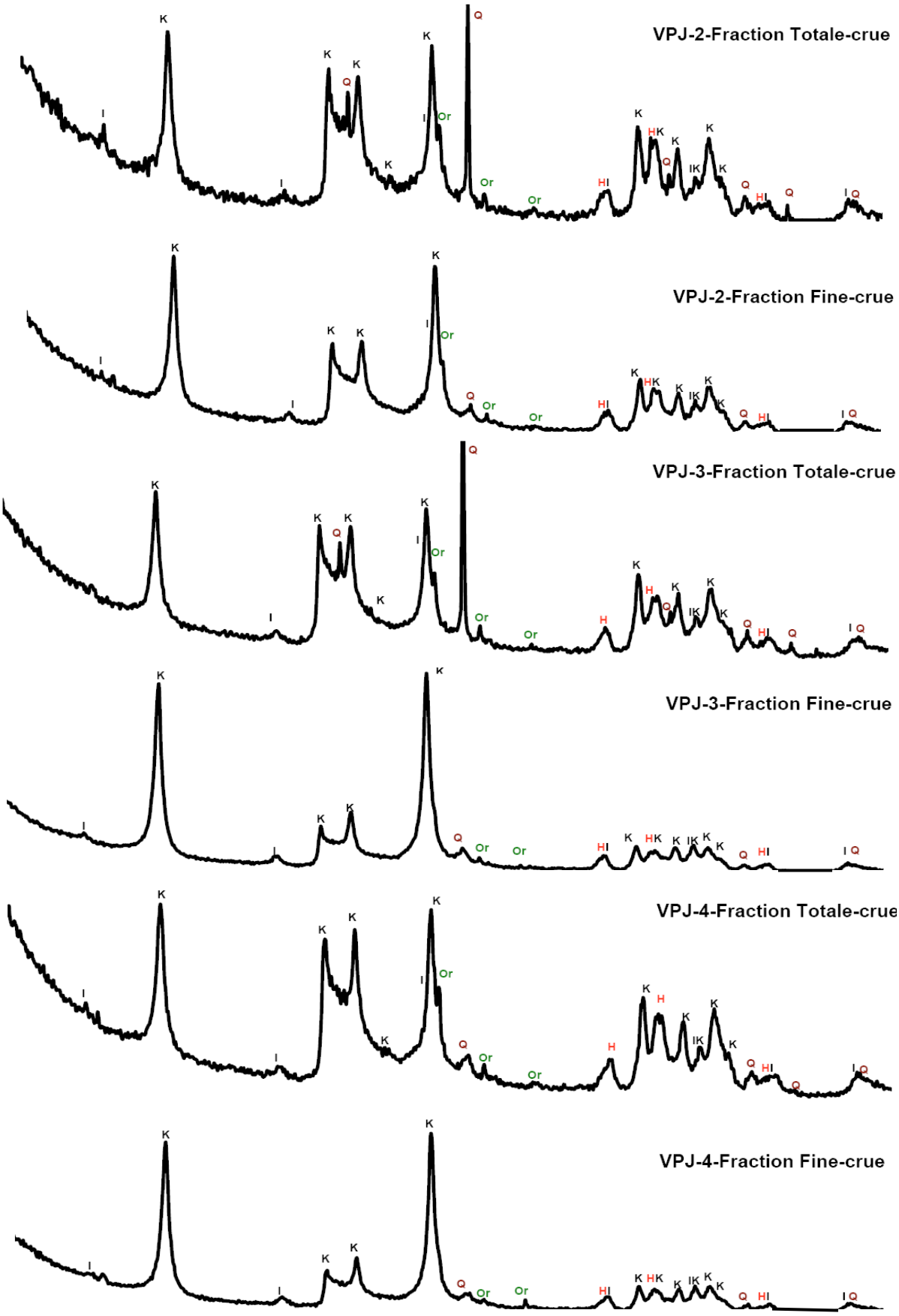


Figure II.C.3b : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour les fractions totales et fines des prélèvements **VPJ-2, VPJ-3** et **VPJ-4** (Q : quartz, I : Illite, K : Kaolinite, Or : Orthose, H : Hématite).

Référence	*Provenance*	*Niveaux géologiques*	*Nature Minéralogique de la fraction fine*		*Minéraux éliminés durant l'affinage*
			Minéraux argileux	**Minéraux non argileux**	
VPJ-(2,3,4)	Le Viala du pas de Jaux *La Graufesenque*	Terrains Sédimentaires (argile karstique)	Kaolinite Illite	Hématite, Quartz, Orthose	Quartz
ESP-9	Espalion	Trias (limite Trias/Hettangien)	Kaolinite Illite	Quartz, Orthose, Hématite, Anorthite	Quartz, Anorthite, Orthose
ESP-10	Espalion	Trias	Illite Kaolinite	Quartz, Hématite, Orthose, Anorthite	Quartz, Orthose
ESP-7	Espalion	Permien Supérieur (limite Permien/Trias)	Illite Kaolinite	Quartz, Hématite, Orthose, Anorthite, Calcite	Quartz, Orthose, Anorthite
ESP-4	Espalion	Trias (limite Trias/Hettangien)	Illite Kaolinite	Quartz, Orthose, Hématite	Quartz, Orthose
ESP-5	Espalion	Trias	Illite	Quartz, Hématite, Orthose, Anorthite, Calcite	Quartz
Mo-4	Montaigut *La Graufesenque*	Trias	Illite	Quartz, Hématite, Orthose, Anorthite	Quartz, Orthose
Mo-7	Montaigut *La Graufesenque*	Permien Supérieur	Illite Chlorite	Quartz, Albite, Hématite, Diopside	Diopside
Va-6	Vaour *Montans*	Permien	Illite Chlorite Kaolinite	Quartz, Anorthite Hématite	Quartz, Anorthite
Va-7	Vaour *Montans*	Molasses tertiaires	Illite Chlorite Kaolinite	Quartz, Orthose, Hématite, calcite	Quartz, Orthose
LV-7	Les Vignes *Le Rozier*	Volcanique Jurassique Coulée basaltique	Chlorite Illite	Orthose, Quartz	

Tableau II.C.1 : Composition minéralogique des fractions fines des 13 prélèvements d'argiles étudiés, et minéraux éliminés durant l'affinage.

II.D) Etude du comportement en température des fractions fines des prélèvements d'argiles sélectionnés :

II.D.1) Cuisson en atmosphère oxydante des fractions fines des différents prélèvements d'argiles sélectionnés :

A partir des fractions fines des prélèvements sélectionnés, différentes pastilles d'environ un centimètre de diamètre sur quelques millimètres d'épaisseur, ont été réalisées. La forme a été essentiellement conditionnée par les contraintes qu'imposent les différentes techniques d'analyses utilisées et en particulier la diffraction des rayons X. Sur une installation classique en géométrie Bragg-Bretano, la surface d'analyse est de l'ordre du 1 cm^2 sur une profondeur d'environ 30µm (pour la densité approximative de notre matériau).

Les pastilles ont ensuite été cuites à différentes températures, en atmosphère oxydante, dans un four à moufle, avec une montée en température de 120°C/h, un palier de 15 heures à la température souhaitée et une vitesse de descente de l'ordre 300°C/h.

II.D.2) Composition Chimique des fractions argileuses des différents prélèvements déterminée par Microsonde électronique :

Dans le but de pouvoir comparer la fraction fine des onze prélèvements d'argiles sélectionnés à celles des engobes des sigillées, les analyses ont été réalisées dans des conditions équivalentes. La composition des engobes des sigillées a été déterminée par microsonde électronique, méthode relativement efficace pour ce type de surface bien vitrifiée. Cette même technique a donc été utilisée pour les prélèvements argileux. La microsonde est une méthode relativement précise mais elle est très sensible à la densité (porosité) du matériau et donc à son état de vitrification : elle nécessite donc, dans notre cas, une préparation particulière des échantillons (cf. § **I.D.1.a**). Les mesures ont été réalisées sur les pastilles cuites à 1050°C (à cette température, tous sont vitrifiés), après enrobage dans la résine et polissage. Douze éléments ont été mesurés mais pour plus de clarté, le **Tableau II.D.1** ne présente que les teneurs moyennes en éléments majeurs et mineurs, exprimées en pourcentage d'oxyde et les trois rapports les plus caractéristiques de ces argiles. Les résultats complets sont donnés dans le **Tableau II.D.2**.

Pour chaque échantillon, 40 à 50 points de mesures ont été effectués. Les valeurs données dans les tableaux ont été obtenues par calcul de la valeur moyenne des différents points de mesures normalisés à 100. Les quelques points de mesure dont les valeurs s'écartaient trop des valeurs moyennes, typiquement pour des teneurs en SiO_2 (quartz), Fe_2O_3 (hématite) ou TiO_2 (rutile ou anatase) supérieures à 90%, ont été éliminées du calcul de la valeur moyenne. Les écarts types calculés entres les différents points de mesure, caractéristiques de l'hétérogénéité de l'argile à l'échelle de la sonde, sont présentés dans le **Tableau II.D.2** et seront discutés par la suite. A titre comparatif, les valeurs moyennes des engobes des sigillées italiques et des sigillées sud-gauloises de La Graufesenque et de Montans sont également rapportées dans le **Tableau II.D.1**. Ces revêtements ne contiennent pratiquement pas de calcium, ni de sodium mais se caractérisent principalement par des teneurs importantes en fer et en potassium. Les engobes italiques et ceux de l'atelier de La Graufesenque présentent un rapport Al/Si proche de 0,5, caractéristique d'argiles de type illitique, même si ce rapport ne dépend pas seulement de la nature de l'argile mais également de la quantité de quartz ou de feldspaths encore présents dans la préparation. Les engobes de Montans présentent en revanche un rapport Al/Si plus important (0,70), plus proches des argiles de type kaolinite (0,84).

Quels que soient leur nature minéralogique et leur degré de compatibilité avec les couvertes antiques, toutes ces argiles présentent certaines des caractéristiques propres aux engobes : il s'agit d'argiles non calcaires, avec des teneurs en CaO inférieures à 2, 5 %, et non sodiques puisque leur pourcentage en Na_2O n'excède pour aucune 1,5 % et reste même bien inférieur à cette valeur pour la plupart. Toutes se caractérisent également par des teneurs en fer importantes comprises entre 8 et 12%. Cependant seuls les prélèvements permo-triasiques composés en majorité d'illite, peuvent être considérés comme chimiquement compatibles avec les engobes antiques rouges. L'argile karstique **VPJ-2**, riche en kaolinite présente un rapport Al/Si beaucoup trop important (0,83) et ne contient quasiment pas de potassium, tandis que l'argile **LV-7** riche en chlorite, présente des teneurs trop fortes en magnésium (9 %) et un rapport Al/Si cette fois-ci trop faible (0,27). Ces deux prélèvements constituent cependant de bons référents en tant que « cas limites » de composition extrême aussi bien minérale que chimique. Tous les autres prélèvements ont une composition chimique très

proche des engobes antiques et décrivent une palette couvrant aussi bien les caractéristiques des sigillées italiques que sud-gauloises. Ces deux types de productions se différencient par leur teneur en magnésium qui conduit à un rapport Mg/Al trois fois plus faible pour les engobes sud-gaulois que pour les italiques (cf. § **III.D.1**). Or aucune des argiles étudiées ici, chimiquement compatible, ne présente de teneurs en magnésium et donc un rapport Mg/Al aussi faible que celui mesuré dans les engobes sud-gaulois. Etonnement, c'est la première constatation que nous pouvons faire : toutes ces argiles prélevées dans des niveaux géologiquement compatibles situés à proximités des principaux ateliers sud-gaulois, présentent des teneurs en magnésium proches des engobes italiques mais trop importantes comparé aux faibles quantités qui caractérisent les engobes sud-gaulois.

Microsonde	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Al/Si	K/Al	Mg/Al
VPJ-2	0.08	0.20	39.03	47.02	0.83	0.48	1.45	0.06	10.67	0.83	0.02	0.01
ESP-9	0.20	2.22	24.67	51.36	6.75	1.02	0.90	0.28	12.02	0.48	0.27	0.09
ESP-10	0.09	1.73	26.78	53.25	6.35	0.68	0.87	0.02	10.10	0.50	0.24	0.06
ESP-7	0.16	3.50	22.47	52.05	6.70	2.17	0.66	0.07	12.01	0.43	0.30	0.16
ESP-4	0.11	1.54	27.54	51.71	7.28	0.52	0.52	0.02	10.54	0.53	0.26	0.06
ESP-5	0.08	2.35	23.95	55.03	6.72	2.31	0.82	0.03	8.48	0.44	0.28	0.10
MON-4	0.28	2.45	26.82	51.65	8.22	0.43	0.86	0.04	8.90	0.52	0.31	0.09
MON-7	0.93	4.39	25.31	52.02	6.09	0.74	0.72	0.08	9.41	0.49	0.24	0.17
VA-6	1.07	2.53	25.13	54.33	5.42	1.06	0.70	0.41	9.01	0.46	0.22	0.10
VA-7	0.17	3.49	25.12	54.93	4.12	1.34	0.72	0.15	9.72	0.46	0.16	0.14
LV7	0.01	8.61	15.56	57.62	6.15	1.68	1.00	0.02	9.24	0.27	0.40	0.55
Eng. Graufesenque	0.07	0.95	23.10	55.88	8.11	1.26	0.72	0.05	9.61	0.41	0.35	0.04
Eng. Italiques	0.93	3.17	27.02	49.50	6.65	1.52	0.59	0.07	10.32	0.55	0.25	0.12
Eng. Montans	0.32	1.14	31.16	44.94	9.53	1.44	0.78	0.05	10.45	0.69	0.31	0.04

Tableau II.D.1 : Composition chimique moyenne de la fraction fine des prélèvements d'argiles cuits à 1050°C mesurées par microsonde (9 éléments principaux normalisés à 100) et rapports caractéristiques.

Généralement le rapport Al/Si ainsi que les teneurs en potassium et en magnésium sont assez caractéristiques de la nature minéralogique de l'argile. L'illite contient en général plus de potassium que les autres, la chlorite plus de magnésium et la kaolinite ne contient aucun de ces deux éléments mais beaucoup plus d'aluminium et donc un rapport Al/ Si plus important. La présence de quartz et de feldspaths détectée en plus ou moins forte quantité au sein de la fraction fine peut bien sûr modifier légèrement ces teneurs et rapports. Cependant comme le montre le graphique du magnésium en fonction du rapport Al/Si (**Figure II.D.1a),** leur composition chimique concorde parfaitement avec la nature minéralogique de leur fraction argileuse. L'argile karstique majoritairement composé de kaolinite présente effectivement un rapport Al/Si deux fois plus important que les deux argiles qui ne contiennent que de l'illite (**Mo-4** et **ESP-5**). Le prélèvement **LV7** riche en chlorite contient une plus forte proportion de magnésium que les autres. Tous les autres prélèvements majoritairement illitiques, se situe dans le même domaine que les engobes antiques. Les prélèvements (**Mo-7**, **Va-7** et **Va-6),** qui contiennent un peu de chlorite dans leur fraction argileuse, présentent des teneurs en magnésium un peu plus importantes que les deux argiles constituées uniquement d'illite (**Mo-4** et **ESP-5**). Cependant les deux paramètres ne sont pas forcément liés comme en témoigne l'échantillon **ESP-7** qui ne contient pas de chlorite dans sa fraction argileuse, mais présente des teneurs relativement importantes en magnésium (3.5 %). Les trois prélèvements (**Va-7, Va-6** et **Mo-7** dans une moindre mesure) s'écartent également des autres prélèvements par des teneurs en potassium plus faibles (**Figure II.D.1b**).

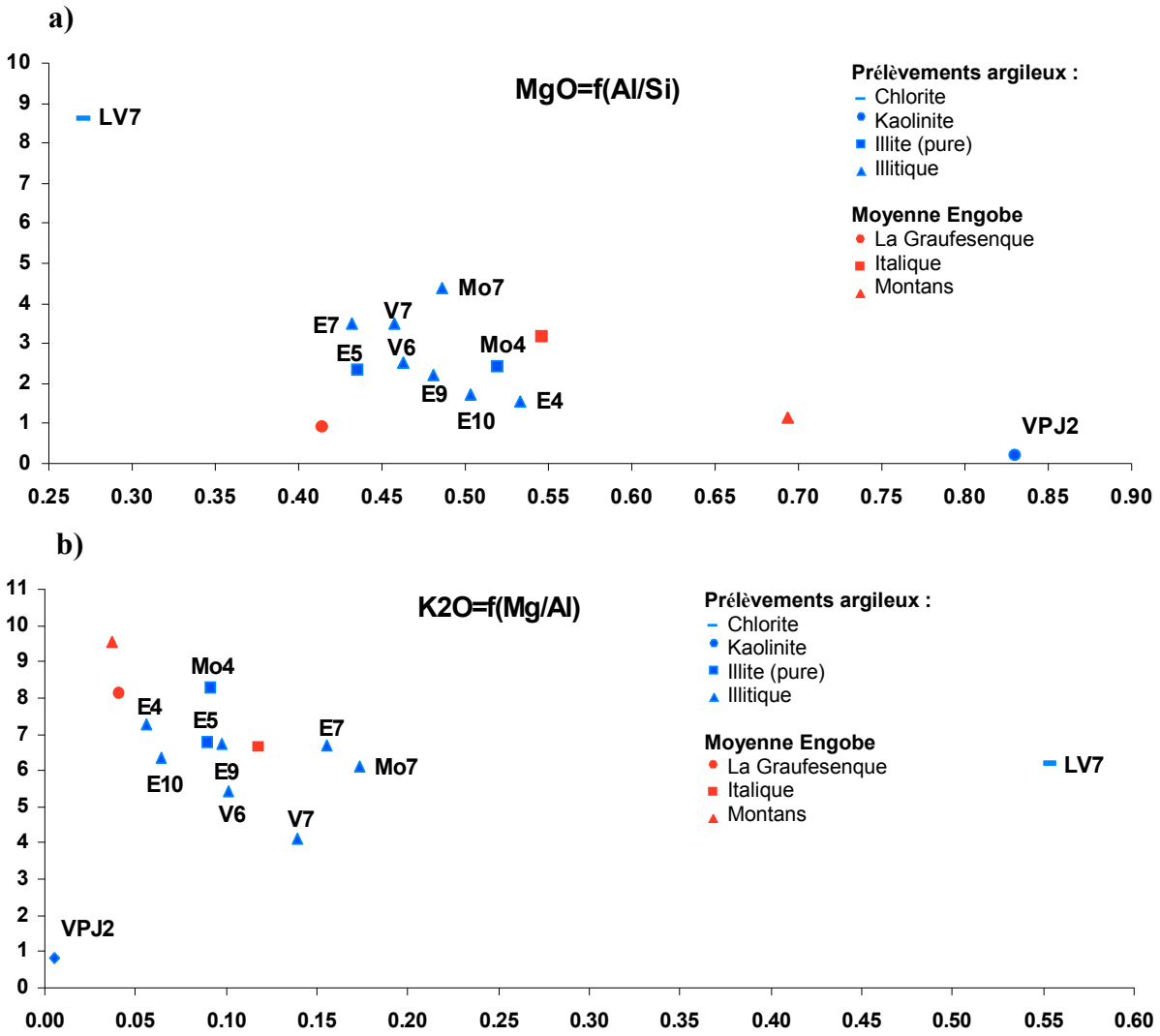


Figure II.D.1 : Diagrammes de répartition des 11 prélèvements d'argiles étudiés et de la moyenne des engobes Italiques, de La Graufesenque et de Montans en fonction de leur composition chimique obtenue par microsonde : **a)** représentation des teneurs en magnésium en fonction du rapport Al /Si et **b)** représentation des teneurs en potassium en fonction du rapport Mg / Al.

Pour chaque échantillon, les écarts types calculés entre les différents points de mesure sont indiqués sous la valeur moyenne dans le **Tableau II.D.2**. Pour certains éléments, ces écarts types peuvent être assez importants et témoignent de l'hétérogénéité de l'argile à l'échelle de la sonde, qui analyse un volume de l'ordre de quelques microns cube. En effet malgré une sélection de la fraction fine inférieure à 2 µm, ces argiles présentent des écarts types plus importants que la plupart des engobes antiques étudiés. Pour ne pas modifier leur composition chimique, aucun défloculant n'a été utilisé, mais peut-être qu'une séparation par agitation sous ultrason aurait été nécessaire dans notre cas. Les variations les plus importantes concernent essentiellement le silicium et le fer et sont liées à la présence de grains de quartz et d'hématite du même ordre de grandeur que la taille de la sonde. Les deux prélèvements **ESP-7** et **Va-6** sont ceux qui présentent les plus fortes variations en fer et en silicium. Avant cuisson ces deux argiles étaient celles pour qui les pics de diffraction de l'hématite étaient les mieux définis et les plus intenses. Ceci est sans doute lié à la présence de grains de taille plus importante, encore présents après cuisson. Toutefois, comme nous le verrons au **chapitre VII** le nombre de points de mesure choisi (une quarantaine) est suffisant pour obtenir une valeur moyenne significative de la composition chimique de ces argiles.

Microsonde	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	CuO	BaO
VPJ-2 (N=40)	**0.08**	**0.20**	**39.03**	**47.02**	**0.11**	**0.83**	**0.48**	**1.45**	**0.06**	**10.67**	**0.03**	**0.05**
	0.03	0.05	1.08	1.34	0.04	0.07	0.08	1.34	0.04	1.31	0.03	0.07
ESP-9 (N=40)	**0.20**	**2.22**	**24.67**	**51.36**	**0.48**	**6.75**	**1.02**	**0.90**	**0.28**	**12.02**	**0.02**	**0.08**
	0.05	0.53	1.75	3.12	0.13	0.44	0.29	0.52	0.07	2.94	0.03	0.11
ESP-10 (N=40)	**0.09**	**1.73**	**26.78**	**53.25**	**0.03**	**6.35**	**0.68**	**0.87**	**0.02**	**10.10**	**0.09**	**1.73**
	0.03	0.35	1.40	2.80	0.03	0.37	0.06	0.54	0.04	2.97	0.03	0.35
ESP-7 (N=50)	**0.16**	**3.50**	**22.47**	**52.05**	**0.08**	**6.70**	**2.17**	**0.66**	**0.07**	**12.01**	**0.03**	**0.11**
	0.08	1.16	3.72	6.49	0.04	0.87	1.71	0.56	0.04	4.03	0.04	0.10
ESP-4 (N=40)	**0.11**	**1.54**	**27.54**	**51.71**	**0.10**	**7.28**	**0.52**	**0.52**	**0.02**	**10.54**	**0.02**	**0.10**
	0.03	0.23	2.05	2.72	0.20	0.41	0.05	0.17	0.03	3.43	0.04	0.09
ESP-5 (N=40)	**0.08**	**2.35**	**23.95**	**55.03**	**0.14**	**6.72**	**2.31**	**0.82**	**0.03**	**8.48**	**0.02**	**0.08**
	0.05	0.80	1.78	2.85	0.05	0.87	2.15	0.67	0.03	2.64	0.03	0.08
MON-4 (N=35)	**0.28**	**2.45**	**26.82**	**51.65**	**0.22**	**8.22**	**0.43**	**0.86**	**0.04**	**8.90**	**0.02**	**0.09**
	0.04	0.49	2.15	2.45	0.08	0.94	0.06	1.39	0.03	2.42	0.03	0.11
MON-7 (N=35)	**0.93**	**4.39**	**25.31**	**52.02**	**0.19**	**6.09**	**0.74**	**0.72**	**0.08**	**9.41**	**0.02**	**0.11**
	0.08	0.81	1.88	2.87	0.23	0.31	0.23	0.75	0.04	2.18	0.04	0.11
VA-6 (N=45)	**1.07**	**2.53**	**25.13**	**54.33**	**0.16**	**5.42**	**1.06**	**0.70**	**0.41**	**9.01**	**0.02**	**0.15**
	0.14	0.53	2.77	4.48	0.10	0.45	0.69	1.40	0.09	2.77	0.03	0.12
VA-7 (N=45)	**0.17**	**3.49**	**25.12**	**54.93**	**0.12**	**4.12**	**1.34**	**0.72**	**0.15**	**9.72**	**0.02**	**0.11**
	0.04	0.50	1.49	2.78	0.09	0.21	0.53	0.54	0.05	1.20	0.03	0.12
LV7 (N=40)	**0.01**	**8.61**	**15.56**	**57.62**	**0.03**	**6.15**	**1.68**	**1.00**	**0.02**	**9.24**	**0.03**	**0.06**
	0.02	1.43	0.82	2.38	0.03	0.95	0.95	1.57	0.03	1.76	0.03	0.08
Eng. Graufesenque (N=69)	**0.07**	**0.95**	**23.10**	**55.88**	**0.17**	**8.11**	**1.26**	**0.72**	**0.05**	**9.61**		**0.08**
	0.04	0.22	2.43	2.85	0.03	0.79	0.29	0.11	0.01	1.03		0.02
Eng. Italiques (N=40)	**0.93**	**3.17**	**27.02**	**49.50**	**0.12**	**6.65**	**1.52**	**0.59**	**0.07**	**10.32**	**0.02**	**0.09**
	0.39	0.57	0.78	0.76	0.02	0.98	0.48	0.09	0.02	0.72	0.00	0.02
Eng. Montans (N=35)	**0.32**	**1.14**	**31.16**	**44.94**	**0.12**	**9.53**	**1.44**	**0.78**	**0.05**	**10.45**		**0.08**
	0.14	0.22	1.42	1.43	0.09	1.72	0.54	0.15	0.01	1.43		0.02

Tableau II.D.2 : Composition chimique moyenne et écarts types de la fraction fine des prélèvements cuits à 1050°C, mesurées par microsonde (12 éléments principaux normalisés à 100). Le nombre de points de mesure (N) et le nombre de tessons analysés (N) sont donnés en colonne 1.

La microsonde étant sensible à la porosité, elle permet d'évaluer directement la densité de l'argile et donc d'avoir une idée de sa température de vitrification. En effet, plus le matériau se densifie et plus la somme des éléments mesurés se rapproche de 100. Par exemple, pour les deux échantillons **ESP-4** et **Va-7**, plusieurs pastilles ont été réalisées et cuites à différentes températures, 500°C, 750°C, 850°C, 950°C et 1050°C (cf. **Chapitre VII**). Le prélèvement **ESP-4** se densifie fortement entre 850°C et 950°C: la somme totale des éléments passe en effet de 80 ± 7,3 (850 °C) à 98,2 ± 1,5 (950 °C) et reste constante pour des températures plus hautes. Pour l'échantillon **Va-7**, qui présente un taux en magnésium plus élevé, cette densification a en revanche lieu à plus basse température : dès 850°C, la valeur de la somme des éléments mesurés (avant normalisation) est égale à 97 ± 1.

II.D.3) Composition minérale des différents prélèvements d'argiles étudiés après cuisson à 1050°C.

Dans un premier temps, la composition minérale de la fraction fine de toutes ces argiles a été déterminée après chauffage à 1050°C, température moyenne de cuisson des sigillées sud-gauloises (**Sciau *et al.*, 1992**). A cette température, les minéraux argileux se sont

totalement décomposés, toutes les pastilles sont relativement bien vitrifiées et ont acquis une densité proche du verre, ce qui implique la formation d'une phase vitreuse. Le but étant dans un premier temps, d'aborder ces prélèvements en tant qu'engobe vitrifié et donc de déterminer les liens qui existent entre leurs caractéristiques minéralogiques à ce stade de cuisson, et leur composition chimique et minérale de départ. D'autre part, cela nous permet également d'évaluer l'influence des caractéristiques minéralogiques de ces engobes de synthèse sur leurs propriétés optiques.

Pour chaque pastille, les surfaces qui avaient été préalablement lissées avant cuisson présentent un aspect plus ou moins brillant, selon l'argile.

II.D.3.a) Analyse par Diffraction des rayons X sur Installation classique :

Hématite :

Avant chauffage, seul le prélèvement **LV7** présentait une coloration verdâtre liée à l'absence d'hématite et à la présence de chlorite ; tous les autres contenaient suffisamment d'hématite avant cuisson, pour arborer une couleur rouge. Apres le traitement thermique à 1050°C, toutes sans exception présentent une coloration rougeâtre qui tend vers le brun. En effet, pour tous ces prélèvements la proportion d'hématite (Fe_2O_3) a fortement augmentée (**Figure II.D.2, II.D.3** et **II.D.4**). A part pour le prélèvement **LV-7** (**Figure II.D.4**) riche en chlorite, les raies de cette phase sont les plus intenses du diagramme de diffraction. Avant cuisson, l'hématite arborait des pics de diffraction de faibles intensités, larges et relativement mal définis, signe d'une mauvaise cristallinité. Après chauffage, son signal est fort et les pics de diffraction relativement fins : l'hématite présente à ce stade, s'est donc formée durant le cycle thermique. Elle provient de la recristallisation des oxydes de fer (principalement sous forme d'hématite mal cristallisée et en partie hydratée) et du fer contenu dans les minéraux argileux (illite et chlorite) et libéré lors de leur décomposition. Les deux prélèvements (**ESP-9** et **ESP-7**) un peu plus riche en fer, sont également ceux qui contiennent la plus forte proportion d'hématite après cuisson. (**Figure II.D.2** et **Tableau II.D.3**).

Anorthite :

La plupart de ces prélèvements ne contiennent qu'un faible taux de calcium cependant suffisant pour former de l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) au cours du traitement thermique ; même l'argile **Mo-7** avec un taux de 0.4 % en CaO, présente une petite quantité de ce plagioclase (**Figure II.D.3**). Seule l'argile karstique riche en kaolinite **VPJ-2** (**Figure II.D.4**) et le prélèvement **ESP-4** qui ne contiennent que 0.5 % de CaO, n'en forment pas. Le prélèvement **Va-6** contenait déjà une petite quantité d'anorthite avant cuisson, qui est toujours présente à 1050°C : son signal ne semble pas avoir évolué. Pour les trois prélèvements **ESP-7**, **ESP-5** et **Va-7** plus riches en calcium et contenant au départ de la calcite, l'anorthite présente un signal relativement important et des pics bien définis. L'argile **ESP-7** présente un signal deux fois plus important que les deux autres pourtant il contient autant de calcium que l'argile **ESP-5**. En revanche, avant cuisson le signal de la calcite était plus important pour **ESP-7** qu'**ESP-5**. La teneur en calcium est donc un facteur décisif quand à la formation de l'anorthite mais la forme sous laquelle il se présente semble également influencer l'apparition de cette phase. Si l'on se réfère aux différents prélèvements étudiés, il semblerait que la présence de calcium sous forme de calcite favorise la formation de ce feldspath calcique. Dans les différentes publications qui traitent de ces réactions, le calcium est d'ailleurs toujours incorporé sous forme de carbonate de calcium (calcite) (**Kobayashi Y. *et al.*, 1999** et **Mergen A. et**

Aslanoglu V.Z., **2003**). Ce carbonate se décompose relativement tôt en température libérant ainsi le calcium qui devient très réactif. Une étude réalisée en 2007 a d'ailleurs démontré que l'ajout de calcite pouvait grandement influencer les transformations thermiques au cours de la cuisson mais surtout affecter la résistance mécanique des produits céramiques par un élargissement de la distribution des contraintes à la rupture (**Traoré K. *et al.***, **2007**).

Argiles	Composition chimique						Phases argileuses avant cuisson			Phases formées à 1050°C					
	K_2O	MgO	Fe_2O_3	CaO	Al/Si	Mg/Al	Illite	Kaolinite	Chlorite	Hématite	Spinel	Corindon	mullite	Cristobalite	Anorthite
										Fe_2O_3	$MgAl_2O_4$	Al_2O_3	3/2-2 ($Al_2O_3SiO_2$)	SiO_2	$CaAl_2Si_2O_8$
VPJ-2	0.8	0.2	10.7	0.5	0.83	0.01	X	XXX		XX			XXX	XXX	
ESP-9	6.8	2.2	12.0	1.0	0.48	0.09	XX	XXx		XXX	X	X	X		x
ESP-10	6.4	1.7	10.1	0.7	0.50	0.06	XX	XX		XX	X	Xx	x		x
ESP-7	6.7	3.5	12.0	2.2	0.43	0.16	XX	XX		XXX	Xx	x			XXX
ESP-4	7.3	1.5	10.5	0.5	0.53	0.06	XX	XX		XX	X	XX	x		
ESP-5	6.7	2.4	8.5	2.3	0.44	0.10	XXX			XX	XX	X			Xx
Mo-4	8.2	2.5	8.9	0.4	0.52	0.09	XXX			XX	XX	X			x
Mo-7	6.1	4.4	9.4	0.7	0.49	0.17	XX		X	XX	XXx	x			x
VA-6	5.4	2.5	9.0	1.1	0.46	0.10	XX	X	X	XX	XX	X			
VA-7	4.1	3.5	9.7	1.3	0.46	0.14	XX	X	X	XX	XXx	X			Xx
LV7	6.2	8.6	9.2	1.7	0.27	0.55	X		XXX	XX	XXX				x

Tableau II.D.3 : Rappel des caractéristiques chimiques principales et présentations des différentes phases minéralogiques formées après cuisson à 1050°C, pour les 11 prélèvements d'argiles étudiés, en fonction de leur nature d'argile. Le nombre de croix qui s'étale de 1 à 3, correspond à la proportion relative de chaque phase dans chaque argile, en prenant comme limite (x=1/4) pour les argiles qui en contiennent le moins et (**XXX**=3) pour celles qui en contiennent le plus (par comparaison).

Mullite :

Comme le prédisent de nombreuses publications (**Srikrishna K. *et al.***, **1990**), l'argile karstique de type kaolinite **VPJ-2** forme de la mullite ($Al_{(4+2x)}Si_{(2-2x)}O_{(10-x)}$ avec x=0.17 à 0.59) à 1050° C. Cet aluminosilicate connu pour sa bonne résistance aux chocs thermiques présente un signal important sur le diagramme (**Figure II.D.4**) et des pics très fins et bien définis qui témoignent d'une bonne cristallinité. Cette argile contient également de la cristobalite (SiO_2) phase cubique de haute température de la silice, qui domine le diagramme. Hormis l'hématite, ce prélèvement ne contient pas d'autres phases, le quartz ayant totalement disparu. La cristobalite n'a été observée dans aucun des autres prélèvements. Cependant, dans trois des quatre prélèvements espalionnais (**ESP-4**, **ESP-9** et **ESP-10)** qui contenaient avant cuisson une forte proportion de kaolinite la mullite est détectée en faible proportion. Le prélèvement **ESP-9** pour qui la kaolinite présentait un signal plus important que pour les trois autres argiles, semble également contenir une quantité plus importante de mullite. L'argile **ESP-7** est l'exception, la seule qui n'en contient pas malgré des teneurs en kaolinite tout à fait similaires aux trois autres. Cependant une forte proportion d'anorthite s'est également formée dans ce prélèvement et ce feldspath peut tout aussi bien se développer en présence de calcium dans une matrice illitique, qu'au sein d'une structure kaolinitique (**Kobayashi Y. *et al.*, 1999** et **Mergen A. et Aslanoglu V. Z., 2003**). Ainsi en consommant une bonne partie du silicium mais surtout de l'aluminium, le développement de l'anorthite a probablement empêché ou en tout cas limité la formation de la mullite. Notons que ce prélèvement contient également par rapport aux autres un rapport Al/Si plus faible : la mullite étant composée d'environ 70%

d'aluminium en pourcentage d'oxyde, on peut imaginer que ce plus faible rapport puisse également limiter la formation de cette phase. Toutefois la présence de kaolinite semble être la condition primordiale à la formation de mullite à 1050°C, car les prélèvements de Montaigut (**Mo-4** et **Mo-7**) qui contiennent des teneurs importantes en aluminium et un fort rapport Al/Si, ne forment pas de mullite à cette température.

Spinelle / corindon :

Hormis l'argile karstique **VPJ-2** qui constitue un cas particulier, pour tous les autres prélèvements la présence de l'aluminium en forte quantité permet la formation du spinelle ($MgAl_2O_4$) et du corindon (Al_2O_3). L'apparition de ces deux phases a déjà été relatée dans une étude publiée en 2008, sur le comportement en température des deux prélèvements **Mo-4** et **Mo-7** (**Sciau Ph. *et al.***, **2008**).

Sans un traitement de type « Rietveld », il est difficile d'évaluer la proportion des différents minéraux présents. Malheureusement dans notre cas, le nombre important de phases cristallines et la faible qualité de nos diagrammes de diffraction ne permet pas un affinement de qualité. Les proportions ont donc été évaluées de manière approximative, en comparant le signal de chaque phase au sein des différents prélèvements, en prenant en compte l'intensité de la raie principale mais également des réflexions secondaires, ainsi que l'allure de ces pics. Cette comparaison a été effectuée d'un échantillon à l'autre et non par comparaison des différentes phases présentes dans un même diagramme. Cependant, dans le cas du spinelle et du corindon, il semblait également intéressant de pouvoir comparer leur proportion, au sein de chaque prélèvement. Donc pour ces deux phases seulement, les proportions proposées dans les **Tableaux II.D.3** et **II.D.4**, sous forme de croix ont été également évaluées en comparant la quantité de l'une par rapport à l'autre.

La formation du spinelle ($MgAl_2O_4$) nécessite une proportion suffisante de magnésium (28 % de MgO pour 72 % d'Al_2O_3) que tous nos prélèvements illitiques renferment. Cette phase s'est donc formée dans tous les autres cas, en quantité plus ou moins importante selon le taux de magnésium initial. Le **Tableau II.D.4** met bien en évidence le rôle du rapport Mg/Al, dans la compétition spinelle/corindon : plus ce rapport est faible, moins la quantité de spinelle formée est importante, et plus le signal du corindon est intense. C'est effectivement ce que mettait en évidence la première étude réalisée sur les prélèvements **Mo-4** et **Mo-7** (**Sciau Ph. *et al.***, **2008**) : une quantité insuffisante de magnésium limite la croissance du spinelle magnésien et donc la consommation d'une partie de l'aluminium. Cet aluminium en excès, ne pouvant être incorporé en totalité dans la phase vitreuse, va permettre la formation du corindon. A l'inverse, les prélèvements les plus riches en magnésium forment une quantité plus importante de spinelle, mais ne contiennent pas de corindon après cuisson sous air à 1050°C, ou uniquement en très faible quantité : quand la température de formation du corindon est atteinte, il ne reste plus suffisamment d'aluminium libre pour former cette phase, tout l'aluminium ayant été consommé pour former le spinelle.

De tous les prélèvements analysés, **LV-7** qui est riche en chlorite et contient plus de 8% de magnésium, est celui qui forme le plus de spinelle ; cette phase prédomine largement le diagramme de diffraction avec un signal au moins deux fois plus important que pour les autres argiles illitiques (**Figure II.D.4**). Ces dernières peuvent être regroupées en trois ensembles, selon leur teneur en magnésium qui dépend plus ou moins de leur nature argileuse.

Le premier ensemble est constitué des trois échantillons espalionnais **ESP-4**, **ESP-9** et **ESP-10,** riches en kaolinite et pauvre en magnésium (< 2,3 %). Ces prélèvements présentent le rapport Mg/Al le moins élevé (0,06) et forment la quantité de spinelle la plus faible. **ESP-4** et **ESP-10** sont également ceux qui contiennent la plus forte proportion de corindon. L'argile **ESP-9** qui a des teneurs en magnésium légèrement plus élevées que les deux autres, mais ne

renferme pas plus de spinelle pour autant, présente en revanche une quantité nettement plus faible de corindon. Ses caractéristiques chimiques sont très similaires à celles de l'argile **ESP-5** purement illitique. Pourtant malgré des rapports Mg/Al et Al/Si très proches, il s'est formé au sein du prélèvement **ESP-5**, une proportion nettement plus forte de spinelle et surtout de corindon. Notons qu'avant cuisson, la fraction fine d'**ESP-9** contenait une part non négligeable de kaolinite qui arborait même un signal plus important que celui de l'illite (**Figure II.C.1c**). Si l'on considère les différentes publications relatant le comportement en température de la kaolinite, ainsi que les résultats obtenus sur le référent **VPJ-2** (cf. « mullite » plus haut), rien ne nous permet de penser que la décomposition de ce type d'argile puisse permettre la formation de corindon. La kaolinite présente dans l'argile **ESP-9** va donc entrainer l'apparition de mullite, mais vraisemblablement, seule l'illite semble être à l'origine de la formation du corindon.

Le second groupe se compose des deux prélèvements purement illitiques **Mo-4** et **ESP-5** ainsi que de l'échantillon **Va-6** : ils se caractérisent par des teneurs plus élevées en magnésium (environ 2,5 %) et un rapport Mg/Al plus faible (0.1) que les précédents. D'un point de vue minéral, ils présentent des teneurs en spinelle deux fois plus élevées et une quantité plus faible de corindon.

Des trois derniers échantillons les plus riches en magnésium (> 3,5 %), **Mo-7** et **Va-7** sont ceux pour qui le spinelle présente le signal le plus fort (au moins deux fois plus que les autres) et qui forment parallèlement le moins de corindon. **ESP-7** est le seul des prélèvements espalionnais riche en kaolinite qui contienne autant de magnésium, cependant la proportion de spinelle formée au sein de cette argile est relativement faible, et il contient également moins de corindon que les deux autres (**Mo-7** et **Va-7**) : les deux réflexions principales associées à cette phase, sont à peine visibles sur le diagramme. On a vu précédemment qu'**ESP-7** était aussi la seule des argiles kaolinitiques qui ne formaient pas de mullite à 1050°C. Il est probable que ce soit les mêmes raisons qui aient limité la formation du spinelle et du corindon dans l'illite. Ce comportement pourrait être du à un rapport Al/Si relativement faible et à la formation d'une forte proportion d'anorthite qui a consommée une grosse partie de l'aluminium présent aussi bien dans l'illite que dans la kaolinite.

Argiles	Composition chimique				Phases argileuses avant cuisson			Phases formées à 1050°C			
	MgO	Mg/Al	Al/Si	K_2O	Illite	Kaolinite	Chlorite	Spinelle	Corindon	Mullite	Anorthite
VPJ-2	0.2	0.01	0.83	0.8	X	XXX				XXX	
ESP-4	1.5	0.06	0.53	7.3	XX	XX		X	XX	x	
ESP-10	1.7	0.06	0.50	6.4	XX	XX		X	Xx	x	x
ESP-9	2.2	0.09	0.48	6.8	XX	XXx		X	X	X	x
ESP-5	2.4	0.10	0.44	6.7	XXX			XX	X		Xx
Mo-4	2.5	0.09	0.52	8.2	XXX			XX	X		x
VA-6	2.5	0.10	0.46	5.4	XX	X	X	XX	X		
VA-7	3.5	0.14	0.46	4.1	XX	X	X	XXx	X		Xx
ESP-7	3.5	0.16	0.43	6.7	XX	XX		Xx	x		XXX
Mo-7	4.4	0.17	0.49	6.1	XX		X	XXx	x		x
LV7	8.6	0.55	0.27	6.2	X		XXX	XXX			x

Tableau II.D.4 : Formation du spinelle et du corindon au sein des différents prélèvements d'argile en fonction de la quantité de magnésium qu'ils contiennent (ordre croissant) et rappel des caractéristiques principales et présentations des différentes phases minéralogiques formées après cuisson à 1050°C, pour les 11 prélèvements d'argiles étudiés, en fonction de leur nature d'argile : le nombre de croix qui s'étale de 1 à 3, correspond à la proportion approximative de chaque phase dans chaque argile, évaluée par rapports aux autres prélèvements, donc en prenant comme limite (x=1/4) pour les argiles qui en contiennent le moins et (**XXX**=3) pour celles qui en contiennent le plus (par comparaison).

Il est clair, à la lecture du tableau, que le rapport Mg/Al joue un rôle majeur dans la formation des phases spinelle et corindon. Toutefois, les argiles étant des systèmes complexes, d'autres facteurs vont intervenir, et notamment la répartition de ces éléments à l'échelle micrométrique. L'hétérogénéité de ces systèmes est telle que le rapport Mg/Al présente de très forte variation. Par exemple le magnésium contenu dans les chlorites et dans certaines illites, par sa proximité avec l'aluminium, participera beaucoup plus activement à la formation du spinelle que le magnésium des carbonates (dolomie) qui en fonction de la taille de ces derniers pourrait se trouver trop éloigné de l'aluminium pour réagir avec lui. Il faut aussi prendre en compte les températures de décomposition des différentes phases. On peut voir ces systèmes comme un ensemble de diagramme de phases relativement complexes (plus de deux composantes) plus ou moins corrélés entre eux, et donc le rapport Mg/Al global ne peut être qu'un indicatif de tendance.

Les résultats obtenus pour les prélèvements **ESP-9** et **ESP-5** confirment que la kaolinite n'intervient pas dans la formation du corindon. Comme cela a été décrit dans de nombreuses études, la kaolinite se transforme en métakaolinite qui en se décomposant donne des cristaux de mullite et de cristobalite englobés dans une matrice vitreuse riche en silicium. Cependant, dans aucune de ces publications, il n'est fait mention de corindon. La présence de calcium en quantité suffisante peut également modifier le développement du corindon et du spinelle. En effet, l'oxyde de calcium issu de la décomposition de la calcite, est très réactif, et va réagir avec l'aluminium provenant aussi bien de la décomposition de l'illite que de la métakaolinite, pour former des aluminosilicates de calcium comme l'anorthite. Cette formation va consommer une partie de l'aluminium et ainsi limiter le développement du spinelle et du corindon. Là encore, la répartition à l'échelle micrométrique des sources de calcium et d'aluminium va moduler le processus.

D'après ces résultats, on pourrait penser qu'une argile purement illitique très pauvre en magnésium soit favorable à la formation du corindon. Toutefois, dans la plupart des études publiées sur le comportement en température d'argiles illitiques, la formation de cet oxyde n'a pas été observée. Il s'avère cependant que les argiles traitées dans ces publications, contiennent très peu de fer, et c'est peut-être justement la présence de cet élément en grande quantité dans tous nos prélèvements qui permet la stabilisation du corindon (**Sciau Ph. *et al.*, 2008**). Les raies du corindon de tous nos diagrammes sont légèrement décalées vers les petits angles, attestant d'une maille plus grande comme cela a été observé dans les engobes antiques. Ce comportement a été attribué à la substitution d'une partie de l'aluminium par du fer (**Sciau Ph. *et al.*, 2006**), et comme la substitution conduit à une diminution de la température de formation on peut supposer que la présence de fer dans les illites étudiées permet la formation de corindon des 1050°C.

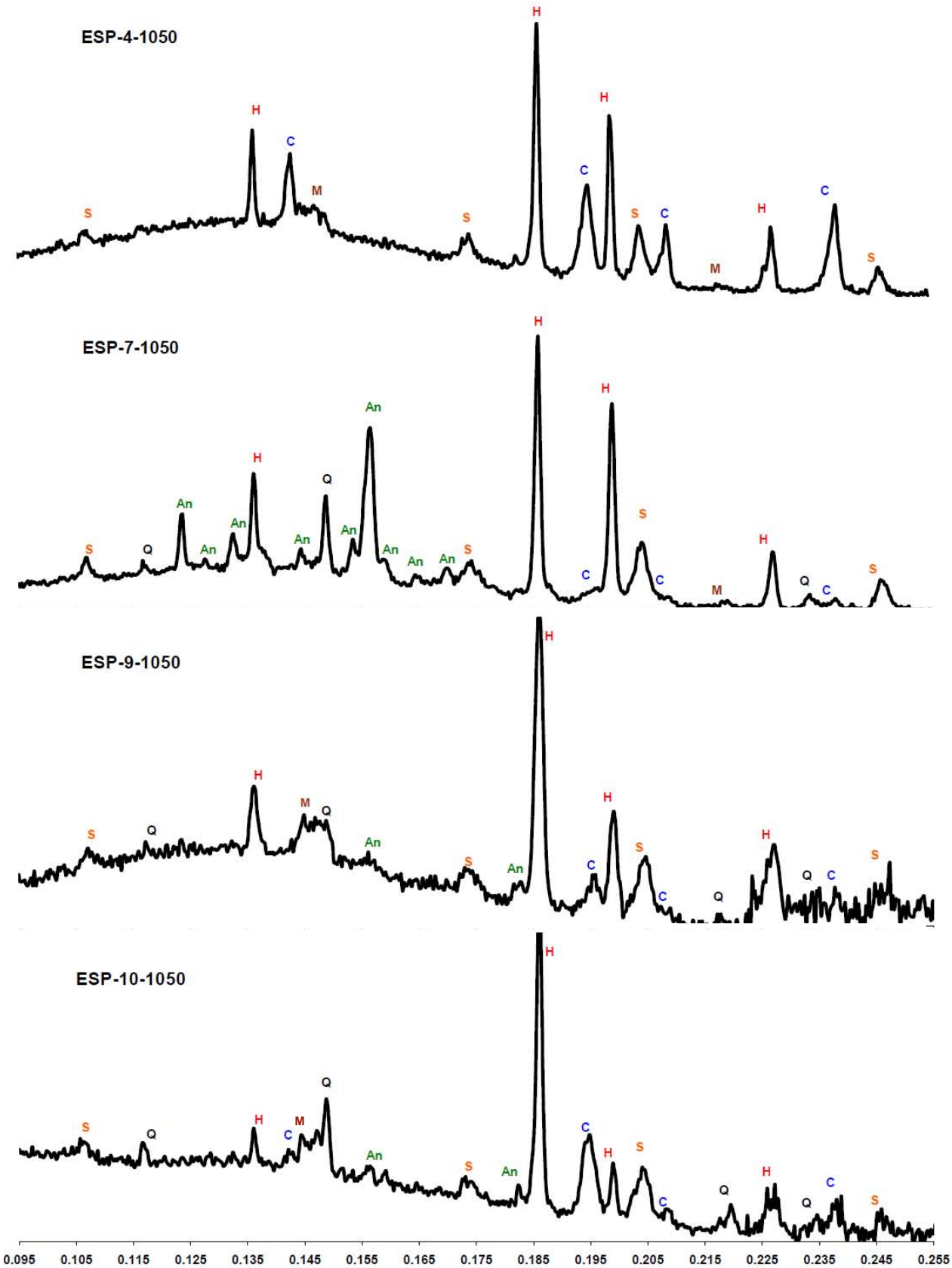


Figure II.D.2: Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **ESP-4, ESP-7, ESP-9** et **ESP-10** cuits à 1050°C (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite).

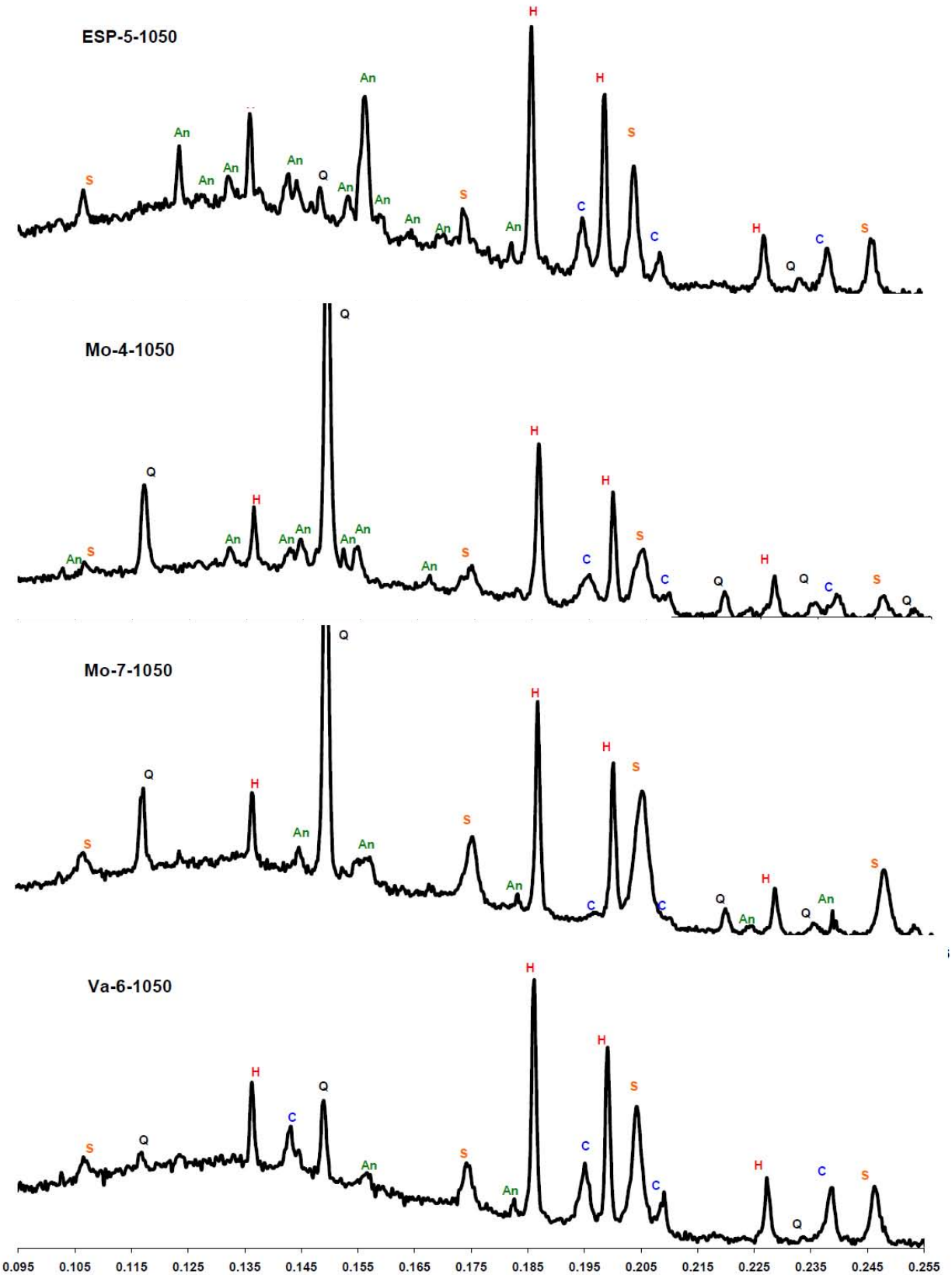


Figure II.D.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **ESP-5, Mo-4, Mo-7** et **Va-6**, cuits à 1050°C (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite).

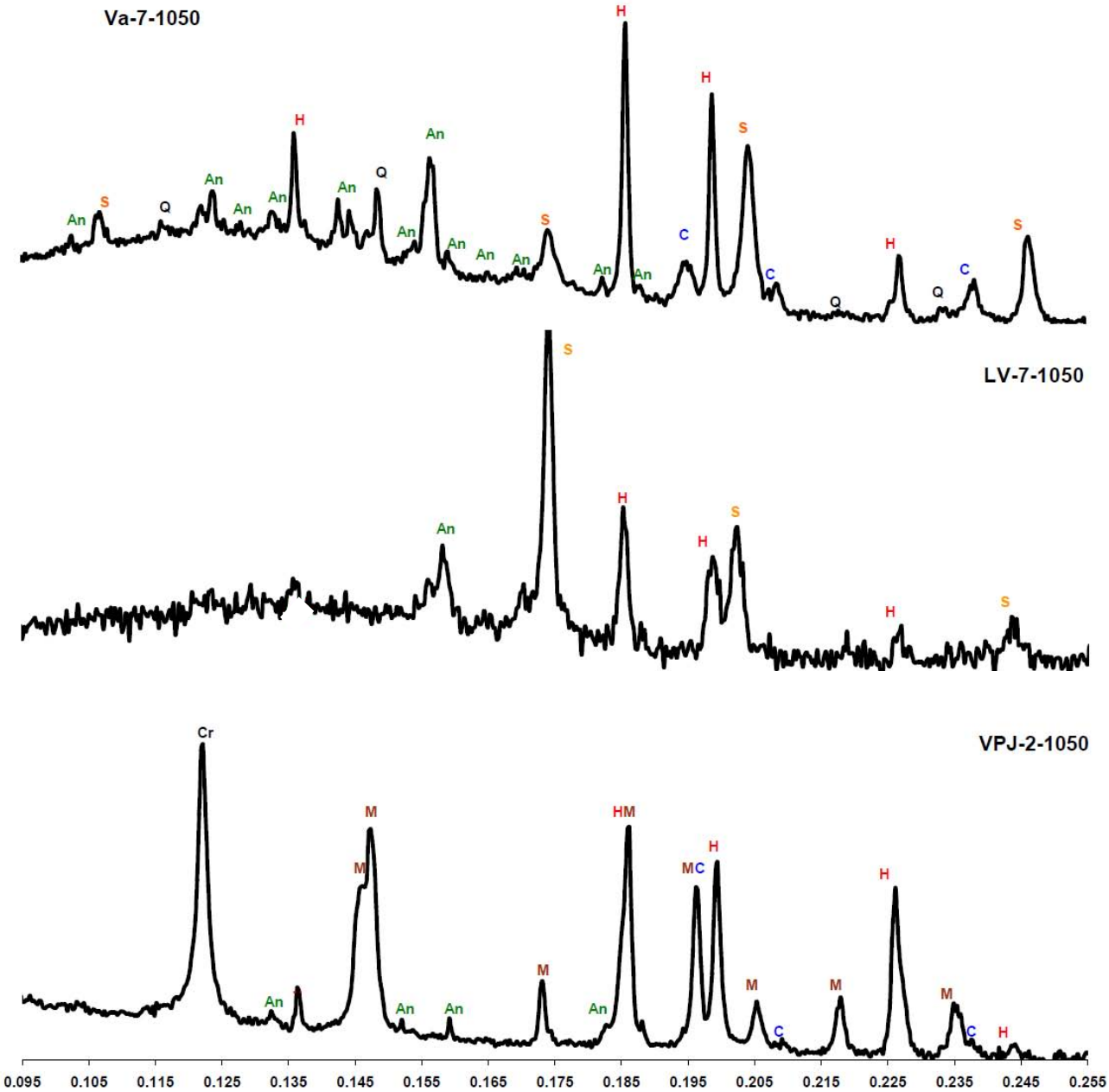


Figure II.D.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **Va-7, LV-7** et **VPJ-2**, cuits à 1050°C (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite et Cr : Cristobalite).

II.D.3.b) Etude de la microstructure par microscopie électronique en transmission : imagerie en champ clair et diffraction électronique:

- **Imagerie en champ clair**

Les raies de diffraction des rayons X des phases formées au cours du chauffage ont toutes des largueurs supérieurs à la résolution instrumentale qui permet une séparation du doublet $CuK\alpha_{1,2}$ dès 0.2 en sinθ/λ. Certaines phases (**Figure II.D.2**, **II.D.3** et **II.D.4**), comme le corindon ou le spinelle, ont des profils très élargis qui indiquent clairement que la longueur de cohérence vue par les rayons X est bien inférieure à la centaine de nanomètres. Afin d'évaluer plus précisément la taille de ces cristaux ainsi que leur répartition au sein du matériau, des lames minces ont été préparées à partir des pastilles chauffées à 1050°C des

prélèvements **ESP-4**, **ESP-5** et **ESP-7** puis observées par microscopie électronique en transmission en champ clair. Dans ce mode, le contraste a deux origines : le contraste d'absorption qui dépend du numéro atomique Z et de l'épaisseur de l'objet observé, et surtout le contraste de diffraction qui concerne les zones cristallisées. Les cristaux apparaissent plus sombres lorsqu'ils sont en position de Bragg et diffractent fortement, et plus clairs quand ils diffractent faiblement. Les zones amorphes sont en général plus claires et dépendent du contraste d'absorption. Ce type d'observation va nous permettre d'évaluer la taille et la répartition des différents cristaux, qui seront identifiés par la suite par diffraction électronique.

A première vue ces trois prélèvements, et particulièrement l'argile **ESP-4** (**Figure II.D.5**), se caractérisent par la présence de cristaux dont la taille n'excède que très rarement le micron et qui sont enveloppés dans une matrice amorphe.

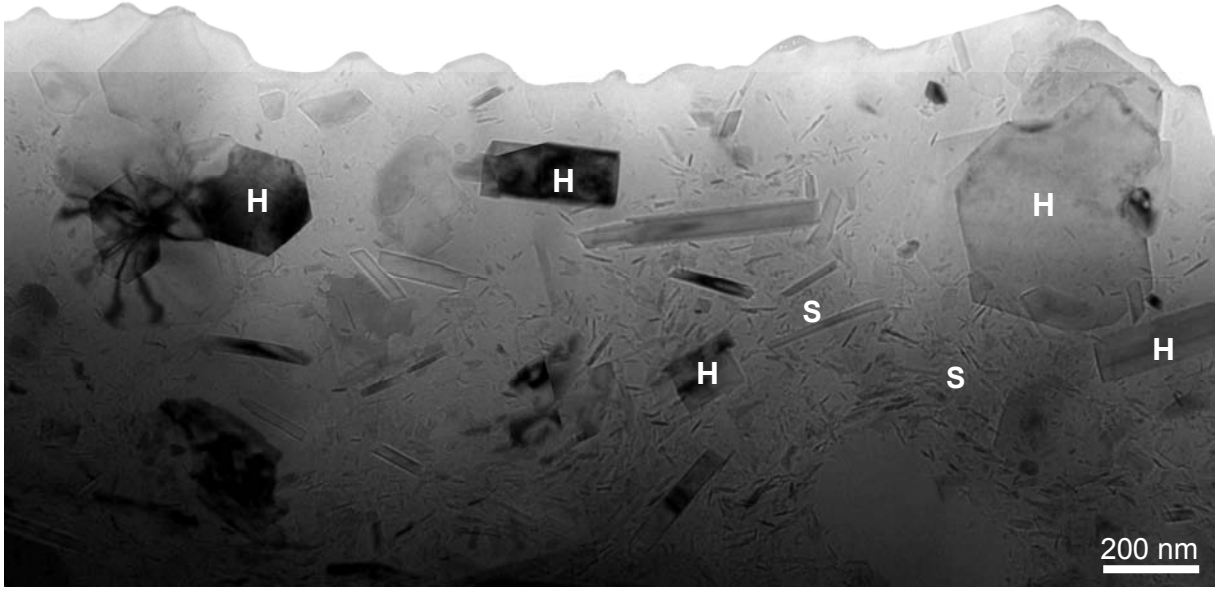


Figure II.D.5 : Image en champ clair du prélèvement **ESP-4** cuit à 1050°C, réalisée en microscopie électronique à transmission (S : spinelle, H : hématite).

On peut d'ores et déjà distinguer deux types de grains : les plus gros qui sont le plus souvent supérieurs ou de l'ordre de 100 nm, semblent répartis de façon plutôt aléatoire dans la matrice vitreuse. Ils ont pour la plupart une forme plutôt angulaire (parallélépipédique), bien délimitée par des faces spécifiques, ce qui permet de les qualifier d'idiomorphes. D'autres, de taille beaucoup plus réduite, sont plus difficiles à percevoir, mais si l'on augmente le grossissement, on peut distinguer une multitude de petit cristaux nanométriques également idiomorphes, de formes aciculaires (en baguettes) qui parsèment la matrice vitreuse et semblent plus ou moins orientés les uns par rapport aux autres : ce n'est pas forcément évident sur toutes les images mais sur certaines, ces petites « baguettes » semblent plus ou moins suivre des directions parallèles les unes aux autres. Plus ponctuellement, on perçoit également quelques nanocristaux de forme arrondie (petites boules), mais la plupart sont très petits (quelques nanomètres) et sont difficile à visualiser en mode conventionnel dans ce type de préparation.

Dans le cas du prélèvement **ESP-5** (**Figure II.D.6**) et en particulier d'**ESP-7** (**Figure II.D.7**), on peut constater la prépondérance de cristaux beaucoup plus gros qui se sont considérablement développés et semblent « envahir » complètement la matrice vitreuse de la zone d'observation, de sorte qu'il est souvent difficile de percevoir les autres cristaux

beaucoup plus petits. Ces cristaux présentent une structure maclée typique des feldspaths de type plagioclase.

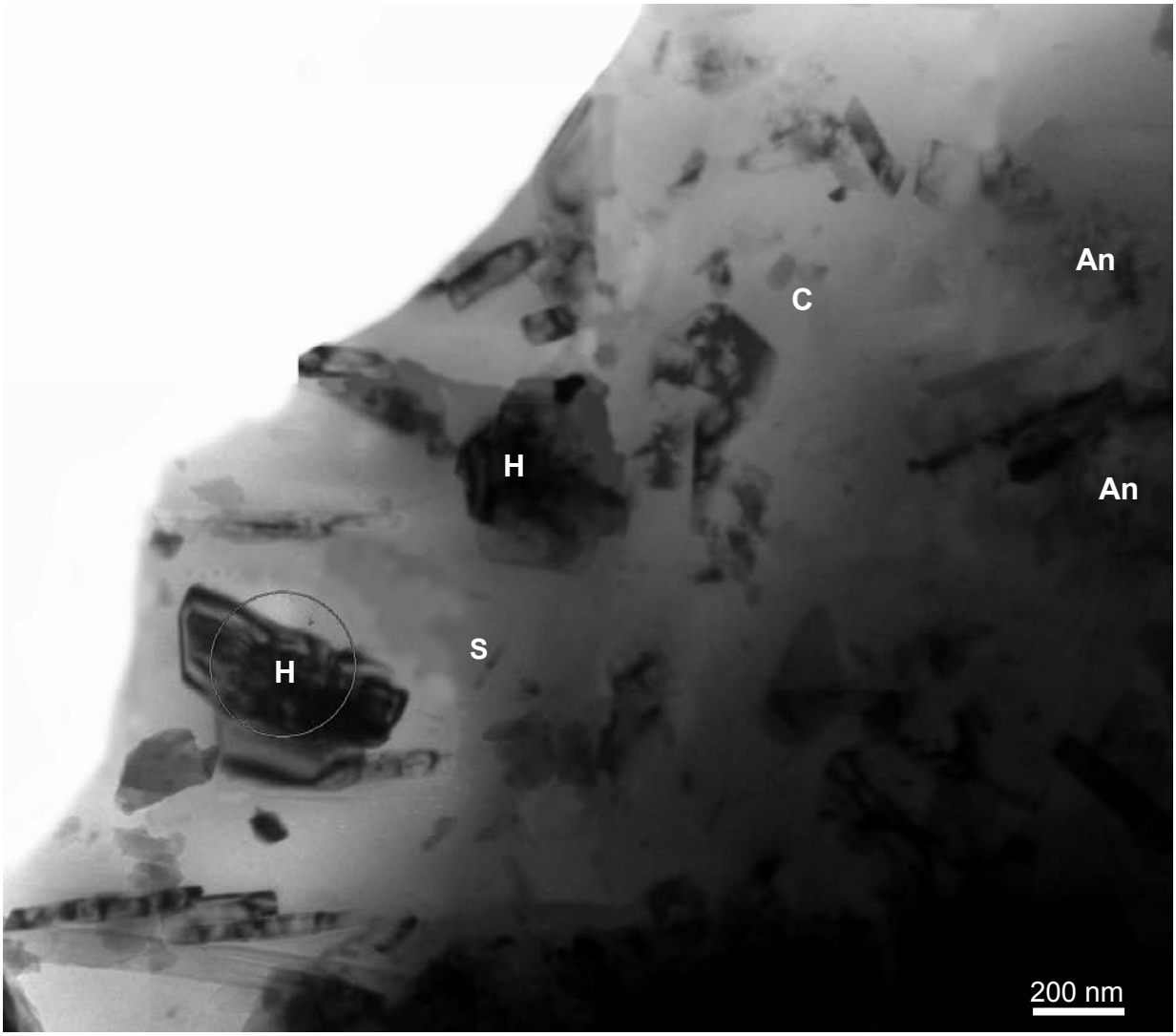


Figure II.D.6: Image en champ clair du prélèvement **ESP-5** cuit à 1050°C, réalisée en microscopie électronique à transmission (S : spinelle, H : hématite, C : corindon, An : Anorthite).

• Diffraction électronique à aire sélectionnée:

En insérant un diaphragme de sélection d'aire de diamètre approprié dans le plan image de l'objectif, il est possible de moduler le diamètre de la zone d'analyse. Dans un premier temps, un diaphragme relativement grand (d'environ 1.6 µm de diamètre) a été utilisé pour obtenir des clichés de diffraction de zones contenant un nombre de cristaux suffisamment grand. En effet, si le nombre de cristaux présents dans la zone à analyser est suffisant, le cliché de diffraction obtenu est un diagramme d'anneaux concentriques (anneaux Debye-Scherrer). Une intégration radiale de ces anneaux permet d'obtenir un diagramme de poudre classique à une dimension ($I=f(\sin\theta/\lambda)$ ou $I=f(2\theta)$) plus facile à analyser (**Figure II.D.8**).

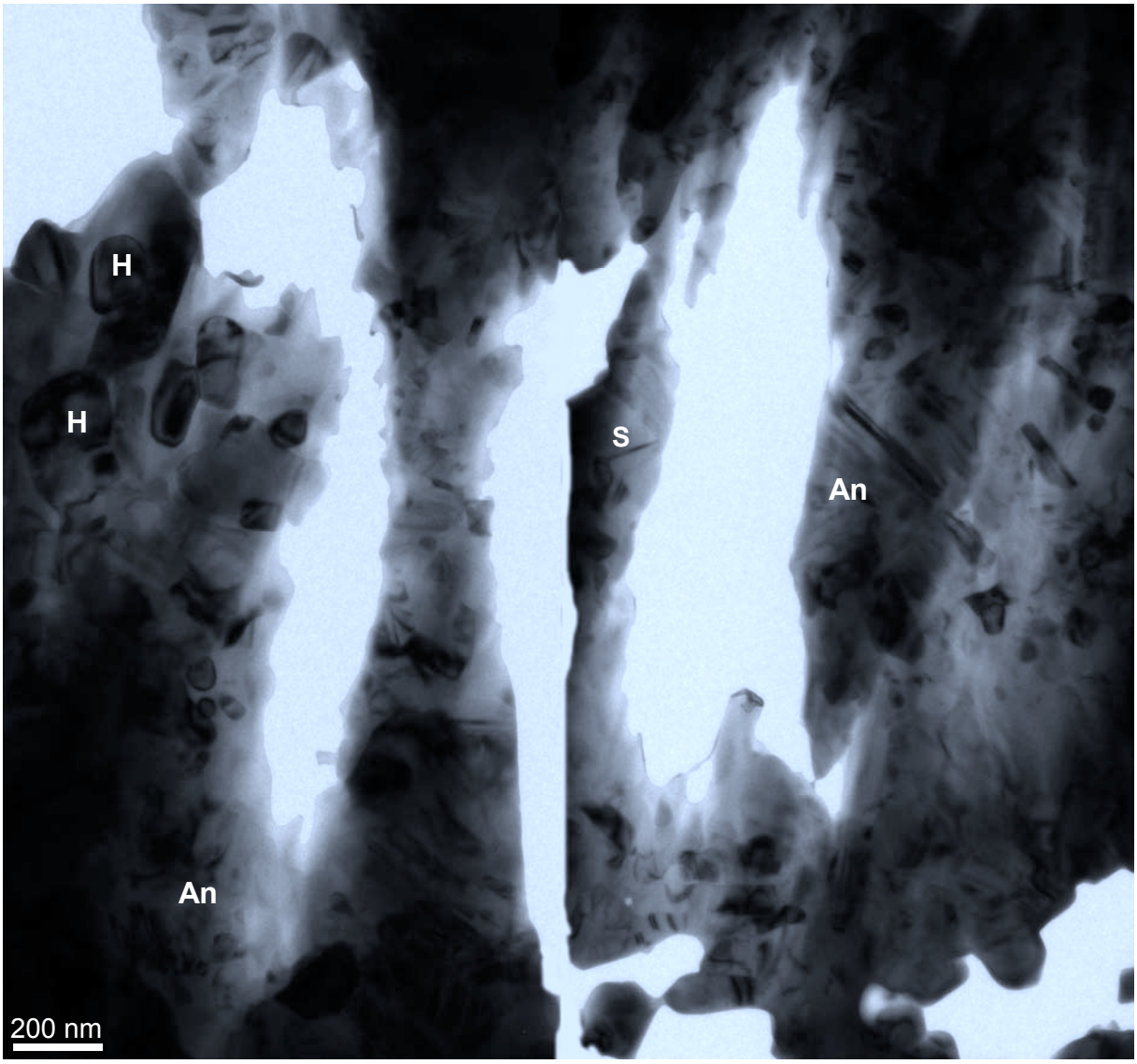


Figure II.D.7 : Image en champ clair du prélèvement **ESP-7** cuit à 1050°C réalisée en microscopie électronique à transmission (S : spinelle, H : hématite, An : Anorthite).

Les différentes zones analysées de l'échantillon **ESP-4** (**Figure II.D.5**), conduisent toutes à des diagrammes de diffraction électronique très semblables : les trois phases représentées à cette échelle sont l'hématite, le spinelle et le corindon. Pour ces deux dernières phases, les principales réflexions sont représentées sur le diagramme à une dimension (**Figure II.D.8**), ce qui implique la présence de nombreuses cristallites de taille très inférieure à la zone analysée.

Pour l'hématite, c'est un peu différent, certaines des réflexions principales n'apparaissent pas toujours, ce qui suggère la présence d'un nombre de grains plus faible mais de taille plus importante que le spinelle et le corindon : par exemple sur le diagramme de la **Figure II.D.8**, les deux réflexions principales de l'hématite à $\sin\theta/\lambda = 0.185$ et 0.198 sont absentes du diagramme.

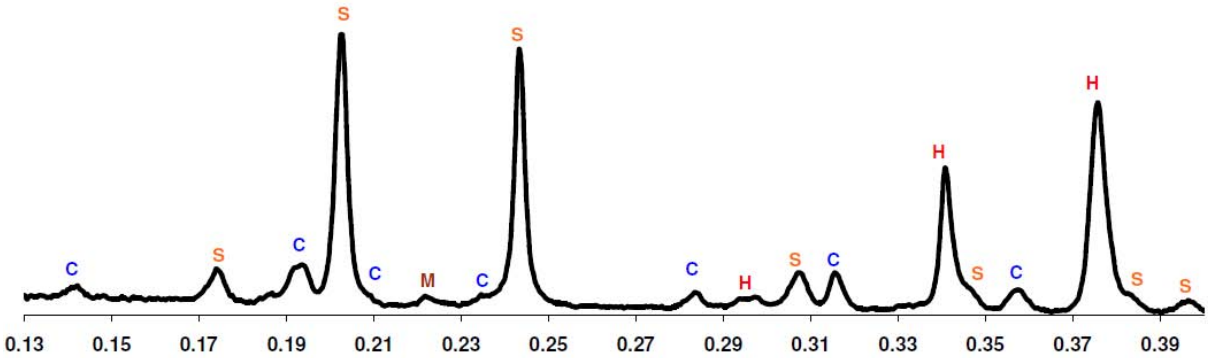


Figure II.D.8 : Diagramme de diffraction électronique I = f(sinθ/λ), résultant de l'intégration radiale d'un cliché de diffraction à 2 dimensions, obtenu par microscopie électronique à transmission (au CEMES) sur une zone d'environ 1.6 µm de diamètre, de la fraction fine du prélèvement **ESP-4** cuit à 1050°C (**Figure II.D.5**).

Un diaphragme de sélection d'aire beaucoup plus petit (200 nm de diamètre) a ensuite été utilisé afin de limiter la zone à analyser à seulement quelques cristaux pour les plus petits (≤ 200nm) ou à un seul pour les plus gros (≥ 200nm d'envergure). Dans le deuxième cas on obtient un diagramme de monocristal qui correspond à une section plane de son espace réciproque (**Figure II.D.9**). Par ce biais, il est possible d'identifier précisément la nature d'un seul ou de quelques grains en particulier. Ainsi les cristaux les plus gros qui atteignent 50 à parfois 400 nm, de forme carré ou parfois plus allongés (parallélépipèdes), correspondent à l'hématite. Ponctuellement, quelques cristaux de mullite de forme plutôt carrée et de l'ordre de quelques centaines de nanomètres ont également été détectés (**Figures II.D.5** et **II.D.9**). Les petits cristaux nanométriques de formes aciculaires (en baguettes) qui parsèment la matrice vitreuse et sont plus ou moins orientés les uns par rapport aux autres ont été identifiés comme étant des spinelles. Ces cristaux sont si petits par rapport aux plus petits des diaphragmes disponibles, que le cliché obtenu correspond encore à un diagramme de poudre. La longueur de ces cristaux peut varier de 10 à 90 nm pour une largeur comprise entre 3 et 10 nm environ.

Sur tous les clichés obtenus sur des zones très concentrées en petits cristaux aciculaires, le signal du spinelle domine largement le diffractogramme. La plupart du temps, les réflexions principales du corindon apparaissent également. Comme on l'a vu précédemment, quelques nanocristaux de forme arrondie (petites boules) sont toujours observés. Il est donc fort probable qu'il s'agisse du corindon, cependant ces cristaux sont beaucoup trop petits pour être isolés et analysés seul en sélection d'aire. Les mêmes constatations peuvent être faites pour l'argile **ESP-5**, bien que la présence de gros cristaux maclés d'anorthite rende difficile la visualisation et l'identification des autres phases (**Figure II.D.6**). Ces analyses confirment en effet la présence massive de cristaux d'anorthite au sein de la matrice vitreuse. Dans le prélèvement **ESP-7**, cette phase est omniprésente, l'hématite et le spinelle ont toutefois pu être détectés (**Figure II.D.7**).

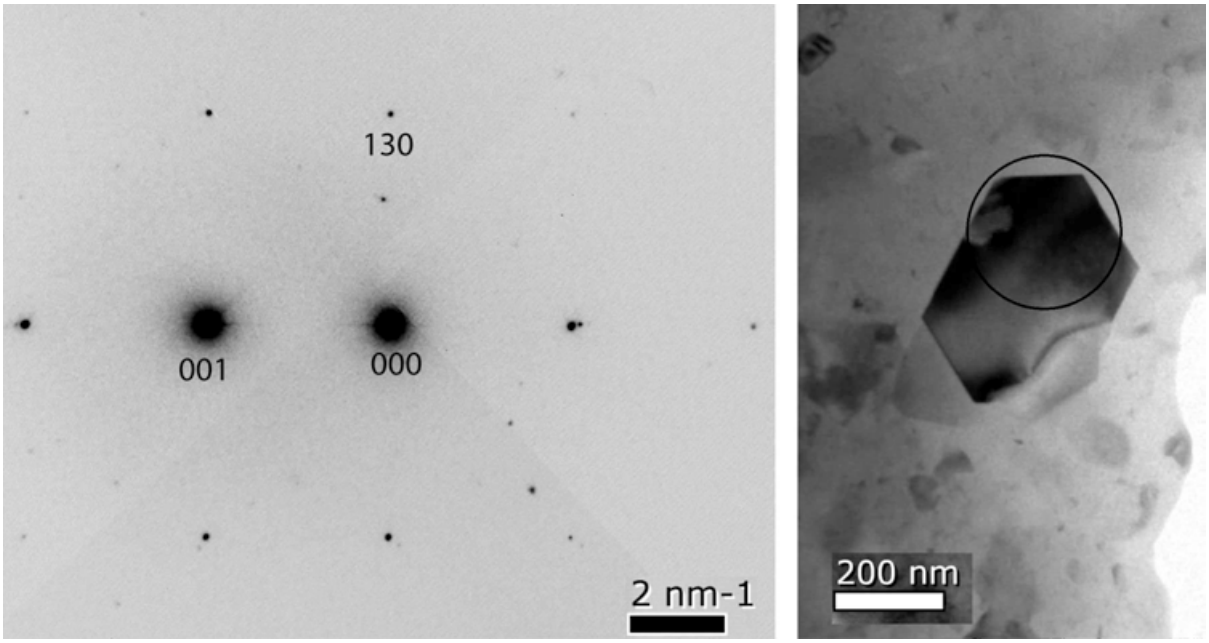


Figure II.D.9 : Cliché de diffraction, obtenu par microscopie électronique à transmission, correspondant à l'axe de zone [3-10] d'un monocristal de mullite du prélèvement **ESP-4** cuit à 1050°C. Sur le cliché de droite, le cercle délimite la zone du cristal de mullite sur laquelle a été obtenue le diagramme de diffraction.

II.D.3.c) Etude de la microstructure par spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman, par son principe même, est sensible aux vibrations des liaisons entre atomes de la molécule ou du cristal. Les spectres obtenus sont donc caractéristiques de la composition minérale du matériau étudié, mais également de la nature des atomes liés, de leur environnement dans la molécule et de leurs relations avec les molécules voisines. Il s'agit de plus d'une technique optique non destructive qui permet d'étudier aussi bien de très petits échantillons (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres cube) que des objets de très grande taille (plusieurs mètres cube). Ces caractéristiques en font une des techniques les plus utilisées dans le domaine des matériaux du patrimoine. Comme on l'a vu précédemment, tous les prélèvements d'argiles cuits à 1050°C n'ont pas la même composition minérale et sont ainsi nettement différenciables par diffraction. La spectroscopie Raman étant également sensible à la composition minérale, nous avons voulu savoir si cette technique permettrait de visualiser également ces variations. Toutes les pastilles cuites à 1050°C et étudiées par diffractions des rayons X ont donc été analysées par spectroscopie Raman (**Figures II.D.10**). Tous les enregistrements présentés ont été obtenus en utilisant la raie verte à 514.5 nm de l'Argon et avec une puissance d'environ 2mW sur l'échantillon. Cette puissance a été choisie, après une série de tests, afin d'optimiser le rapport signal/bruit. Des tests ont également été réalisés avec un laser émettant dans le rouge à 785 nm (diode) à l'Université de Florence mais l'excitation dans le vert, notamment pour le deuxième ordre donnant de meilleurs résultats, cette configuration n'a pas été retenue.

Plusieurs spectres ont été réalisés sur chaque échantillon, afin de vérifier leur homogénéité à l'échelle de la mesure : avec un objectif x100, le point d'impact du faisceau laser est de l'ordre du micron. Aucune différence significative n'a toutefois été observée. Quelque soit l'endroit sondé, tous les spectres associés à un même échantillon se sont révélés être identiques. Malgré les variations minéralogiques constatées par diffraction des rayons X, les spectres Raman enregistrés sur les différentes pastilles sont très similaires.

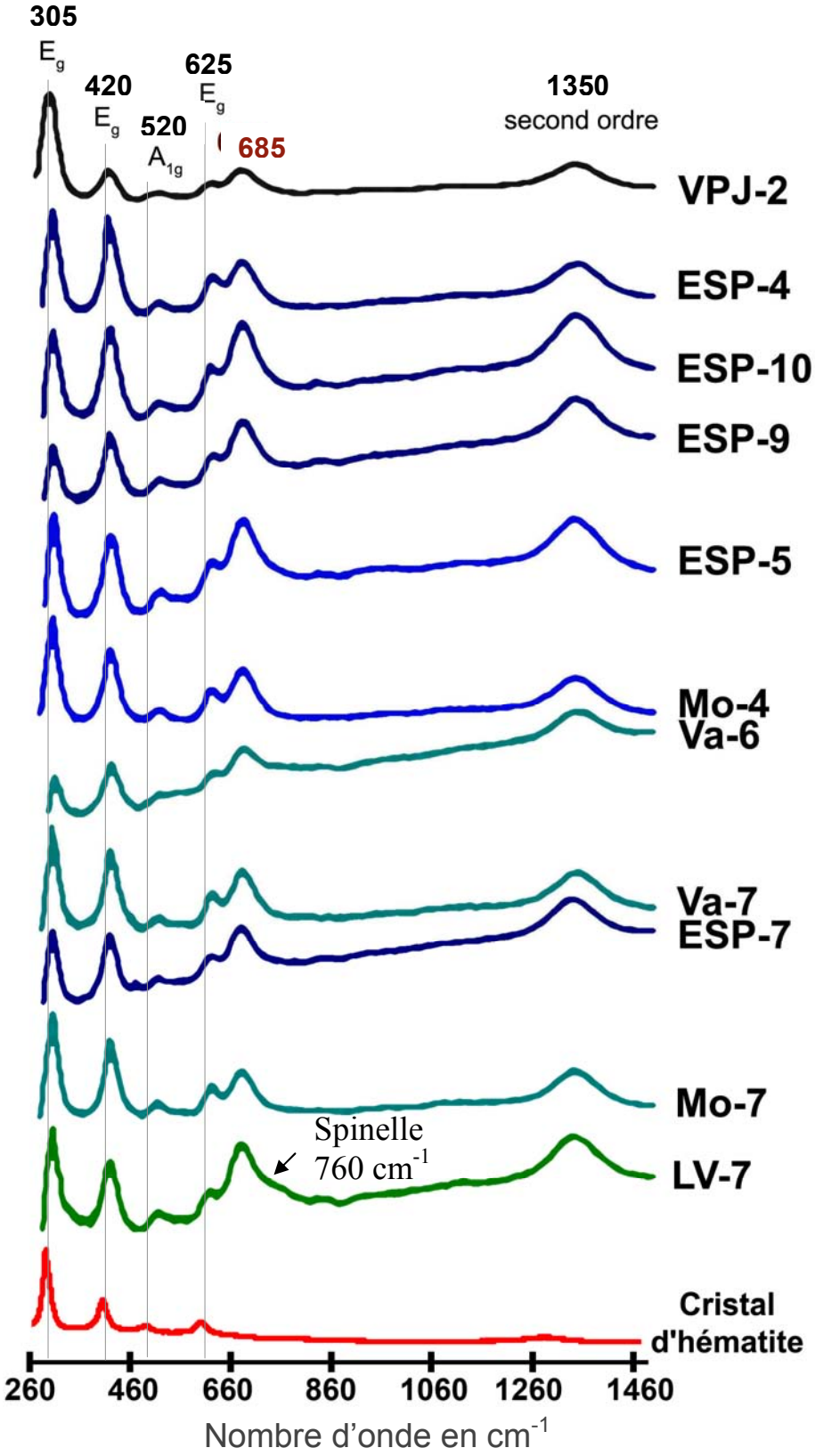


Figure II.D.10 : Spectres Raman normalisés obtenus à température ambiante sur les 11 prélèvements d'argile étudiés, préalablement décantés (fraction fine inférieure à 2µm) et cuits à 1050°C pendant 15 h sous atmosphère oxydante et sur un cristal d'hématite pur.

En effet la seule phase observable dans ces argiles cuites à 1050°C est l'hématite. Sa contribution est apparemment beaucoup trop forte, pour permettre la visualisation des autres phases, telles que la mullite, l'anorthite, le corindon ou le spinelle. Parfois sur quelques spectres, un léger pic pouvant correspondre au quartz, apparaît autour de 460 cm^{-1} (voir **ESP-7** sur la **Figure II.D.10**), mais c'est relativement rare. Seule l'argile **LV-7,** pour laquelle le spinelle est la phase majoritaire, présente une légère bosse à 760 cm^{-1} pouvant être attribué à cette phase, mais le signal de l'hématite (pourtant minoritaire dans cette argile) est encore très fort et domine largement le spectre. Les essais réalisés à l'Université de Florence ont conduit aux mêmes conclusions. À la vue de ces résultats, la spectroscopie Raman ne semble pas être, en mesure de mettre en évidence les variations minéralogiques observées par diffraction.

Une étude sur les engobes de sigillée de la Graufesenque avait déjà mentionné la très forte réponse de l'hématite et l'impossibilité de repérer le corindon par spectroscopie Raman (**Zoppi A. *et al.*, 2006**). Nos enregistrements sont en accord avec ces observations et montrent que c'est également le cas des autres phases à savoir la mullite, l'anorthite, et le spinelle. Cette précédente publication (**Zoppi A. *et al.*, 2006**) avait en revanche montré que le spectre de l'hématite observé dans les engobes ne correspondait pas exactement à celui de l'hématite pure. Les bandes présentaient un élargissement et un décalage en fréquence systématique. Une bande supplémentaire était également observée vers 670 cm^{-1}.

Nous avons cherché à vérifier si c'était également le cas des hématites des prélèvements chauffés à 1050°C, et pour cela un spectre d'une hématite de référence a été enregistré dans les mêmes conditions expérimentales. Ce spectre est présenté en rouge dans la **Figure II.D.10**. Dans la gamme spectrale 250-700 cm^{-1}, le spectre de l'hématite se caractérise par six bandes : deux modes de symétrie A1g à 225 et 498 cm^{-1}, et quatre modes Eg à 293, 299, 412 et 613 cm^{-1}. Avec les conditions expérimentales utilisées, le mode A1g à 225 cm^{-1} n'est pas visible à cause du filtre Notch et les deux bandes à 293 et 299 cm^{-1} se trouvent confondues. La bande à 613 cm^{-1} a été assignée aux vibrations d'élongation de la liaison Fe-O (**Tarassov M. *et al.*, 2002**), tandis que la bande à 412 cm^{-1} est sensible aux vibrations des liaisons O–Fe–O de l'octaèdre FeO_6. L'hématite se caractérise également par un second ordre très intense vers 1300 cm^{-1} dont l'origine a donné lieu à divers interprétations et peut être assignée à un mode double-magnon (**De Faria D. L. A. *et al.*, 1997**).

Comme on peut le voir sur la **Figure II.D.10**, tous les spectres des prélèvements présentent le décalage en fréquence (décalage vers le bleu) et l'élargissement des bandes de l'hématite observés dans les engobes antiques. La bande supplémentaire à 680 cm^{-1} est également présente. Le décalage en fréquence associé à un l'élargissement des bandes est généralement caractéristique de modifications ou de défauts structuraux au sein du cristal. Dans notre cas, il peut s'expliquer par la substitution partielle du fer par un atome plus léger, en l'occurrence l'aluminium (**Froment F. *et al.*, 2008** et **Zoppi A. *et al.*, 2008**). Mais il reste le problème de la bande supplémentaire vers 680 cm^{-1}. Cette bande ne peut être attribuée à aucune des phases minérales par diffraction des rayons X.

Dans une étude d'ocres naturelles par spectroscopie Raman (**Froment F. *et al.*, 2008**), des spectres similaires ont été obtenus et cette bande à 680 cm^{-1} a été attribuée à la magnétite (oxyde de fer ferrimagnétique de formule $Fe^{2+}Fe^{2+}{}_3O_4$). Cependant dans notre cas, la magnétite n'a été détectée dans aucun des échantillons d'argiles étudiés par diffraction des rayons X, ce qui est en accord avec une cuisson en atmosphère oxydante. De plus la magnétite a un signal Raman beaucoup plus faible que l'hématite, donc seule une forte proportion de magnétite pourrait expliquer une raie à 680 cm^{-1} aussi intense, et si tel était le cas, elle serait aisément identifiable par diffraction des rayons X. On ne peut donc pas, dans notre cas attribuer cette bande à la magnétite.

Un bon nombre de publications fait état de la présence de cette bande sur le spectre de l'hématite. Beaucoup l'attribue à un désordre structural du cristal, à la présence de défauts ou d'impuretés au sein de la structure (**Bersani D. *et al.*, 1999** et **Wang A. *et al.*, 2004**), ou encore à la taille nanométrique des grains d'hématite (**Pérez León C. *et al.*, 2004***)*. La substitution des atomes de fer par d'autres atomes comme le tungstène (**Tarassov M. *et al.*, 2002***)* ou l'aluminium (**Zoppi A. *et al.*, 2008**), est également l'une des hypothèses envisagées par certains de ces auteurs pour expliquer la présence de cette bande à 680 cm^{-1}, ce qui dans notre cas serait en accord avec le décalage et l'élargissement des bandes. Cependant, la substitution du fer par des atomes d'aluminium, n'entraîne pas une bande à 680 cm^{-1}, aussi intense que ce que l'on observe ici (**Zoppi A. *et al.*, 2008**). Nous reviendrons sur l'origine de cette bande par la suite lors de l'étude en température (cf. § **II.D.4.b**).

II.D.3.d) Etude de la couleur et de la brillance par colorimétrie en mode SCI et SCE (avec ou sans réflexion spéculaire) :

Ce qui caractérise particulièrement la sigillée, ce sont bien sûr ses remarquables propriétés mécaniques qui en font un matériau fonctionnel et durable, mais également son aspect esthétique, ses décors et surtout la brillance et la couleur de son engobe : cette couleur rouge si chère aux romains semblait pourtant relativement difficile à obtenir de façon constante et homogène, en tout cas suffisamment pour que sa production reste uniquement réservée à quelques grands ateliers spécialisés. L'obtention et la qualité de cette couleur si recherchée devaient donc être des critères décisifs quant au choix de l'argile, critères qui méritent d'être pris en compte dans l'étude de ces différents prélèvements argileux. Cependant, la couleur n'a pas vraiment de réalité physique et n'est qu'une interprétation de notre cerveau, c'est donc une variable subjective qui dépend de l'observateur. La colorimétrie est une méthode qui permet justement de quantifier la couleur d'un matériau en se basant sur des théories officielles de normalisation. L'aspect d'un matériau dépend de nombreux facteurs comme en particulier l'état de sa surface, il est donc important de pouvoir isoler les caractéristiques chromatiques (couleur) des caractéristiques géométriques (brillance) en séparant l'énergie diffusée (couleur) par la matière, de l'énergie spéculaire (brillant). Il existe en effet deux types de configurations géométriques fréquemment utilisées : le mode SCE et le mode SCI. Pour l'analyse en mode SCE, un piège à lumière est utilisé afin d'exclure la composante spéculaire de la réflexion totale. Ceci donne une évaluation de la couleur de l'objet telle que la voit un observateur, mais elle est dépendante de son état de surface. En utilisant le mode SCI, la réflexion spéculaire est incluse dans la mesure en plus de la réflexion diffuse. Cette mesure évalue donc la couleur globale de l'objet, indépendamment de son état de surface. Dans le cas d'une surface rugueuse la composante spéculaire est quasiment nulle, donc pour les différents paramètres colorimétriques les mêmes valeurs sont obtenues d'un mode à l'autre. Aucune variation n'est perceptible dans ce cas entre les deux modes, en revanche, pour une surface brillante, la réflexion spéculaire étant relativement forte, les valeurs mesurées seront très différentes d'un mode à l'autre. En somme, plus les variations mesurées entre les deux modes sont fortes et plus le matériau aura une surface brillante. Le spectrophotomètre utilisé, permet de mesurer simultanément les deux modes SCE et SCI pour chaque point de mesure.

Certains des prélèvements argileux étudiés ici ont donc été analysés par colorimétrie après cuisson à 1050°C, quand leur surface le permettait (cf. § **I.D**). Les analyses ont été systématiquement réalisées sur la face brillante de l'échantillon, cependant, à titre comparatif, les données obtenues sur la surface rugueuse du prélèvement **Va-6**, sont également

présentées. Les données colorimétriques sont représentées dans l'espace CIELAB qui permet d'évaluer la couleur selon une approche physique, mais corrigée par les données de la psychométrie: les trois coordonnées sont L*, a* et b*, ou L* représente la clarté (L* = 0 correspond à un noir de fumée et L* = 100 au blanc), a* représente la composante chromatique Rouge-Vert (Une valeur positive de a* indiquant une localisation vers le rouge, tandis qu'une valeur négative, une localisation vers le vert) et b* représente la composante chromatique Jaune-Bleu (une valeur positive de b* indiquant une localisation vers le jaune , et une valeur négative, une localisation vers le bleu). La longueur d'onde dominante (λd) ou teinte ainsi que la pureté d'excitation (Pe) qui se rapporte à la vivacité de la teinte (coordonnées de Helmholtz sur le diagramme de chromaticité C.I.E*), sont également présentées dans le **tableau II.D.5**. Le blanc de référence utilisé correspond à l'illuminant D65.

Si l'on se place dans le mode SCE (**tableau II.D.5a**) qui donne une évaluation de la couleur proche de celle perçue par l'œil, tous ces prélèvements se situent dans une gamme de longueur d'onde s'étalant de 588 à 595 nm (**Figure II.D.11b**), ce qui correspond dans le domaine visible à la transition jaune orange.

Le rapport entre les paramètres +a (rouge) et +b (jaune) est proche de 1 (**Figure II.D.11a**). Ces deux paramètres et la pureté d'excitation ont une valeur relativement faible : a et b sont toujours inférieurs à +23 et la pureté d'excitation tourne autour de 40, ce qui correspond à une couleur assez terne. La clarté est également faible avec des valeurs qui varient autour de 40. Ces échantillons arborent donc de façon générale une coloration jaune orangée plutôt sombre et terne, ce qui correspond à un brun pâle sur le diagramme de chromaticité CIE Lab*. En excluant toujours la réflexion spéculaire, si l'on compare maintenant les deux surfaces de l'échantillon **Va-6**, l'une lisse et brillante et l'autre rugueuse et mate, on s'aperçoit que l'état de surface va fortement influencer la couleur perçue par l'observateur. Ainsi, plus la surface est lisse, polie et donc brillante, plus la pureté d'excitation et les paramètres a et b augmentent, tandis que le rapport a/b, comme la longueur d'onde dominante et la clarté diminuent. En somme plus la surface est brillante et plus la couleur de l'échantillon apparaitra jaune, vive et sombre à l'observateur.

Des huit prélèvements étudiés, **VPJ-2** et **ESP-9** sont les deux seuls pour qui le paramètre b est plus important que a ($a/b \leq 1$) et donc pour qui la composante jaune est plus forte que la composante rouge. Ce sont d'ailleurs ceux qui présentent la plus petite longueur d'onde dominante (environ 589 nm). Pourtant le prélèvement **ESP-9** contient plus de fer et d'hématite que la plupart des autres prélèvements, on pourrait donc s'attendre au phénomène inverse. En général, le spinelle et l'anorthite apportent à la céramique une coloration jaune mais le prélèvement **VPJ-2** ne contient ni d'anorthite, ni de spinelle et c'est pourtant celui pour qui la valeur de b, donc la composante jaune est la plus importante. Le seul élément qui différencie ces deux argiles des autres, c'est la présence de mullite en plus forte proportion. Il semble donc que cette phase soit la seule qui entraine une modification perceptible de la couleur.

Le prélèvement **ESP-7** contient une forte proportion de fer et d'hématite (tout comme **ESP-9**). C'est effectivement l'argile qui présente la plus forte longueur d'onde dominante et également la plus forte valeur de a (composante rouge). Elle contient également une forte proportion d'anorthite mais cette phase ne semble pas beaucoup influer sur sa couleur. Pour tous les autres prélèvements étudiés, il est difficile d'établir un lien entre les variations colorimétriques observées et les variations chimiques ou minéralogiques qui les différencient entre eux.

a)

Prélèvements	Phases formées à 1050°C					Composition Chimique				SCE					
	Hém.	Spin.	Cor.	Mul.	An.	MgO	K2O	Fe_2O_3	Al/Si	L*	a*	b*	λd	Pe	a/b
VPJ-2	XX			XXX		0.20	0.80	10.70	0.83	38.8	17.5	19.5	588.8	44.3	0.90
ESP-9	XXX	X	X	X	x	2.20	6.80	12.00	0.48	39.9	15.9	16.3	589.4	37.3	0.98
ESP-10	XX	X	Xx	x	x	1.70	6.40	10.10	0.50	43.2	18.7	17.7	590.9	38.7	1.05
ESP-4	XX	X	XX	x		1.50	7.30	10.50	0.53	38.7	17.7	15.9	591.9	37.9	1.11
ESP-7	XXX	Xx	x		XXX	3.50	6.70	12.00	0.43	37.8	22.1	18.3	594.7	44.3	1.21
Va-7	XX	XX	X			3.50	4.10	9.00	0.46	38.1	19.2	18.5	591.2	43.6	1.03
LV-7	XX	XXX			x	8.60	6.20	9.20	0.27	40.5	18.2	17.7	590.6	40.2	1.03
Va-6-brillant	XX	XXx	X		Xx	2.50	5.40	9.70	0.46	33.9	16.0	14.8	591.5	38.4	1.08
Va-6-mate										38.8	14.7	12.8	591.7	31.0	1.15

b)

Prélèvements	Phases formées à 1050°C					Composition Chimique				SCI					
	Hém.	Spin.	Cor.	Mul.	An.	MgO	K2O	Fe_2O_3	Al/Si	L*	a*	b*	λd	Pe	a/b
VPJ-2	XX			XXX		0.20	0.80	10.70	0.83	40.2	16.8	18.5	588.6	41.4	0.91
ESP-9	XXX	X	X	X	x	2.20	6.80	12.00	0.48	41.4	15.2	15.3	589.3	34.4	0.99
ESP-10	XX	X	Xx	x	x	1.70	6.40	10.10	0.50	44.5	18.0	16.9	590.8	36.3	1.07
ESP-4	XX	X	XX	x		1.50	7.30	10.50	0.53	41.1	16.5	14.7	591.6	33.9	1.12
ESP-7	XXX	Xx	x		XXX	3.50	6.70	12.00	0.43	39.7	20.9	17.1	594.4	40.4	1.23
Va-7	XX	XX	X			3.50	4.10	9.00	0.46	38.8	18.8	18.1	591.2	42.3	1.04
LV-7	XX	XXX			x	8.60	6.20	9.20	0.27	40.7	18.2	17.6	590.6	39.9	1.03
Va-6-brillant	XX	XXx	X		Xx	2.50	5.40	9.70	0.46	38.2	13.9	12.3	591.1	30.2	1.13
Va-6-mate										39.6	14.4	12.4	591.7	29.7	1.16

c)

Prélèvements	Phases formées à 1050°C					Composition Chimique				SCE / SCI					
	Hém.	Spin.	Cor.	Mul.	An.	MgO	K2O	Fe_2O_3	Al/Si	L*	a*	b*	λd	Pe	a / b
VPJ-2	XX			XXX		0.20	0.80	10.70	0.83	0.96	1.04	1.05	1.00	1.07	0.99
ESP-9	XXX	X	X	X	x	2.20	6.80	12.00	0.48	0.96	1.05	1.06	1.00	1.08	0.99
ESP-10	XX	X	Xx	x	x	1.70	6.40	10.10	0.50	0.97	1.04	1.05	1.00	1.07	0.99
ESP-4	XX	X	XX	x		1.50	7.30	10.50	0.53	0.94	1.07	1.08	1.00	1.12	0.99
ESP-7	XXX	Xx	x		XXX	3.50	6.70	12.00	0.43	0.95	1.06	1.07	1.00	1.10	0.99
Va-7	XX	XX	X			3.50	4.10	9.00	0.46	0.98	1.02	1.03	1.00	1.03	0.99
LV-7	XX	XXX			x	8.60	6.20	9.20	0.27	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00
Va-6-brillant	XX	XXx	X		Xx	2.50	5.40	9.70	0.46	0.89	1.15	1.20	1.00	1.27	0.96
Va-6-mate										0.98	1.02	1.04	1.00	1.05	0.99

Tableau II.D.5 : Caractéristiques chimiques et minéralogiques principales, et données colorimétriques obtenues pour huit des prélèvements étudiés cuits à 1050°C, en mode SCE (**a**), SCI (**b**) et leur rapport entre les deux modes (**c**). Les analyses ont été systématiquement réalisées sur la face brillante des échantillons mais à titre comparatif, les données obtenues sur la surface rugueuse du prélèvement **Va-6**, sont également présentées. Les données sont représentées dans l'espace CIELab*, mais la longueur d'onde dominante (λd) et la pureté d'excitation (Pe) sont également présentées. Le blanc de référence utilisé correspond à l'illuminant D65.

De façon générale, l'inclusion de la variable spéculaire en mode SCI (**tableau II.D.5b**), n'induit pas de modifications importantes sur la teinte elle-même (**tableau II.D.5c**): la longueur d'onde dominante et le rapport a /b ne varient en effet pratiquement pas d'un mode à l'autre. Le paramètre +b qui correspond à une localisation vers le jaune, est cependant

toujours légèrement plus important dans le mode SCI. La pureté d'excitation (vivacité de la teinte) est plus affectée par cette modification. Même pour les échantillons les moins brillants (**Va-6**-Mate) pour qui il n'y a que peu de différences entre les deux modes, la variable spéculaire induit systématiquement une augmentation de la clarté ainsi qu'une diminution de la pureté d'excitation et donc des deux paramètres +a et +b. La pureté d'excitation est la variable qui présente les plus fortes variations entre le mode SCE et le mode SCI. Elle est donc plus sensible à la brillance du prélèvement. Là encore, il est difficile d'établir un lien direct entre la structure minéralogique de l'argile et ses caractéristiques optiques : le prélèvement **Va-6** est celui qui présente de loin la plus forte variation de pureté d'excitation entre les deux modes, et donc le plus brillant. En revanche pour le prélèvement **LV-7,** au départ riche en chlorite, il n'y a pratiquement aucune différence entre les deux modes, sa surface étant peu brillante. Ces résultats sont en accord avec ce que l'on peut observer visuellement, cependant aucune de leurs caractéristiques chimiques ou minéralogiques ne permettent d'expliquer les variations de brillance qui existent entre ces deux prélèvements.

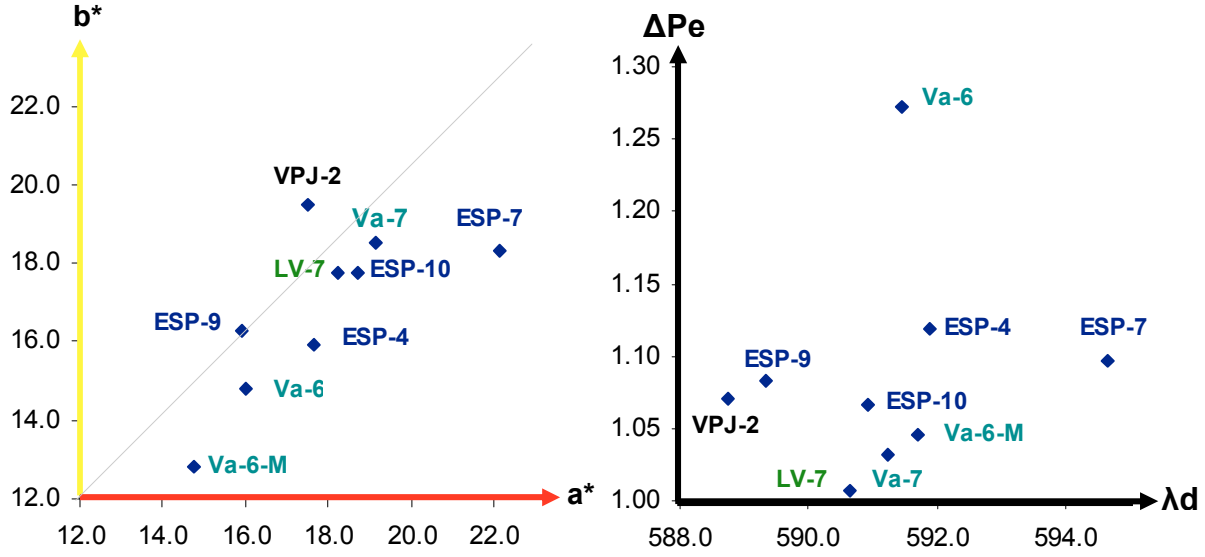


Figure II.D.11 : Diagrammes de répartition des 8 prélèvements d'argiles cuits à 1050°C, en fonction des paramètres colorimétriques obtenus en mode SCE (Le blanc de référence utilisé correspond à l'illuminant D65): **a)** représentation du paramètre b* (composante jaune) en fonction du paramètre a* (composante rouge) de l'espace CIELab* et **b)** représentation de la variation de la pureté d'excitation (brillance) en fonction de la longueur d'onde dominante. Les analyses ont été systématiquement réalisées sur la face brillante des échantillons mais à titre comparatif, les données obtenues sur la surface rugueuse du prélèvement **Va-6**, sont également présentées.

III.D.4) Evolution de la microstructure des fractions argileuses des différents prélèvements en fonction de la température:

Il s'agit à présent d'étudier l'évolution des propriétés minéralogiques et optiques de ces différents prélèvements en fonction de la température de cuisson. A travers cette étude, nous voulons déterminer les températures de formation et de disparition des différentes phases minérales que nous venons d'évoquer, et évaluer l'influence des caractéristiques chimiques et minéralogiques de départ des prélèvements étudiés, sur le domaine d'existence en température de ces différentes phases.

II.D.4.a) Analyse par Diffraction des rayons X sur Installation classique :

Pour chaque argile, plusieurs pastilles ont été préparées et cuites à différentes températures : 500°C, 750°C, 850°C, 950°C, 1050°C, 1150°C et 1250°C, avec parfois des intermédiaires, selon le prélèvement, quand cela s'est avéré nécessaire. L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a ensuite été réalisée à température ambiante. Lors de la cuisson, les minéraux argileux se décomposent par déshydratation pour donner naissance à de nouvelles phases néoformées dont la composition et la forme cristalline dépendent en grande partie de la température, mais également de la nature de ces minéraux argileux et de leur composition chimique. Le comportement en température des principaux minéraux argileux (illite, kaolinite, chlorite…) a été maintes fois décrit, cependant la variable chimique joue un rôle important dans le processus de transformation. De plus les terres argileuses utilisées ne sont jamais monophasiques, l'évolution cristalline est donc nécessairement celle de plusieurs phases pouvant interagir entre elles. Le nombre de combinaisons étant relativement important, il nous a paru nécessaire d'examiner précisément l'évolution en température de chacun des prélèvements sélectionnés.

- Le prélèvement **VPJ-2** était au départ majoritairement composé de kaolinite. Cette phase qui présentait un signal très fort, disparaît complètement à 500°C et plus aucun de ces pics de diffractions n'apparaissent sur le diagramme (**Figure II.D.12a** et **b**). Sous l'effet de la température, la kaolinite va progressivement perdre ses groupements hydroxyles (déshydroxylation), pour devenir de la métakaolinite. La perte de ces groupes hydroxyles va entraîner une déstructuration importante qui la rend quasiment amorphe et ne permet pas à la métakaolinite d'être facilement identifiable par diffraction des rayons X (**Aras A., 2004** et **Ayrinhac F., 2005**).

$$\underset{\text{Kaolinite}}{\mathbf{Al_2Si_2O_5(OH)4\ (s)}} \longrightarrow \underset{\text{Métakaolinite}}{\mathbf{Al_2O_3{,}2SiO_2\ (s)}} + \mathbf{2H_2O}$$

- À 950°C, une nouvelle phase apparaît : les pics de diffraction qui apparaissent à cette température, peuvent être tous indexés à partir de la staurolite (**Figure II.D.12d**), aluminosilicate de fer qui peut se former dans la nature à partir de la kaolinite et de la goethite (**Wenk H. R. et Bulakh A. G.**, **2004**). Ce minéral dans sa stochiométrie idéale $Fe_4^{2+}Al_{18}Si_8O_{46}(OH)_2$ (**Ganguly J.**, **1972** et **Schneider H. et Komarneni S.**, **2005**) peut être considéré comme une succession de couches parallèles (010) composées alternativement de kyanite (Al_2SiO_5) et de AlOOH.2FeO. Sa formation a déjà été relatée à partir d'un mélange chlorite-muscovite (**Hoschek G.**, **2004**), mais peu de publications font état de la transformation kaolinite-staurolite. Cette phase nécessite une quantité importante d'aluminium (55% en Al_2O_3 pour 29 % en SiO_2), mais également une quantité suffisante de fer (12% en Fe_2O_3) que les argiles de type kaolinite étudiées dans la littérature ne contenaient pas. En effet, la staurolite contient une forte proportion d'aluminium (55% en Al_2O_3 pour 29 % en SiO_2), mais également de fer (12% en Fe_2O_3). En revanche, la transformation staurolite-mullite est parfaitement connue (**Schneider H. et Komarneni S.**, **2005**) : en montant en température, la staurolite se décompose en effet en mullite, en cristobalite et en oxyde de fer :

$$\mathbf{Fe_4^{2+}Al_{18}Si_8O_{46}(OH)_2\ (s)} = \underset{\text{3/2 Mullite}}{\mathbf{3(3Al2O3.2Si02)(s)}} + \underset{\text{oxyde de fer}}{\mathbf{Fe_2O_3}} + \underset{\text{cristobalite}}{\mathbf{SiO_2}}$$

En effet, après chauffage à 1050°C, les pics de diffraction de la staurolite n'apparaissent plus sur le diagramme, en revanche la mullite s'est formée et présente un signal important avec des raies très fines (**Figure II.D.12d**). La cristobalite (SiO_2) qui est une forme cubique de l'oxyde de silicium, est également bien identifiable avec sa raie principale à sinθ/λ=0.122, fine et intense (**Figure II.D.12b**). Ces deux phases sont encore présentes et bien cristallisées après chauffage à 1200°C. Ce prélèvement contenait également avant cuisson, une faible quantité d'illite, caractérisée par deux pics très peu intenses qui se détachent difficilement du bruit de fond, à sinθ/λ=0.05 et 0.10. Ce minéral argileux très minoritaire disparaît entre 850 et 950°C et ses raies ont complètement disparu du diagramme de diffraction à 950°C (**Figure II.D.12b**).

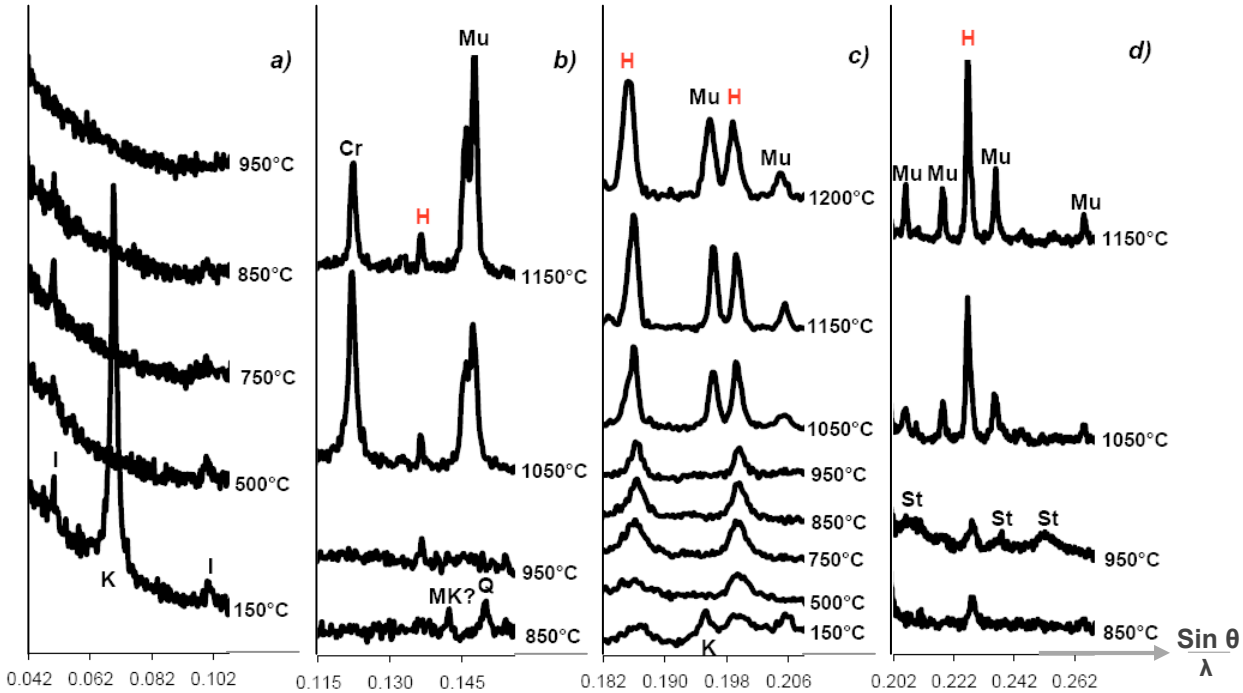


Figure II.D.12 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine du prélèvement **VPJ-2,** cuit à différentes températures (**Q** : quartz, **I** : Illite, **K** : Kaolinite, **MK** : Méta kaolinite, **H** : Hématite, **Mu** : Mullite, **Cr** : Cristobalite).

Le quartz qui présentait un signal relativement faible disparaît également entre 850 et 950°C : sa raie principale à sinθ/λ=0.15 n'est en tout cas plus perceptible sur le diagramme à 950°C (**Figure II.D.12b**). L'hématite est déjà présente avant cuisson mais les raies qui la caractérisent sur le diagramme étaient larges et peu intenses, signe d'une mauvaise cristallinité. Après chauffage à 750°C, les raies de l'hématite sont mieux définies mais le signal ne semble pas avoir gagné en intensité pour autant. Il est probable qu'il s'agisse d'une recristallisation de l'hématite déjà présente avant cuisson. De 750°C à 950°C, le signal n'évolue pas. Ce n'est qu'à partir de 1050°C, que l'on perçoit une modification notable du signal de l'hématite qui a pratiquement doublé d'intensité et présente des raies plus fines. C'est à cette température que la staurolite, qui contient 12 % de fer dans sa structure, disparaît, permettant ainsi la formation d'hématite. Après cuisson à 1200°C, l'hématite est toujours présente et son signal n'a pas perdu en intensité. Le domaine d'existence (en température) des différentes phases détectables au sein de ce prélèvement est présenté dans la **Figure II.D.13**.

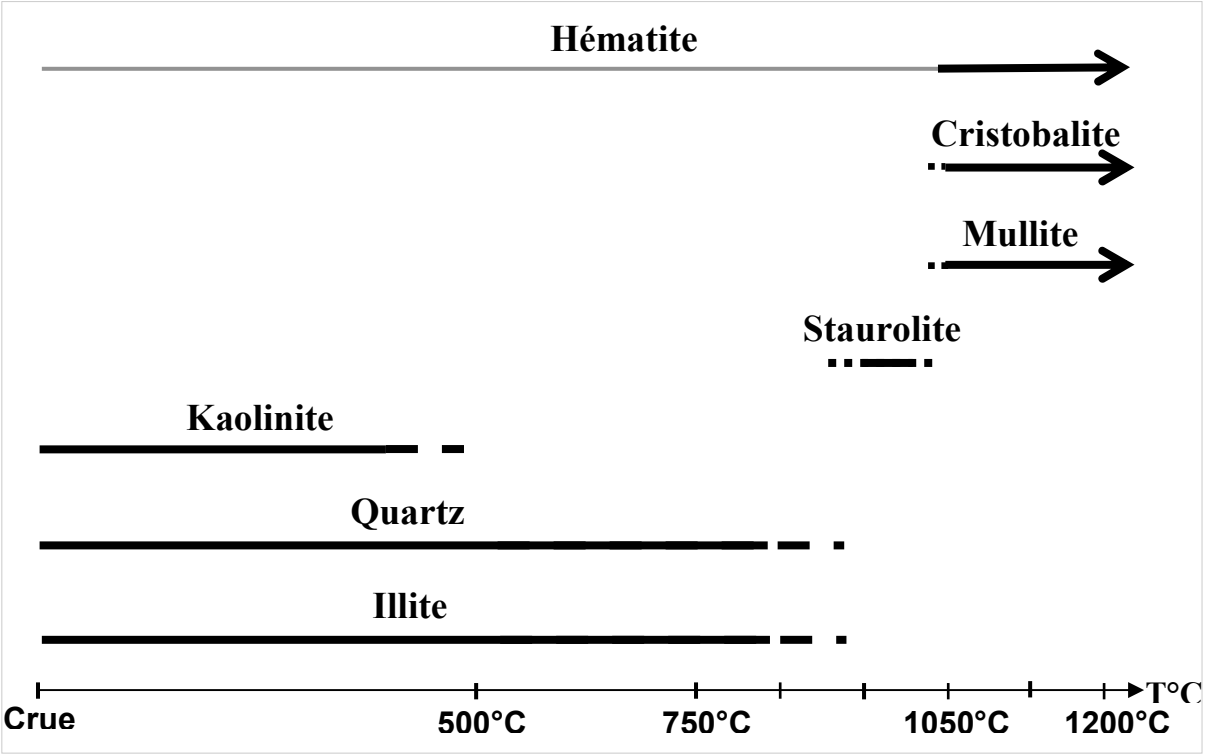


Figure II.D.13 : Domaine d'existence en température des différentes phases présentes et détectables par diffraction des rayons X, au sein de la fraction fine du prélèvement **VPJ-2** (argile karstique riche en kaolinite)**.**

Le prélèvement **LV-7**, était au départ principalement constitué de chlorite et d'illite. Selon la littérature, les chlorites magnésiennes se déshydroxylent en deux étapes : déshydroxylation du feuillet hydroxyde vers 500°C puis déshydroxylation du feuillet 2:1 vers 750°C (**Yvon, J. *et al.*, 2002**). Après cuisson à 500°C, les raies caractéristiques de la chlorite sont encore présentes (à $\sin\theta/\lambda$=0.105, 0.209 et 0.248) et le signal n'a pas évolué. À 750°C, plus aucun des pics de cette phase n'apparaissent sur le diagramme de diffraction (**Figure II.D.14a** et **b**). En revanche l'illite est encore présente et une nouvelle phase est apparue : le phlogopite qui est un phyllosilicate de la famille des micas, de formule $KMg_3AlSi_3O_{10}$. La formation de ce minéral a déjà été constatée et relatée à partir de différents mélanges de chlorite magnésienne, de micas muscovite et de quartz. Cette transformation a été observée entre 600 et 700°C, mais selon des conditions de pression très différentes (**Bird J. W. et Fawcett J. J.**, **1973**). A 850°C, cette phase intermédiaire a complètement disparu du diagramme de diffraction, tandis que le spinelle magnésien ($MgAl_2O_4$) qui n'existait pas à 750°C, apparaît et présente déjà un signal important et une raie bien définie à $\sin\theta/\lambda$=0.174. Cette raie qui correspond au plan 220 n'est pas la raie principale mais seulement une des raies secondaires, c'est pourtant elle la plus intense de toutes jusqu'à 1200°C. A cette température, les intensités s'inversent et c'est la raie principale à $\sin\theta/\lambda$=0.205 (plan 331) qui présente la plus forte intensité. Ce phénomène peut être lié à une orientation préférentielle des cristaux de spinelle en relation avec la structure de l'argile au sein de laquelle ils se forment. A plus haute température, la matrice se vitrifie et les cristaux de spinelles perdent toutes orientations préférentielles : la raie principale devient ainsi la plus intense, comme le prévoit la théorie.

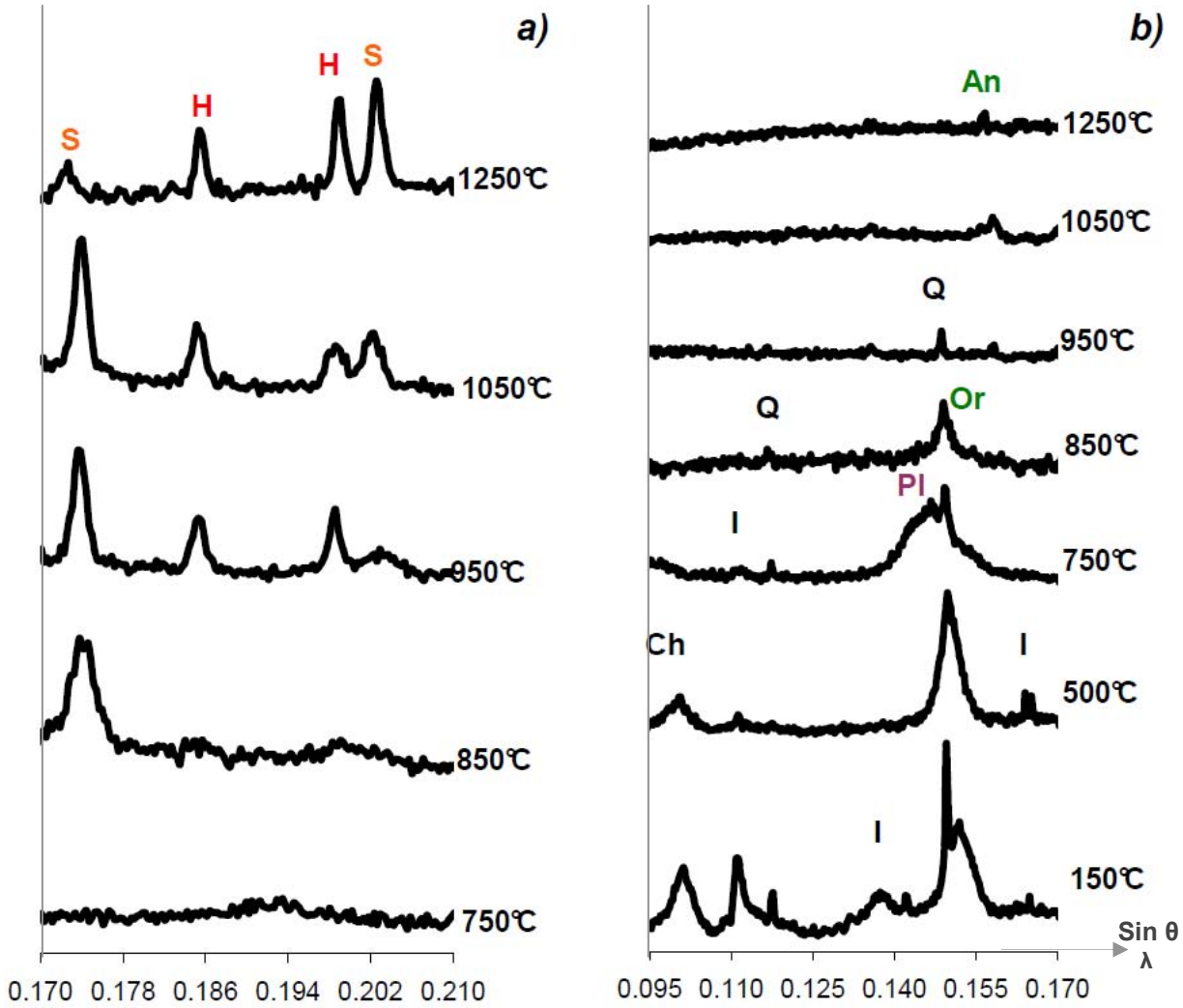


Figure II.D.14 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine du prélèvement LV-7, cuit à différentes températures (Q : quartz, I : Illite, Ch : Chlorite, Ph : Phlogopite, H : Hématite, S: Spinelle, Or : Orthose, An : Anorthite).

Les raies associées à ce spinelle présentent un léger décalage vers les petits angles, signe d'un paramètre de maille plus grand que celui du spinelle magnésique pur. Cela est certainement dû à l'incorporation de fer dans la structure spinelle. Le fer est très souvent présent dans les couches octaédriques des minéraux argileux. Quand ces couches se réarrangent en cristaux de spinelle, le fer et le magnésium restent étroitement associés à l'aluminium, donnant lieu à la formation d'une phase spinelle contenant ces trois types d'atomes (**McConville C. J. et Lee W. E.**, **2005**). Le fer de degré II peut se substituer au magnésium et donner un spinelle de composition intermédiaire entre le spinelle magnésique ($Mg^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$) et l'hercynite ($Fe^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$) tandis que le fer III va plutôt s'insérer dans les sites de l'aluminium, tendant ainsi vers la magnesioferrite ($Mg^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$). Dans les deux cas, l'insertion du fer va entraîner une augmentation du paramètre de maille, qui se traduit sur le graphique par un décalage des raies vers les petits angles.

C'est également à 850°C que l'on voit apparaître les premiers pics de l'hématite qui étaient jusqu'à cette température absents des diagrammes. L'hématite présente des raies fines et bien définies dès 950°C et son signal n'évolue pas jusqu'à 1250°C. La formation de cette phase peut résulter de la décomposition d'oxydes de fer hydratés, non détectables en diffraction des rayons X. D'après M. P. Pomie *et al.*, ce n'est qu'à la température où l'on observe la rupture inter-granulaire de la goethite (950°C) que les cristaux d'hématite présentent une forme isotropique et un degré de cristallinité suffisant pour être détectable en diffraction des rayons X (**Pomie M. P. *et al.*, 1999**). L'hématite a également pu se former à partir du fer contenu dans la chlorite, lors de la décomposition de celle-ci. Le signal du quartz disparait complètement à partir de 1050°C. L'orthose commence à disparaitre à 850°C pour ne plus être détectable à 950°C, température où l'anorthite commence à se former à partir du calcium présent. Le signal de ce feldspath plagioclase est toujours présent sur le diagramme, après cuisson à 1250°C. Le domaine d'existence (en température) des différentes phases détectables au sein de ce prélèvement est présenté dans la **Figure II.D.15**.

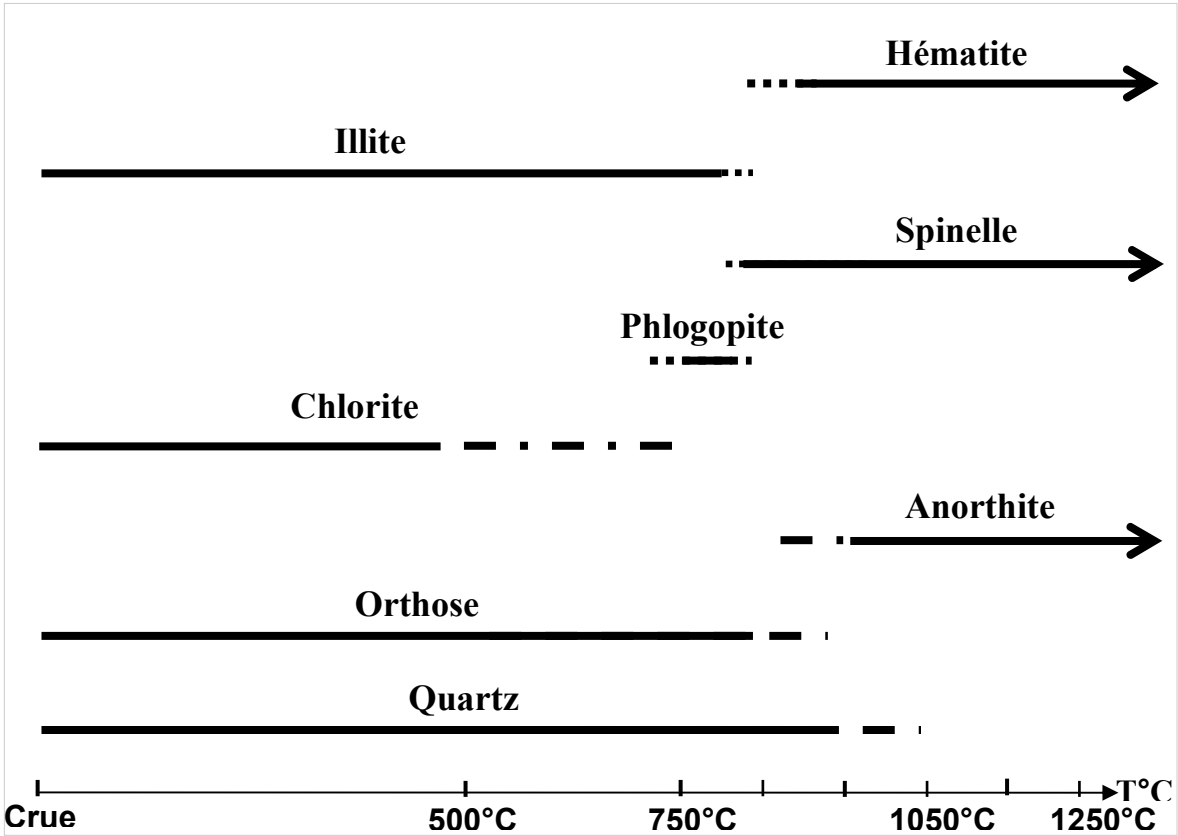


Figure II.D.15 : Domaine d'existence en température des différentes phases présentes et détectables par diffraction des rayons X, au sein de la fraction fine du prélèvement **LV-7** (argile riche en chlorite).

Tous les autres prélèvements d'argiles étudiés, majoritairement composés d'illite, ont un comportement en température assez similaires et seront donc traités ensemble.

La chlorite présente en faible proportion dans les trois échantillons **Va-6**, **Va-7** et **Mo-7**, disparait complètement des diagrammes de diffraction à 750°C, en accord avec les données de la littérature: les deux raies intenses à $\sin\theta/\lambda = 0.07$ et 0.105 ne sont en effet plus visibles à cette température (**Figure II.D.16)**. De même pour la kaolinite, cette phase disparait des diagrammes de diffraction dès 500°C, dans les six prélèvements qui en contiennent (**Va-6**, **Va-7, ESP-4**, **ESP-7, ESP-9** et **ESP-10**).

La température à laquelle l'illite disparait dépend en revanche de l'échantillon considéré (**Figure II.D.16** et **II.D.17**). En effet pour les trois prélèvements espalionnais **ESP-4, ESP-9** et **ESP-10**, le signal de l'illite commence à perdre de l'intensité entre 850 et 950°C. À 950°C, les réflexions qui lui sont associées ont complètement disparu du diffractogramme des échantillons **ESP-9** et **ESP-10**. Pour **ESP-4**, quelques raies sont encore perceptibles à 950°C, mais disparaissent complètement à 1000°C. En revanche pour les cinq prélèvements **Va-6**, **Va-7, Mo-7**, **ESP-7** et **ESP-5**, le signal de l'illite commence à diminuer plus tôt, entre 750 et 850°C. Cette diminution est relativement importante pour **Va-6**, **Mo-7** et en particulier pour **Va-7** : pour ce dernier, à 850°C, le signal de l'illite a pratiquement disparu et seules quelques raies de faible intensité sont encore perceptibles sur le diagramme. A 950°C, l'illite n'apparait plus sur les diagrammes d'aucun de ces cinq prélèvements.

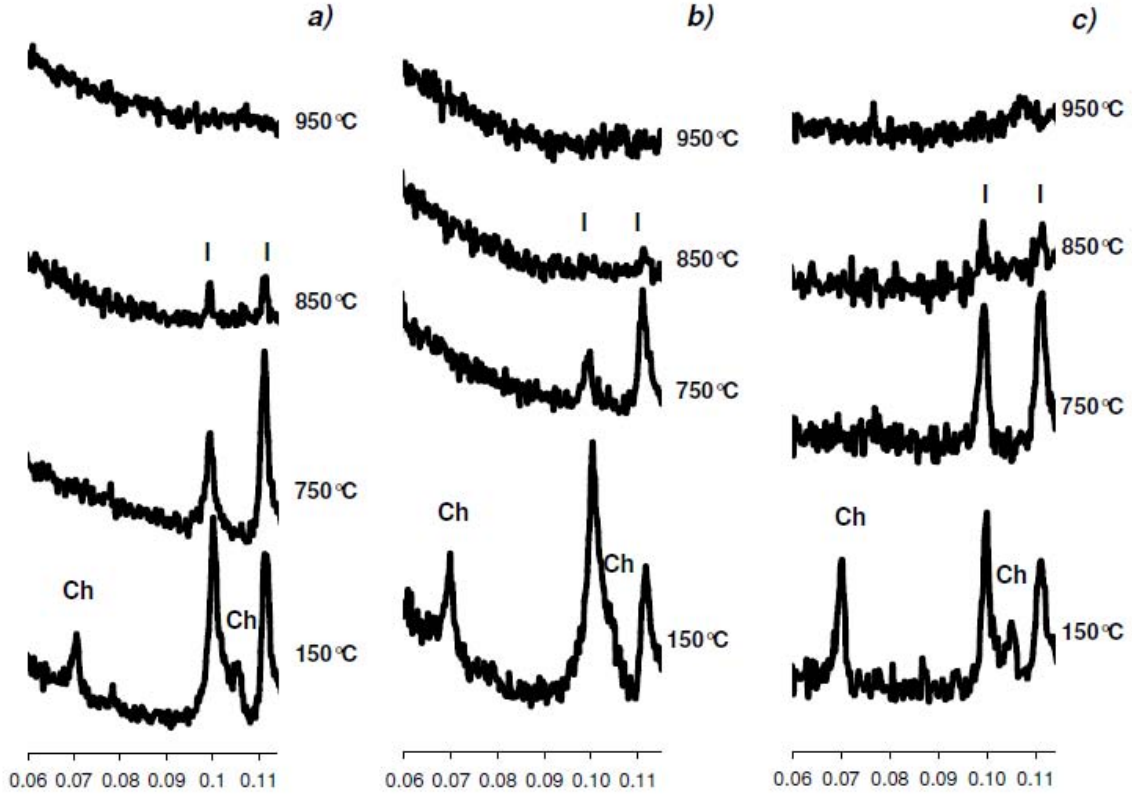


Figure II.D.16 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **Va-6** (a), **Va-7** (b) et **Mo-7** (c), cuit à différentes températures (**I** : Illite, **Ch** : Chlorite).

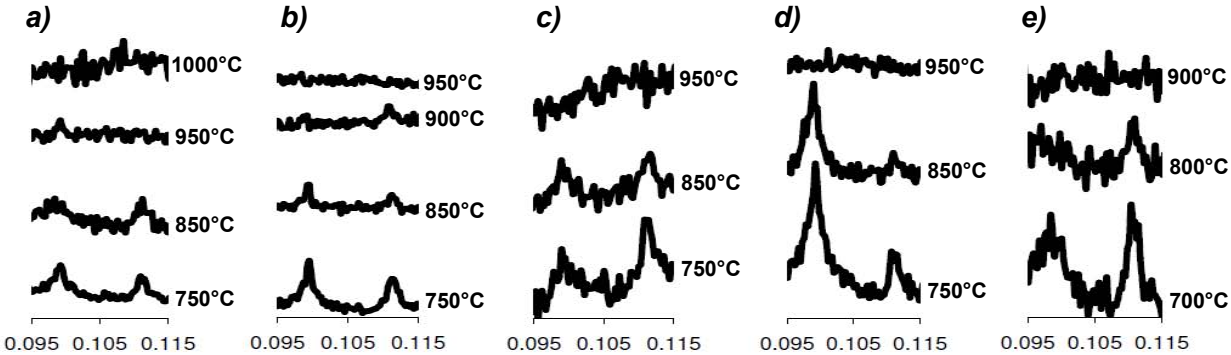


Figure II.D.17 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **ESP-4** (a), **ESP-7** (b), **ESP-9** (c), **ESP-10** (d) et **ESP-5** (e) cuits à différentes températures, représentant deux des principales réflexions de l'illite.

Au vue des différents résultats obtenus, ce qui relie principalement ces cinq échantillons entre eux et les différencie des trois autres (**ESP-4, ESP-9** et **ESP-10**), c'est la quantité de magnésium qu'ils contiennent : les prélèvements espalionnais (**ESP-4, ESP-9** et **ESP-10**) en contiennent moins que les autres. C'est aussi pour ces trois échantillons que le spinelle se forme à plus haute température. La plus forte concentration en magnésium, en favorisant la formation du spinelle, semble également entraîner la déstabilisation de la structure de l'illite (**Tableau II.D.4**).

Si l'on se réfère au § **II.D.2.a**, d'après la somme des éléments mesurée à différentes températures par microsonde, le prélèvement **ESP-4** commence à se vitrifier seulement à 950°C, en accord avec la disparition de l'illite (**Tableau II.D.4**). En revanche, l'argile **Va-7** qui présente un pourcentage en magnésium plus important (3.5%) commence à se densifier plus tôt dés 850°C, quand le signal de l'illite a totalement disparu du diagramme. Cette vitrification est perceptible au toucher : en effet l'argile est poreuse et, avant densification, la pastille colle légèrement au doigt, se raye et se casse. Après disparition de l'illite et vitrification, sa texture est proche du verre au toucher. Pour les trois prélèvements espalionnais (**ESP-4**, **ESP-9** et **ESP-10**) pauvre en magnésium, la pastille commence à se densifier à 950°C (au toucher), tandis que pour les cinq autres plus riches en magnésium (**ESP-5**, **ESP-7**, **Mo-7**, **Va-6** et **Va-7**), la vitrification de la matrice argileuse est déjà perceptible entre 850 et 900°C. La présence de magnésium en plus forte concentration, va donc favoriser la déstabilisation de la structure de l'illite, mais également la vitrification de la matrice argileuse à plus basse température (**Tableau II.D.4**).

La disparition de l'illite va entrainer la formation de nouvelles phases : l'hématite, le spinelle puis à plus haute température le corindon.

Les raies caractéristiques du spinelle apparaissent toujours sur les diagrammes de diffraction après la disparition complète de l'illite. Le spinelle se forme dès le début de la décomposition de l'argile, toutefois les cristaux sont encore beaucoup trop petits (**Figure II.D.5**) pour être détectés en diffraction des rayons X. Comme dans le cas du prélèvement **LV-7** riche en chlorite, dès son apparition, les raies associées à ce spinelle présentent un léger décalage vers les petits angles, signe d'un paramètre de maille plus grand que celui du spinelle magnésique pur. Cela est certainement dû à l'incorporation d'atome de fer dans la structure spinelle, donnant lieu à une composition intermédiaire entre le spinelle magnésique ($Mg^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$) et l'hercynite ($Fe^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$) ou la magnesioferrite ($Mg^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$). Le chauffage ayant été réalisé sous air, la substitution de l'aluminium par du fer 3+ semble plus probable à ces températures.

Pour **Va-7**, les raies caractéristiques du spinelle sont observables dès 850°C (**Figures II.D.19** et **II.D.25**), alors que pour **ESP-4** (**Figures II.D.18** et **II.D.24**), il faut attendre 1000°C pour ne plus percevoir les raies de l'illite et donc commencer à voir apparaître le spinelle. Pour le prélèvement **ESP-10** (**Figures II.D.18** et **II.D.24**), le signal de l'argile disparaît à 950°C, cependant à cette même température, la raie principale associée au spinelle est à peine perceptible : comme dans le cas de l'échantillon **ESP-4**, c'est seulement à partir de 1000°C que le spinelle apparaît clairement sur le diagramme. Quelque soit la température à laquelle commence à disparaitre l'illite, pour les cinq autres échantillons **ESP-9**, **ESP-5**, **ESP-7**, **Mo-7** et **Va-6** le phénomène à lieu dès la disparition complète de l'illite, vers 950°C (**Figures II.D.20** et **II.D.23**). C'est également dans cette gamme de températures que l'on observe une modification brutale du signal de l'hématite (**Figures II.D.18** et **19**) : elle se caractérise par une forte diminution de la largeur des raies associée à une augmentation d'intensité, en bon accord avec les résultats des travaux antérieurs (**Grim R. E., Bradley W. F.**, **1940** et **McConville C. J. et Lee W. E.**, **2005**).

L'amplification du signal, s'accompagne systématiquement d'un décalage des raies vers les grands angles d'environ 0.001 angström^{-1}, et ce quelque soit le prélèvement considéré (**Figures II.D.18** et **II.D.19**).

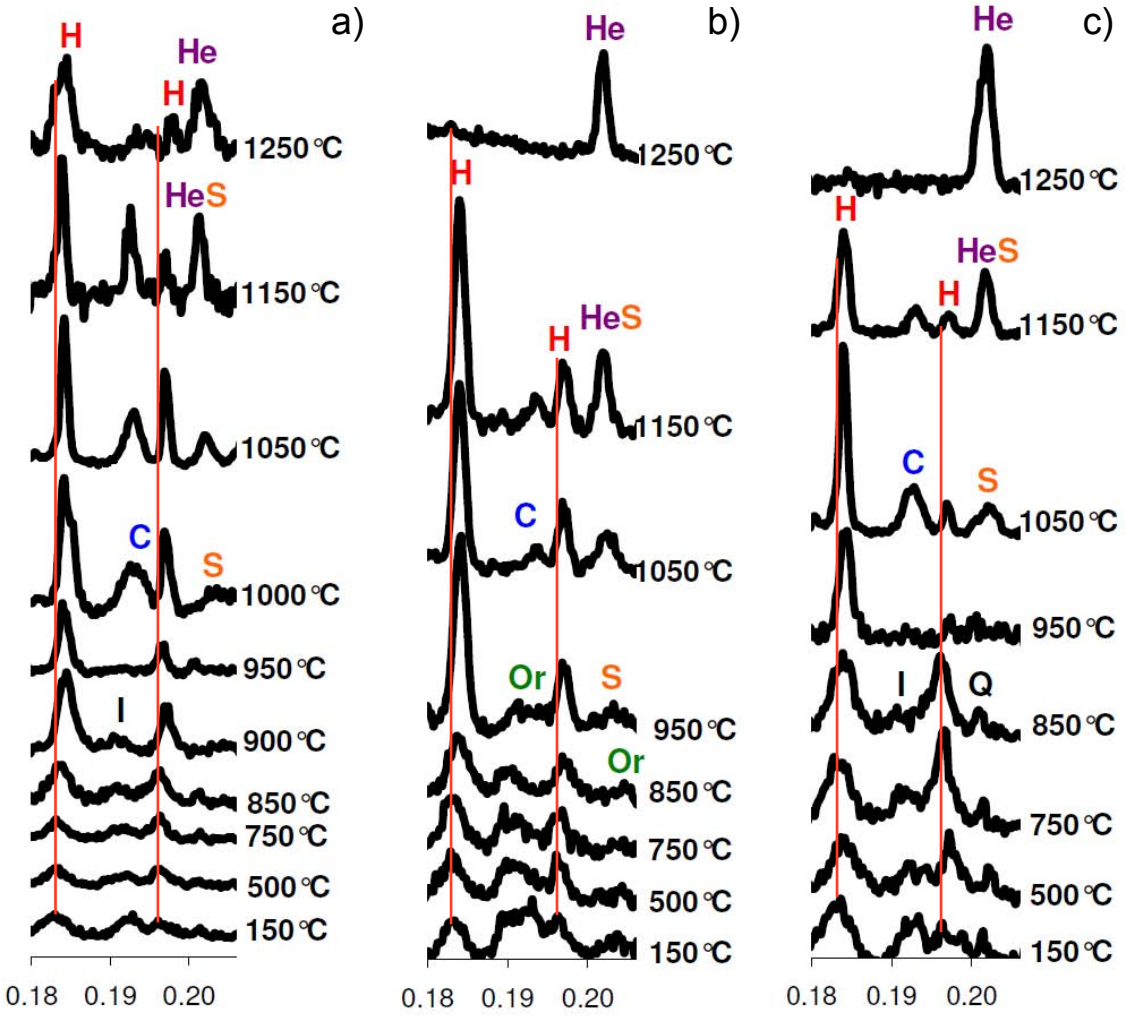


Figure II.D.18: Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **ESP-4** (a), **ESP-9** (b) et **ESP-10** (c) cuits à différentes températures (Q : quartz, I : Illite, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, He : Hercynite).

Cette diminution du paramètre de maille de l'hématite est liée à une modification structurale qui ne peut s'expliquer que par une modification de la composition chimique. Les hématites naturelles peuvent contenir, en substitution au fer, différents atomes comme l'aluminium ou le titane. La décomposition de l'illite en libérant un certain nombre d'ions métalliques peut entraîner une modification de la composition de l'hématite, d'autant plus que c'est dans cette gamme de températures que l'on observe la recristallisation des oxydes de fer en hématite sous atmosphère oxydante. Notons que pour l'ensemble des prélèvements étudiés, entre 150 et 500°C, le signal de l'hématite n'évolue quasiment pas. Entre 500°C et la température de recristallisation (entre 850 et 950°C), on observe une évolution lente marquée par une très faible augmentation de l'intensité des raies. En revanche, le changement de position n'intervient qu'à la recristallisation : ce décalage est nettement perceptible dès 850°C pour les six échantillons **ESP-10**, **ESP-7**, **ESP-5**, **Mo-7**, **Va-6** et **Va-7** (**Figures II.D.18** et **II.D.19**), et vers 950°C pour les trois prélèvements **ESP-4** et **ESP-9** (**Figures II.D.18**).

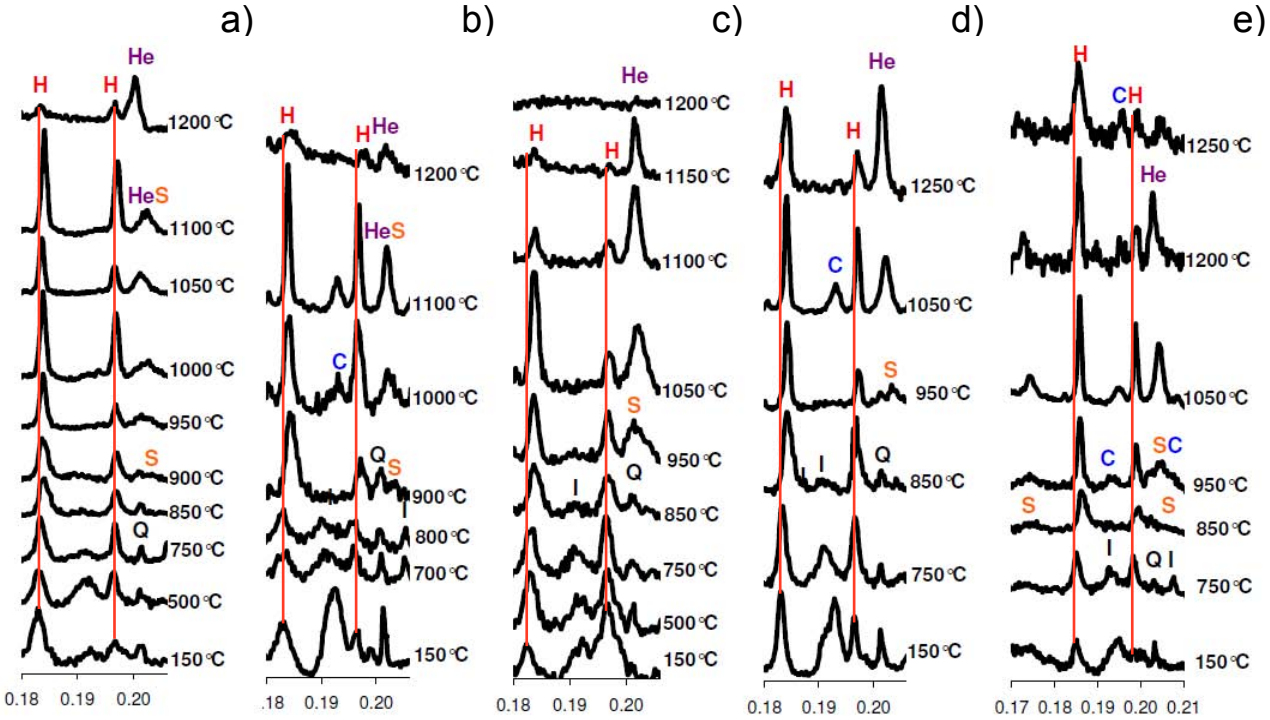


Figure II.D.19 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **ESP-7** (a), **ESP-5** (b), **Mo-7** (c), **Va-6** (d) et **Va-7** (e), cuits à différentes températures (Q : quartz, I : Illite, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, He : Hercynite).

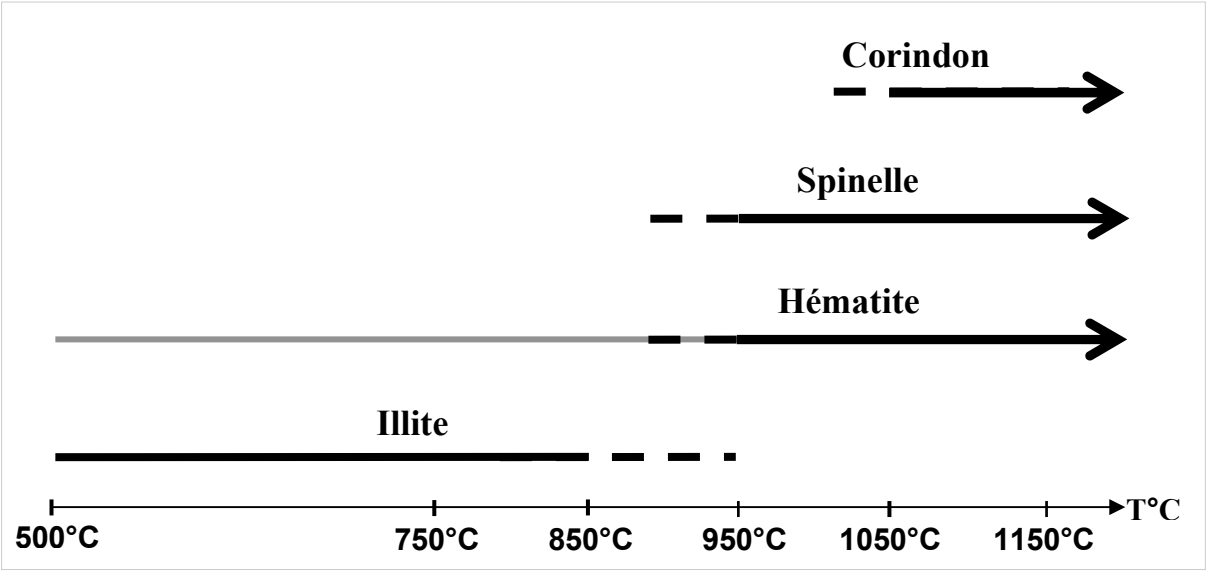


Figure II.D.20 : Domaine d'existence en température des différentes phases (Hématite, Spinelle et Corindon) formées à partir de l'illite et détectées par diffraction des rayons X, au sein de la fraction fine du prélèvement **ESP-9.**

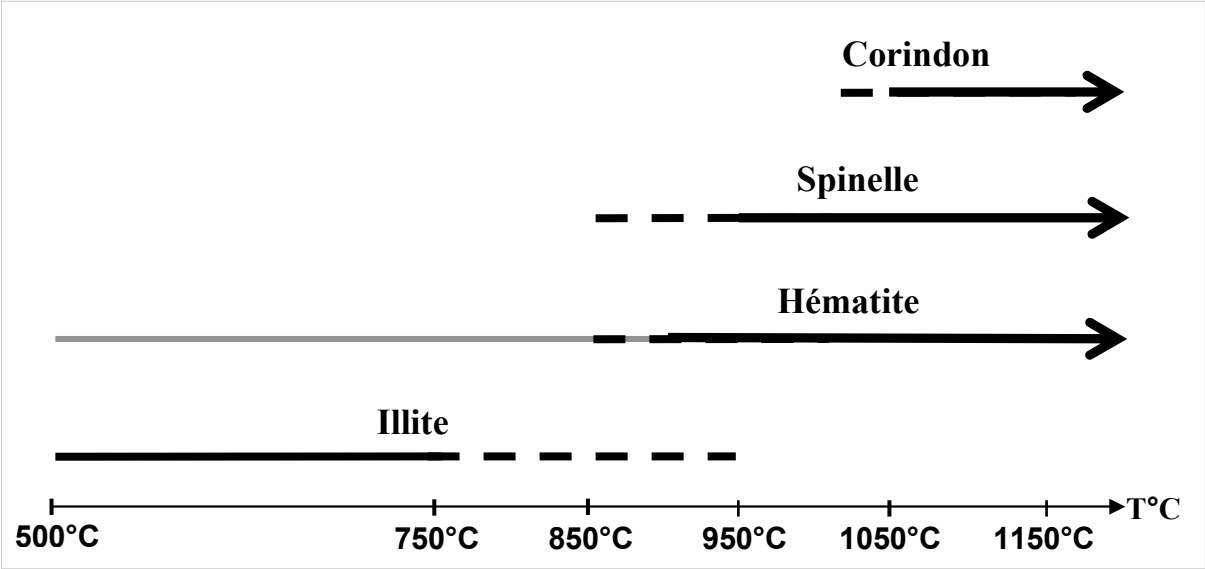


Figure II.D.21 : Domaine d'existence en température des différentes phases (Hématite, Spinelle et Corindon) formées à partir de l'illite et détectées par diffraction des rayons X, au sein de la fraction fine des prélèvements **ESP-5**, **ESP-7**, **Mo-7** et **Va-6**.

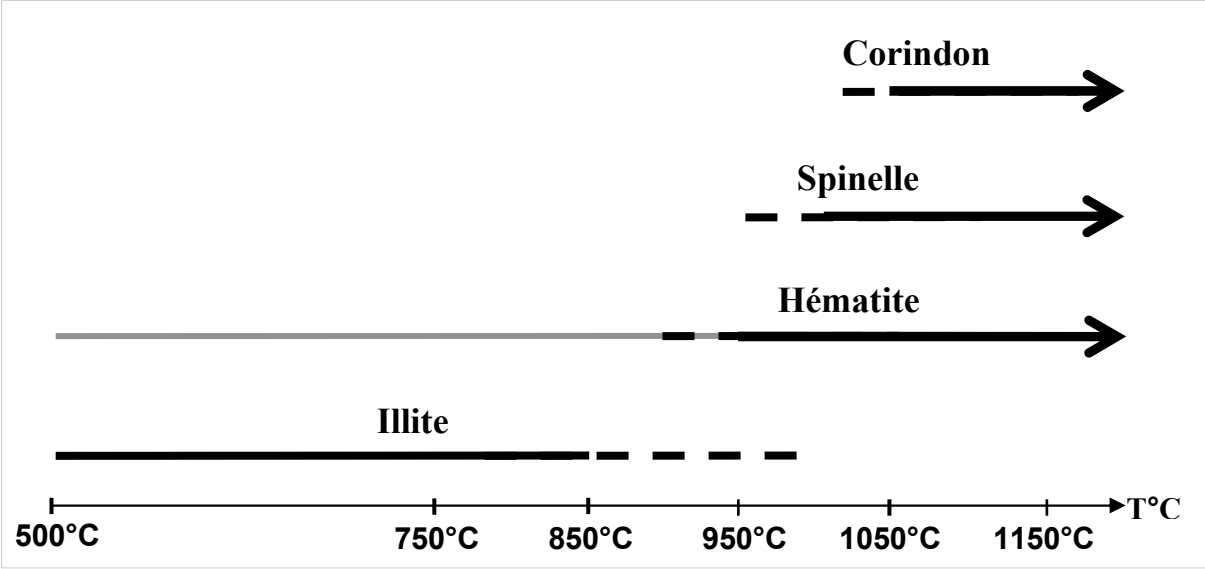


Figure II.D.22 : Domaine d'existence en température des différentes phases (Hématite, Spinelle et Corindon) formées à partir de l'illite et détectées par diffraction des rayons X, au sein de la fraction fine des prélèvements **ESP-4** et **ESP-10**.

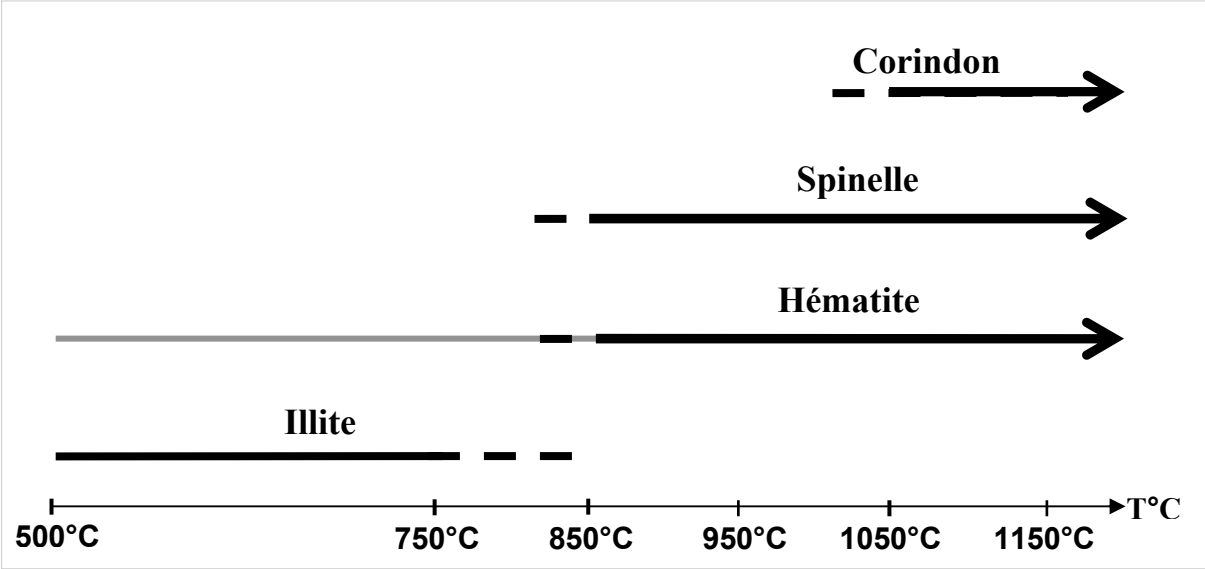


Figure II.D.23 : Domaine d'existence en température des différentes phases (Hématite, Spinelle et Corindon) formées à partir de l'illite et détectées par diffraction des rayons X, au sein de la fraction fine du prélèvement **Va-7**.

Le prélèvement **Mo-4** se comporte par contre de façon plutôt inhabituelle avec l'apparition à 900°C, dès la disparition de l'illite, d'une phase de transition (**Figure II.D.24** et **II.D.25**). Une indexation correcte a été obtenue avec un silicate d'aluminium et de potassium de formule $KAl_3Si_3O_{11}$, qui peut être préparé en chauffant la Muscovite - 2M1 (**Keppler H., 1990**). Certains de ces pics de diffraction relativement fins et intenses, sont à la même position que ceux du spinelle. Les autres peuvent être associés à la décomposition de l'illite. Après chauffage à 1000°C, le signal de cet aluminosilicate, a complètement disparu du diagramme et le spinelle commence à se former : les deux raies principales associées à cette phase ne sont toutefois clairement perceptibles qu'à partir de 1050°C (**Figure II.D.3**). Dans ce cas, la formation du spinelle ne favorise pas la disparition de l'illite : celle-ci disparait à 900°C pour laisser place à un aluminosilicate de potassium structurellement proche, mais qui ne permet pas la vitrification de la structure argileuse. Au toucher, cette argile se densifie à partir de 950°C, quand l'aluminosilicate de potassium commence à disparaitre pour former le spinelle. Le signal de l'hématite semble toutefois s'intensifier avant, dès 900°C (**Figures II.D.24** et **II.D.25**).

A plus haute température, les différents prélèvements commencent à brunir visuellement : pour les argiles **ESP-7**, **ESP-5**, **Mo-7** et **LV-7** cet assombrissement est perceptible à partir de 1100°C et même dès 1050°C pour l'échantillon **Va-6**, mais seulement à partir de 1150°C pour les cinq autres. Le signal de l'hématite commence effectivement à s'affaiblir à ces températures : il disparait complètement du diagramme entre 1150 et 1200°C pour les argiles de Montaigut **Mo-4** et **Mo-7** et entre 1200 et 1250°C pour les quatre prélèvements **ESP-7**, **ESP-5**, **ESP-9** et **ESP-10**. Dans le cas des échantillons **ESP-4**, **Va-6** et **Va-7**, l'hématite est toujours présente sur les diagrammes de diffraction, après cuisson à 1250°C (**Figures II.D.18** et **II.D.19**). C'est également dans cette gamme de température, entre 1150 et 1250°C, que le signal du spinelle atteint une intensité maximale. Au-dessus de 1200°C, le fer ayant tendance à se réduire même sous air, la substitution de l'aluminium par du fer 2+ est probable et peut conduire à la formation d'hercynite ($Fe^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$). Toutefois à ces hautes températures, la position des raies associées au spinelle est la même qu'à l'apparition de cette phase aux alentours de 900°C.

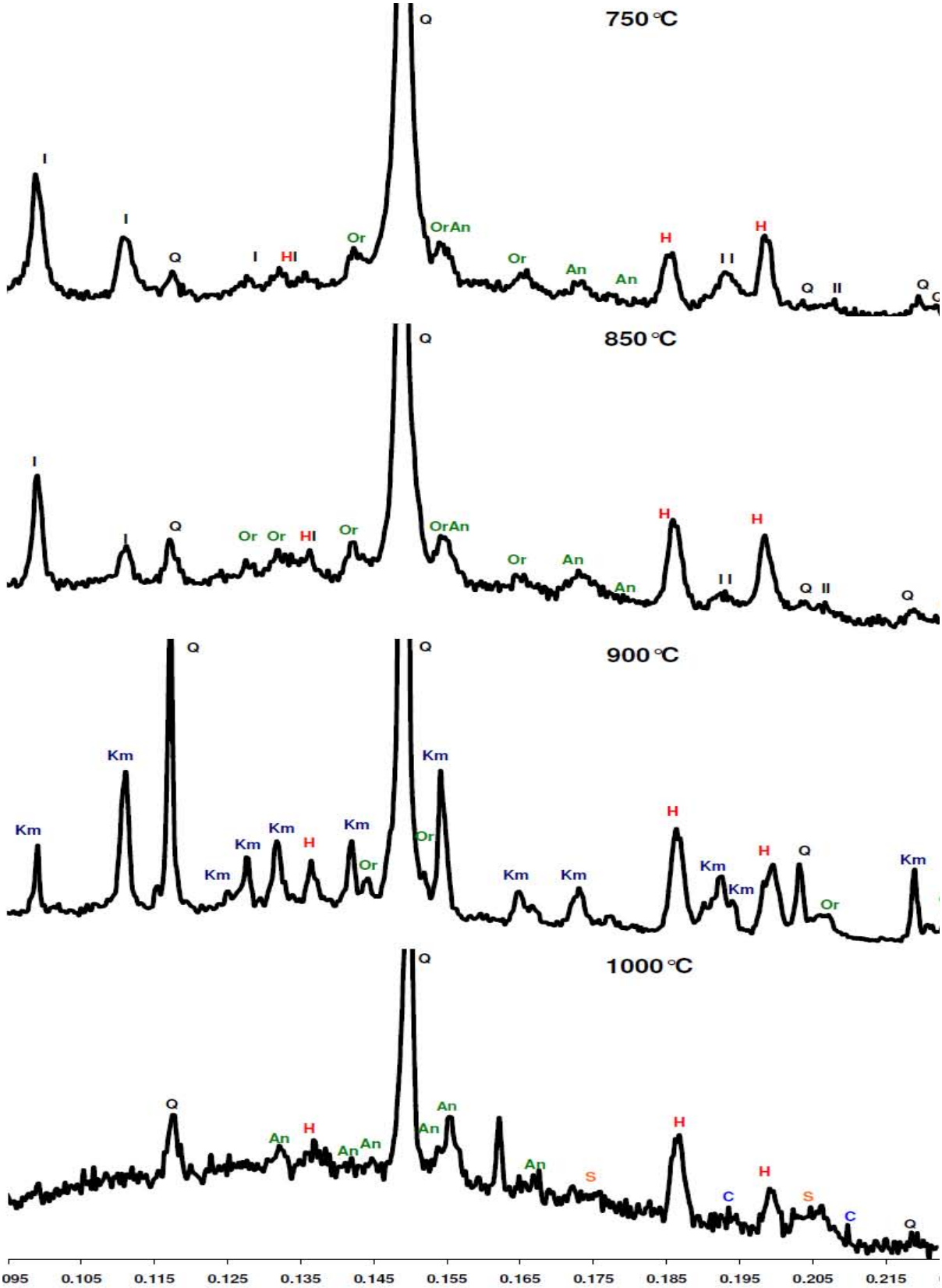


Figure II.D.24 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine du prélèvement **Mo-4,** cuit à différentes températures, 850, 900 et 1000°C (**Q** : quartz, **I** : Illite, **Km** : $KAl_3Si_3O_{11}$, **H** : Hématite, **S**: Spinelle, **C** : Corindon **Or** : Orthose, **An** : Anorthite).

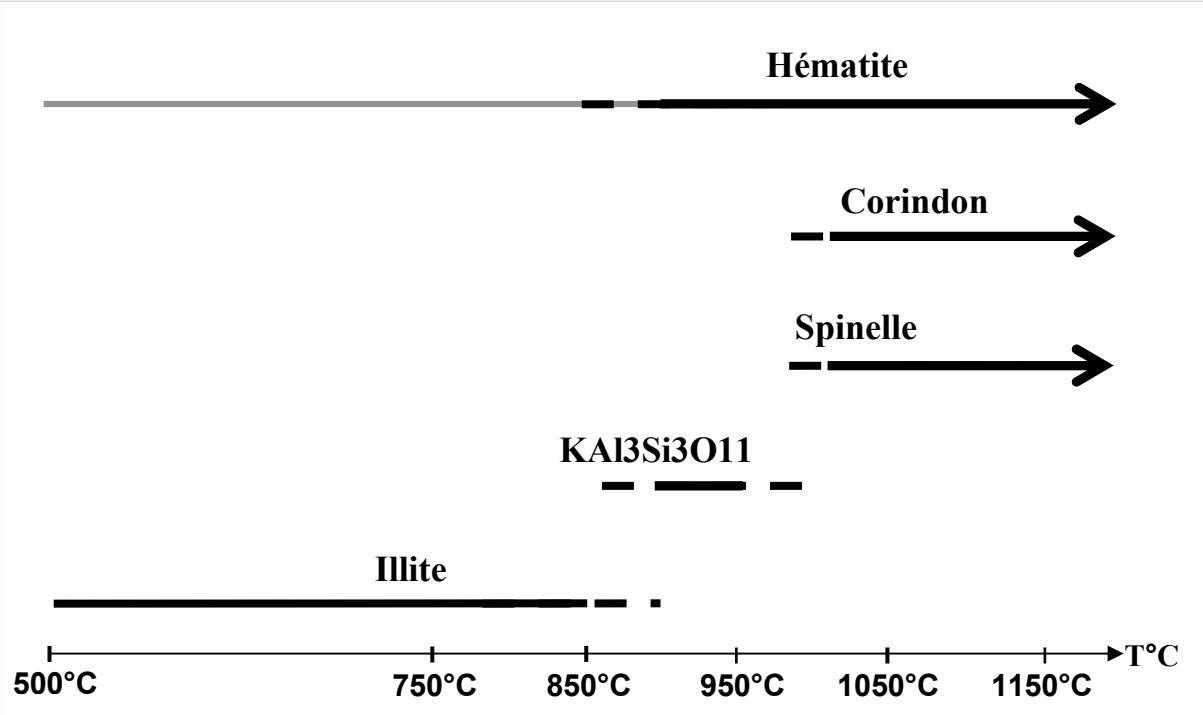


Figure II.D.25 : Domaine d'existence en température des différentes phases (Hématite, Spinelle et Corindon) formées à partir de l'illite et détectées par diffraction des rayons X, au sein de la fraction fine du prélèvement **Mo-4**.

De façon générale, le corindon n'apparaît sur les diagrammes qu'à partir de 1050°C (**Figures II.D.18** et **II.D.19**), même si quelques unes de ces raies principales sont déjà perceptibles dès 1000°C (**ESP-4** et **ESP-5**). Cependant quelle que soit la température à laquelle le corindon se forme, celle-ci est toujours supérieure à la température à laquelle disparait l'illite et se forme le spinelle, soit au cours de la vitrification de la matrice argileuse. Ceci est tout à fait en accord avec les hypothèses émises par les auteurs, lors de la première étude réalisée sur les prélèvements **Mo-4** et **Mo-7** (**Sciau Ph. *et al.*, 2008**) : le corindon se forme à partir de l'aluminium présent en excès et non incorporé dans la phase vitreuse, donc après la déstructuration et vitrification de la matrice argileuse. Pour les argiles **Mo-4**, **ESP-5**, **ESP-9** et **ESP-10**, il disparait des diagrammes de diffraction entre 1200 et 1250°C. Dans le cas des échantillons **ESP-4**, **Va-6** et **Va-7**, comme pour l'hématite, le corindon est toujours présent sur les diagrammes de diffraction, après cuisson à 1250°C (**Figures II.D.18** et **II.D.19**).

La température à laquelle les raies du quartz vont complètement disparaitre du diagramme, dépend essentiellement de la quantité présente au départ : c'est entre 1000 et 1050°C pour les prélèvements **ESP-4** et **ESP-9**, entre 1050 et 1100°C pour l'argile **ESP-10**, et entre 1100 et 1150°C pour tous les autres prélèvements sauf **Va-7** qui voit le quartz disparaitre plus tardivement entre 1200 et 1250°C (**Figures II.D.26** et **II.D.27**).

L'orthose va disparaitre aux alentours de 950°C, pour généralement laisser place à l'anorthite, quand la quantité de calcium le permet. Les raies de l'orthose disparaissent à 900°C pour les prélèvements **ESP-5** et **Va-7**, entre 900 et 950°C pour les argiles **ESP-10** et **ESP-7**, et entre 950 et 1050°C pour les autres. L'anorthite va apparaitre également autour de 950°C, un peu après pour les trois prélèvements **Mo-4**, **ESP-10** et **ESP-9**, un peu avant pour tous les autres qui en contiennent. Comme dans le cas du quartz, la température à laquelle les raies de l'anorthite disparaissent du diagramme, dépend essentiellement de la quantité présente : c'est entre 1100 et 1150°C pour les prélèvements **Mo-4** et **Mo-7**, entre 1200 et

1250°C pour les argiles **ESP-10**, **Va-6** et **Va-7** et après 1250°C pour **ESP-9** et surtout pour **ESP-7** et **ESP-5** qui sont les deux prélèvements qui contiennent le plus d'anorthite (**Figures II.D.27** et **II.D.28**).

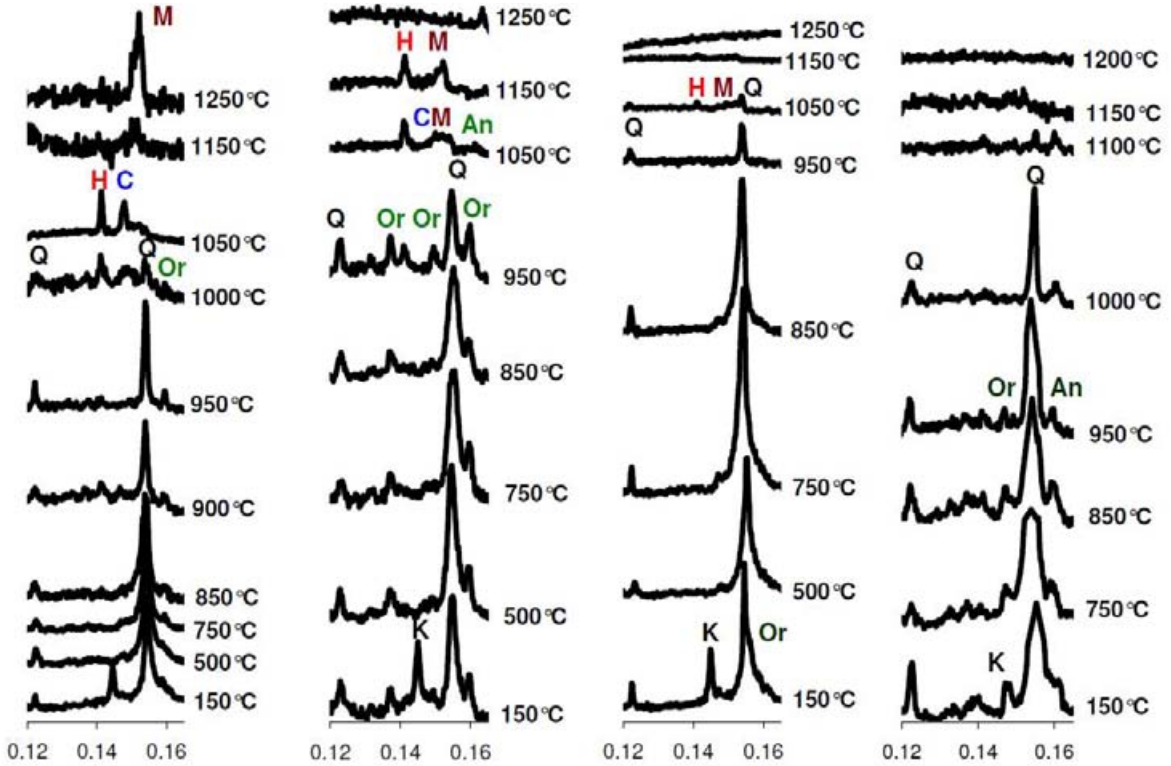


Figure II.D.26 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **ESP-4** (a), **ESP-9** (b), **ESP-10** (c) et **Mo-4** (d) cuits à différentes températures (Q : quartz, Or : Orthose, An : Anorthite, H : Hématite, C : Corindon, M : Mullite).

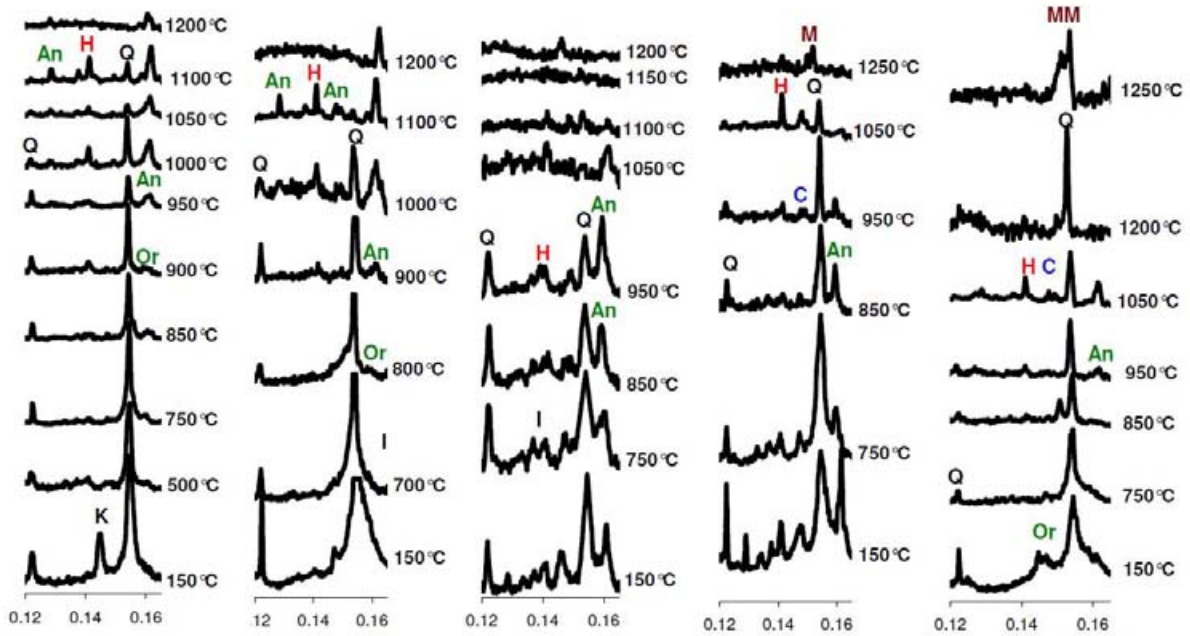


Figure II.D.27 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES sur la fraction fine des prélèvements **ESP-7** (a), **ESP-5** (b), **Mo-7** (c), **Va-6** (d) et **Va-7** (e), cuits à différentes températures (Q : quartz, Or : Orthose, An : Anorthite, H : Hématite, C : Corindon, M : Mullite).

Les différentes phases présentes avant et après cuisson à 1050°C et 1200°C, sont énumérées pour tous les prélèvements étudiées dans le **Tableau II.D.6**.

Argiles étudiées	Composition Minérale		
	Phases présentes avant cuisson	***Phases présentes après cuisson à 1050°C***	***Phases présentes après cuisson à 1200°C***
VPJ-2	**KAOLINITE, ILLITE,** HEMATITE, QUARTZ et ORTHOSE	**CRISTOBALITE, MULLITE, HEMATITE,** CORUNDUM et ANORTHITE	**CRISTOBALITE, MULLITE** et **HEMATITE**
ESP-9	**KAOLINITE, ILLITE,** QUARTZ, HEMATITE, ORTHOSE et ANORTHITE	**HEMATITE, SPINEL($MgAl_20_4$), CORUNDUM,** QUARTZ, ANORTHITE et MULLITE	**HERCYNITE** et **ANORTHITE**
ESP-10	**ILLITE, KAOLINITE,** QUARTZ, HEMATITE, ORTHOSE et ANORTHITE	**HEMATITE, CORUNDUM, SPINEL($MgAl_20_4$),** QUARTZ, ANORTHITE et MULLITE	**HERCYNITE**
ESP-7	**ILLITE, KAOLINITE,** QUARTZ, HEMATITE, ORTHOSE, ANORTHITE et CALCITE	**HEMATITE, ANORTHITE, SPINEL ($MgAl_20_4$),** QUARTZ, MULLITE et CORINDON	**HERCYNITE, ANORTHITE** et **HEMATITE**
ESP4	**ILLITE, KAOLINITE,** QUARTZ, HEMATITE et ORTHOSE	**HEMATITE, CORUNDUM, SPINEL ($MgAl_20_4$)** et MULLITE	**MULLITE, HERCYNITE HEMATITE** et CORINDON
ESP-5	**ILLITE,** QUARTZ, HEMATITE, ORTHOSE, ANORTHITE et CALCITE	**HEMATITE, ANORTHITE, SPINEL ($MgAl_20_4$),** CORINDON et QUARTZ	**ANORTHITE, HERCYNITE** et **HEMATITE**
MON4	**ILLITE**, QUARTZ, HEMATITE et ORTHOSE	**HEMATITE, SPINEL($MgAl_20_4$), CORUNDUM, QUARTZ** et ANORTHITE	**HERCYNITE** et CORUNDUM
MON7	**ILLITE, CHLORITE,** QUARTZ, HEMATITE, ALBITE et DOLOMITE	**HEMATITE, SPINEL** ($MgAl_20_4$), QUARTZ, ANORTHITE et CORINDON	**HERCYNITE**
Va-6	**ILLITE, CHLORITE KAOLINITE,** QUARTZ, HEMATITE et ANORTHITE	**HEMATITE, SPINEL**($MgAl_20_4$), CORUNDUM and ANORTHITE	**HERCYNITE, HEMATITE, MULLITE** et CORINDON
Va-7	**ILLITE, CHLORITE KAOLINITE,** QUARTZ, HEMATITE, ORTHOSE, ANORTHITE et CALCITE	**HEMATITE, SPINEL**($MgAl_20_4$), **ANORTHITE, CORUNDUM** et QUARTZ	**MULLITE, ANORTHITE, HEMATITE, HERCYNITE** et CORINDON
LV-7	**CHLORITE, ILLITE,** ORTHOSE et QUARTZ	**SPINEL**($MgAl_20_4$), **HEMATITE** et **ANORTHITE**	**HERCYNITE** et **ANORTHITE**

Tableau II.D.6 : Composition minéralogique des fractions fines des 11 prélèvements d'argiles étudiés, avant cuisson, après cuisson à 1050°C et après cuisson à 1200°C.

Pour les trois prélèvements espalionnais (**ESP-4**, **ESP-9** et **ESP-10)**, qui contiennent avant cuisson une forte proportion de kaolinite la mullite apparait sur les diagrammes dès 1050°C (**Figure II.D.27**), comme pour l'argile kaolinitique **VPJ-2** (**Figure II.D.12**). Cependant le signal de cette phase disparait entre 1150 et 1200°C pour les échantillons **ESP-9** et **ESP-10,** alors qu'il augmente pour **ESP-4** pour devenir relativement intense à 1250°C. Dans le cas des deux prélèvements **Va-6** et **Va-7** qui contiennent avant cuisson une faible proportion de kaolinite, la mullite apparait seulement entre 1200 et 1250°C (**Figures II.D.28**). Cette phase haute température se forme uniquement dans les prélèvements qui contenaient avant cuisson de la kaolinite.

En résumé, pour la majorité des échantillons, à la température où l'illite a complètement disparu, c'est-à-dire aux alentours de 950°C, une phase spinelle vraisemblablement substituée en fer et une hématite également substituée apparaissent en même temps sur les diagrammes de diffraction. Cependant pour les prélèvements **ESP-4** et **Va-7**, la température à laquelle disparait l'illite est respectivement soit plus haute soit plus faible. De plus, dans ces deux cas, le signal de l'hématite semble s'intensifier un peu avant la disparition totale de l'illite et l'apparition du spinelle. L'apparition de ces deux phases est sans aucun doute liée à la décomposition de l'illite. Observés en microscopie à transmission, les cristaux de spinelle se présentent sous forme de baguettes qui décrivent des lignes de champ (**Figures II.D.5**) : en effet ces cristaux se forment vraisemblablement dans les feuillets d'illite à partir du magnésium qu'elle contient et se répartissent donc selon cette structure : c'est pourquoi l'on observe un certain alignement des cristaux de spinelle selon les feuillets de l'illite qui a disparu. La présence d'une quantité suffisante de magnésium entraîne rapidement la formation du spinelle, au sein des couches octaédriques de l'argile. Ce spinelle, en captant les atomes d'aluminium de la structure argileuse, favorise la décomposition de l'illite et donc la vitrification du reste de la structure (**Sciau Ph. *et al.*, 2008**).

II.D.4.b) Etude de l'évolution de la microstructure par spectroscopie Raman :

Comme nous l'avons vu au §**II.D.3.c,** la spectroscopie Raman ne permet pas d'étudier la composition minérale de nos prélèvements, mais en revanche elle est très bien adaptée à l'étude de l'hématite qui, en tant que pigment principal, a une très forte influence sur la couleur. Aussi afin de préciser l'influence de la température de cuisson sur cette phase, les pastilles préalablement analysées par diffraction des rayons X ont fait l'objet d'une étude par spectroscopie Raman. Les spectres ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles du paragraphe **II.D.3.c** (λ = 514,5 nm, puissance du faisceau de 2 mW sur l'échantillon). Les spectres obtenus, après normalisation en fonction de l'intensité totale diffusée et soustraction de la réponse spectrale du spectromètre, sont présentés dans les **Figures II.D.28** à **II.D.31.**

Les neuf prélèvements illitiques, présentent un comportement très similaire. À 150°C seul le mode Eg à 412 cm^{-1} associé aux vibrations des liaisons O–Fe–O de l'octaèdre FeO_6 est visible, en accord avec la faible cristallinité de cette phase mise en évidence par la diffraction des rayons X. Pour les prélèvements **ESP-4**, **ESP-10**, **Mo-4** et **Mo-7** (**Figures II.D.28** et **II.D.29**), la raie associée à ce mode est déjà bien définie. Pour les autres échantillons, elle commence seulement à se démarquer du bruit de fond.

Après traitement à 500°C, l'hématite présente une meilleure cristallinité. Les trois raies assignées au mode Eg à 302, 412 et 612 cm^{-1}, ainsi que la raie du second ordre à 1325 cm^{-1}, sont désormais bien visibles sur les spectres de tous les prélèvements hormis ceux des échantillons **Va-6**, **Va-7** et **ESP-7** (**Figure II.D.30**). Pour ces trois échantillons, les quatre raies ne sont observables qu'après chauffage à 750°C, la raie à 612 cm^{-1} n'apparaissant sur le spectre du prélèvement **Va-6** qu'à partir de 850°C.

On peut noter que les spectres Raman des échantillons cuits à basse température (<750°C), présentent une large bande vers 750 cm^{-1} qui pourrait être attribuée à l'illite. Cette bande n'apparaît plus sur les spectres des pastilles chauffées au-dessus de 850°C, en accord avec la température de décomposition de ce minéral argileux.

La température de disparition de cette large bande est également la température à laquelle le spectre de l'hématite subit de profondes modifications : toutes les raies associées à l'hématite sont à présent visibles et bien définies, y compris la bande à 520 cm^{-1}, de symétrie A_{1g}. C'est aussi à cette température, qui varie selon l'échantillon considéré, que la bande supplémentaire à 685 cm^{-1} (**II.D.3.c**), apparaît systématiquement sur les spectres. Ces modifications s'accompagnent également d'un déplacement des raies vers les hautes

fréquences. En dessous de cette température critique, les bandes de l'hématite apparaissent aux mêmes fréquences que le spectre de référence d'une hématite pure (**Figure II.D.10**), soit à 302, 412, 612 et 1325 cm^{-1}. Au dessus, les raies qui lui sont associées apparaissent respectivement à 305, 420, 625, 685 et 1350 cm^{-1}, et ne changent plus de position jusqu'à la disparition complète du spectre.

Pour les prélèvements **Mo-4**, **Mo-7**, **ESP-10** et **Va-7** (**Figure II.D.29** et **II.D.30**), cette modification a lieu assez tôt, dès 750°C, mais ce n'est qu'à partir de 850°C que les spectres présentent les caractéristiques d'une hématite substituée relativement bien cristallisée.

Pour les autres prélèvements **ESP-4**, **ESP-9**, **ESP-7** et **Va-6** (**Figure II.D.28** et **II.D.30**), cette modification n'est seulement perceptible qu'après chauffage à 850°C. Dès cette température, les spectres des échantillons **ESP-4** et **ESP-9** présentent déjà les caractéristiques d'une hématite bien cristallisée (**Figure II.D.28**). Pour **Va-6** et **ESP-7** (**Figure II.D.30**), ce n'est qu'à partir de 950°C que le spectre de l'hématite présente des raies bien définies. Pour ces deux derniers, à 850°C, les deux raies à 625 et 685 cm^{-1} sont encore très larges.

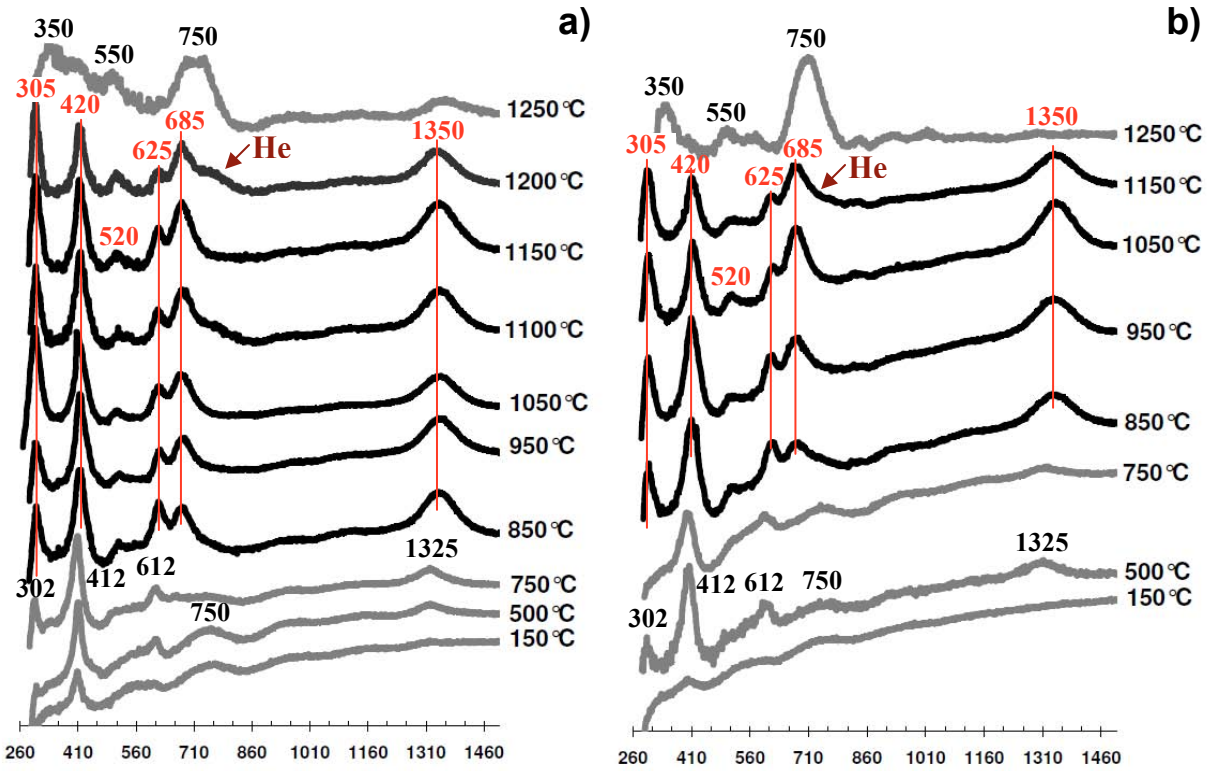


Figure II.D.28 : Spectres Raman normalisés, (intensité Raman en fonction du nombre d'onde en cm^{-1}) obtenus à température ambiante sur la fraction fine des deux prélèvements **ESP-4** (a) et **ESP-9** (b), cuits à différentes températures, sous atmosphère oxydante.

Le domaine d'existence de cette hématite substituée et bien cristallisée varie en fonction du prélèvement considéré (**Figure II.D.32**). Pour les deux échantillons purement illitiques **Mo-4** et **ESP-5** ainsi que les prélèvements **ESP-4** et **Va-7**, le domaine d'existence en température est relativement large : il s'étale de 850 à 1200°C pour **Mo-4**, **ESP-4** et **Va-7**, et même jusqu'à 1250°C pour ESP-5. Pour les autres échantillons, ce domaine d'existence est moins étendu : de 850 à 1150°C pour **ESP-9** et **ESP-10**, de 850 à 1100°C pour **Mo-7** et de 950 à 1200°C pour **ESP-7** et **Va-6**.

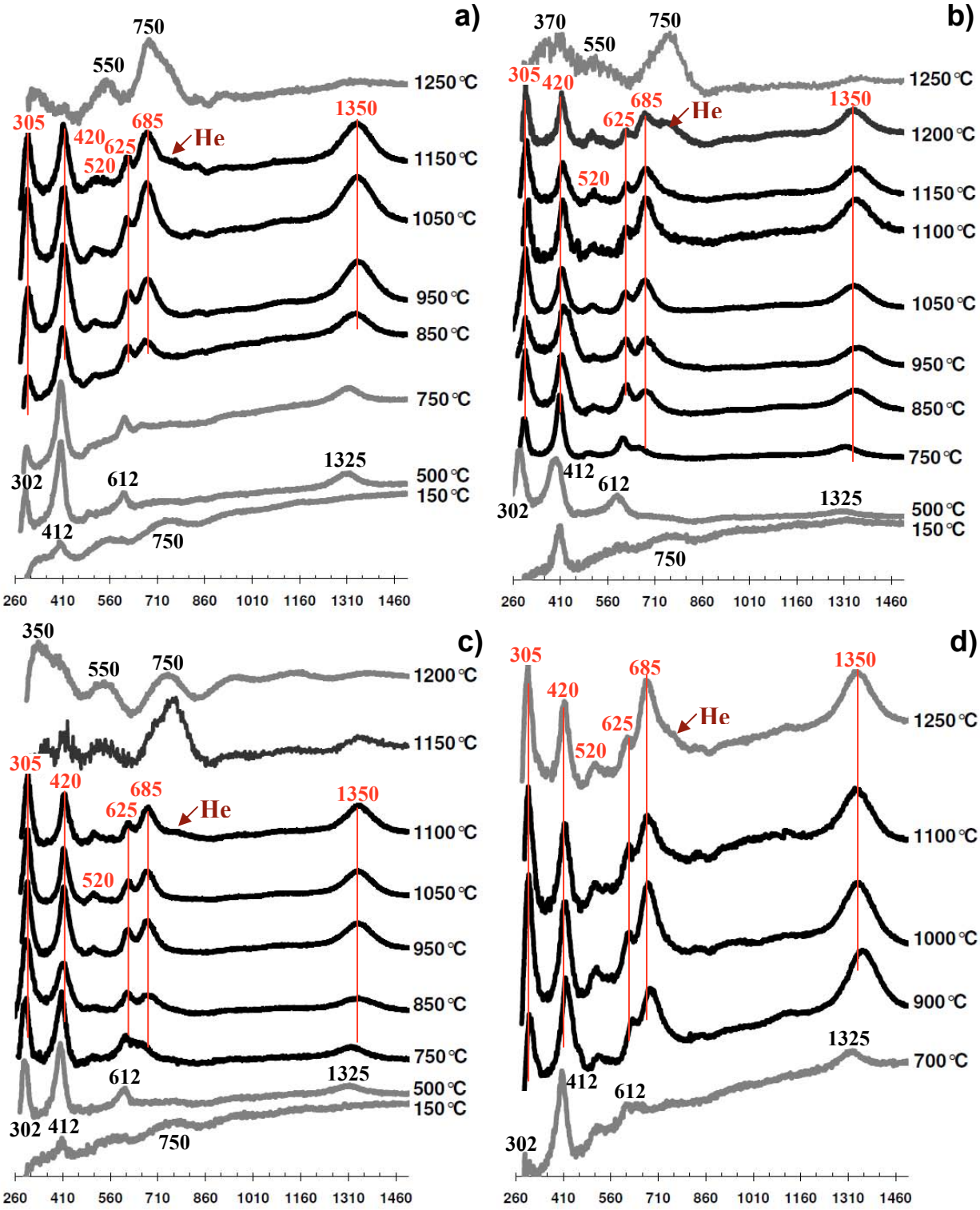


Figure II.D.29 : Spectres Raman normalisés, (intensité Raman en fonction du nombre d'onde en cm^{-1}), obtenus à température ambiante sur la fraction fine des prélèvements **ESP-10** (a), **Mo-4** (b), **Mo-7** (c) et **ESP-5** (d), cuits à différentes températures, sous atmosphère oxydante.

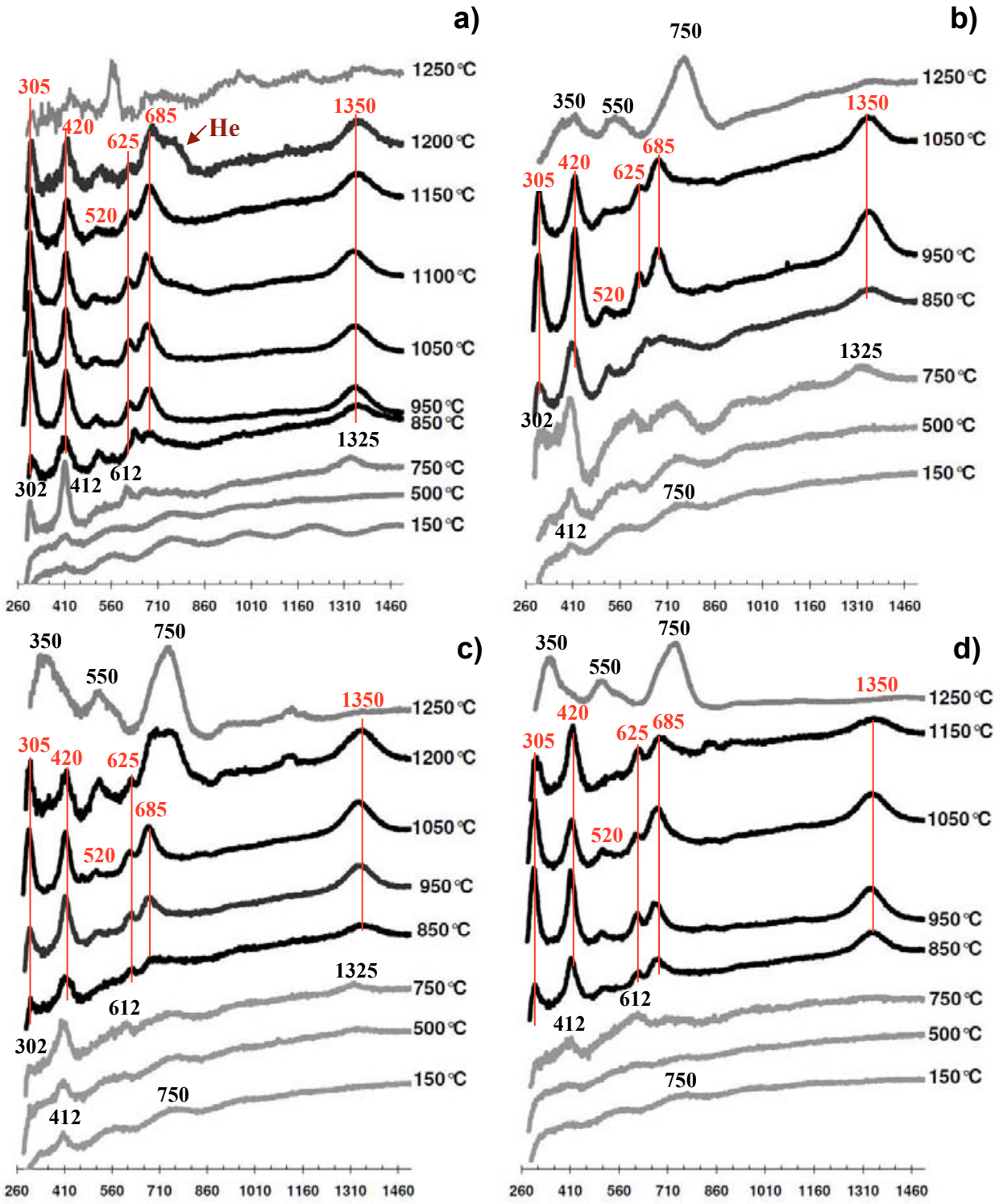


Figure II.D.30 : Spectres Raman normalisés, (intensité Raman en fonction du nombre d'onde en cm^{-1}), obtenus à température ambiante sur la fraction fine des prélèvements **Va-7** (a), **Va-6** (b), **ESP-7** (c) et **LV-7** (d), cuits à différentes températures, sous atmosphère oxydante.

Pour le prélèvement **LV-7**, riche en chlorite, aucune des raies associées à l'hématite n'est visible sur les spectres Raman des pastilles cuites à des températures inférieures à 750°C (**Figure II.D.30**). Les deux raies associées au mode E_g à 412 et 612 cm^{-1}, n'apparaissent qu'à 750°C, après disparition de la chlorite. Et ce n'est qu'après la disparition complète de l'illite

(à 850°C) que le spectre présente les caractéristiques d'une hématite substituée bien cristallisée (**Figure II.D.30**). Là encore, toutes les raies dont celle à 685 cm^{-1} sont bien définies et décalées vers les hautes fréquences par rapport à l'hématite pure de référence. Le domaine d'existence de ce spectre s'étale de 850 à 1150°C (**Figure II.D.32**). À 1250°C, le signal de l'hématite a complètement disparu.

Entre 150 et 850°C, les spectres du prélèvement **VPJ-2** riche en kaolinite ne présentent aucune variation et seule la bande à 412 cm^{-1} est visible. Toutes les raies caractéristiques de l'hématite, y compris celle à 685 cm^{-1}, ne commencent à apparaître qu'à la disparition de la métakaolinite vers 950°C. Comme pour les autres argiles, cela s'accompagne d'un décalage vers les hautes fréquences. Ce spectre se différencie toutefois des précédents comme on peut le voir sur la **Figure II.D.31,** et ce n'est qu'après chauffage à 1050°C qu'il prend les caractéristiques de ces derniers, quand la staurolite disparait (**Figure II.D.31**). À 1250°C, son signal est toujours aussi propre et intense. Pour cette argile kaolinitique, le domaine d'existence de l'hématite est donc décalé vers les hautes températures : de 1050 à plus de 1250°C (**Figure II.D.32**).

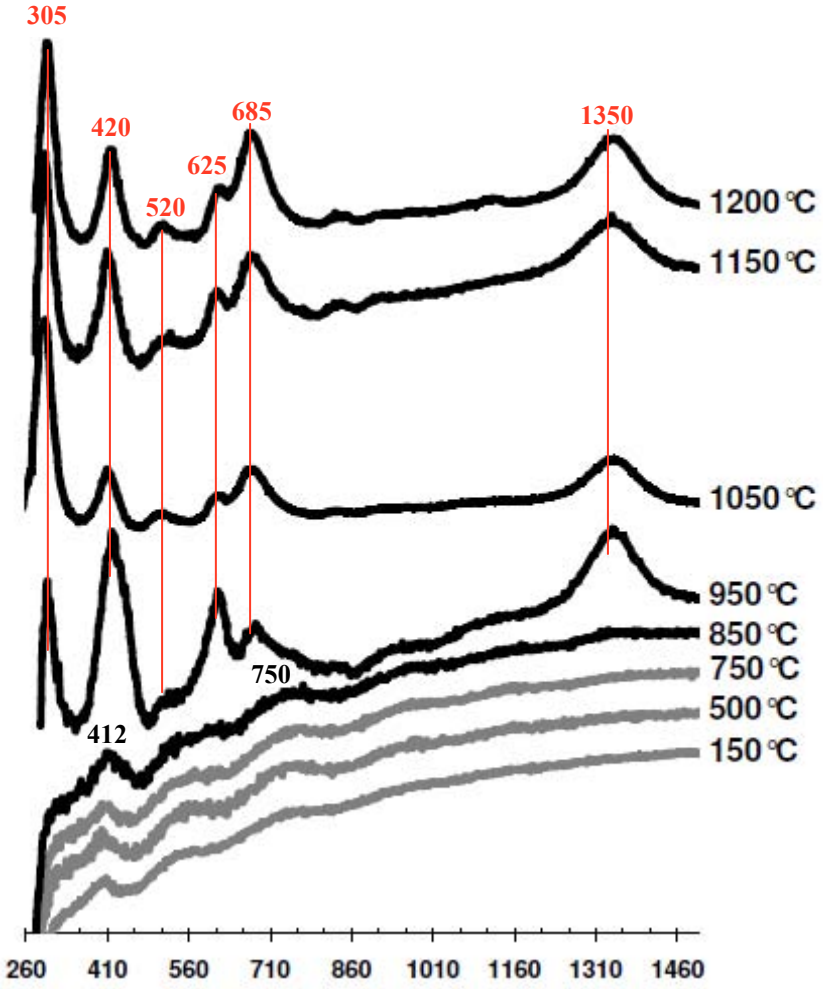


Figure II.D.31 : Spectres Raman normalisés, (intensité Raman en fonction du nombre d'onde en cm^{-1}), obtenus à température ambiante sur la fraction fine du prélèvement **VPJ-2**, cuits à différentes températures, sous atmosphère oxydante.

L'étude de l'évolution en température du spectre Raman de ces différents prélèvements, nous permet de confirmer que la bande à 685 cm^{-1} est directement associée à l'hématite formée au-dessus de 750-950°C en fonction du prélèvement étudié. Quel que soit l'échantillon considéré, l'apparition de cette bande coïncide avec l'amplification et le décalage vers les hautes fréquences du signal de l'hématite. Ces modifications des spectres Raman correspondent aux changements observés en diffraction des rayons X (diminution du volume de la maille et augmentation de la cristallinité (**Figures II.D.18** et **II.D.19**).

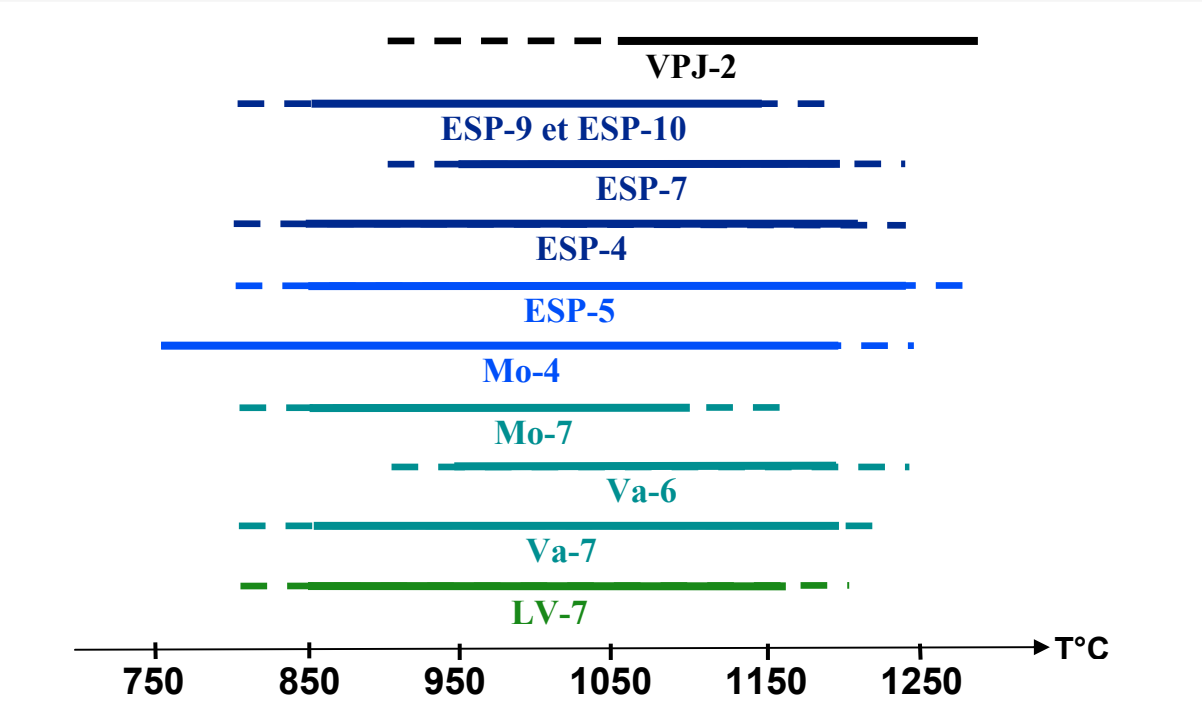


Figure II.D.32 : Domaine d'existence en température du spectre Raman de l'hématite substituée et néoformée à partir du fer contenu dans les argiles de la fraction fine des différents prélèvements étudiés.

Dans le but de quantifier l'évolution du spectre Raman de l'hématite avec la température, l'intensité maximale de chaque raie a été mesurée à partir des spectres normalisés (en prenant la valeur 100 pour la bande la plus intense). En considérant les rapports entre ces intensités maximales, on constate que toutes les raies de l'hématite évoluent de la même façon en fonction de la température. La seule modification perceptible concerne l'intensité de la bande additionnelle à 685 cm^{-1} qui augmente plus rapidement que les autres (**Tableau II.D.7**). Tous les prélèvements étudiés présentent la même évolution : dès son apparition, l'intensité de cette raie ne va cesser de croître par rapport aux autres raies, jusqu'à atteindre un maximum pour une température donnée.

Les **Figures II.D.33** à **II.D.35** montrent l'évolution du rapport I(685)/I(420) en fonction du rapport I(685)/I(625). Les deux pics de l'hématite les mieux définis et les plus intenses (à 420 et 625 cm^{-1}) ont été choisis pour être comparés à la raie à 685 cm^{-1}, cependant le pic à 625 cm^{-1} semble être le plus représentatif : en effet, cette raie apparaît le plus souvent à la même température ou légèrement avant la raie à 685 cm^{-1}, et semble caractéristique d'une hématite bien cristallisée. En revanche le pic à 420 cm^{-1} apparaît déjà, le plus souvent, avant cuisson et peut être associé à l'hématite mal cristallisée naturellement présente dans ces argiles. Si l'on observe donc le rapport I(685)/I(625) (en abscisse des **Figures II.D.33** à **II.D.35**), l'effet de la température sur l'intensité de la raie à 685 cm^{-1}, est évident : les points associés aux différentes pastilles se répartissent dans l'ordre croissant, de la gauche (rapport

faible) vers la droite (rapport élevé), en fonction de la température à laquelle elles ont été cuites, jusqu'à une température maximale.

Echantillons étudiés		Intensité du signal Raman de l'hématite						Rapports d'intensité	
Nom	Température	302	415	519	624	688	1350	685 / 624	685 / 415
VPJ-2	950°C	74	98	83	69	53	100	0.77	0.54
	1050°C	100	29	17	16	30	34	1.81	1.01
	1200°C	100	47	30	28	55	53	1.94	1.16
ESP-9	850°C	43	79	45	60	60	100	1.00	0.76
	950°C	51	83	49	53	67	100	1.27	0.80
	1050°C	56	67	43	47	78	100	1.68	1.17
	1150°C	56	50	31	35	60	100	1.72	1.20
ESP-10	850°C	5	56	88	50	51	100	1.00	0.89
	950°C	50	100	70	46	60	81	1.32	0.60
	1050°C	85	87	54	52	93	100	1.78	1.07
	1150°C	72	81	50	43	72	83	1.69	0.89
ESP-7	850°C	18	42	39	51	64	100	1.25	1.52
	950°C	30	66	42	47	64	100	1.36	0.98
	1050°C	69	66	40	45	72	100	1.60	1.10
ESP-4	850°C	62	100	62	66	61	77	0.91	0.61
	950°C	48	100	64	41	54	75	1.30	0.54
	1050°C	100	96	55	38	51	49	1.35	0.54
	1100°C	85	100	66	40	60	61	1.53	0.60
	1150°C	100	96	62	46	73	72	1.59	0.76
	1200°C	100	74	42	27	55	47	2.07	0.74
ESP-5	900°C	49	78	64	45	46	100	1.01	0.59
	1000°C	100	79	55	54	56	94	1.03	0.72
	1100°C	100	71	43	54	54	99	1.00	0.76
Mo-4	750°C	63	100	27	33	18	19	0.56	0.18
	850°C	100	93	67	46	37	38	0.80	0.39
	950°C	82	100	92	48	49	35	1.03	0.49
	1050°C	100	69	42	31	51	42	1.63	0.73
	1100°C	97	97	68	54	100	98	1.85	1.03
	1150°C	100	66	45	33	56	57	1.72	0.86
	1200°C	100	85	43	27	54	59	2.00	0.63
Mo-7	750°C	92	100	30	41	33	26	0.79	0.33
	850°C	101	69	45	30	26	23	0.87	0.38
	950°C	100	92	54	35	47	44	1.34	0.51
	1050°C	100	75	43	31	44	44	1.44	0.59
	1100°C	100	69	39	30	52	53	1.71	0.75
Va-6	850°C	20	55	35	52	60	100	1.15	1.09
	950°C	63	85	59	48	68	100	1.42	0.80
	1050°C	37	50	35	41	64	100	1.54	1.27
Va-7	850°C	30	56	41	64	66	100	1.03	1.19
	950°C	100	75	48	32	51	54	1.56	0.68
	1050°C	100	78	48	36	57	55	1.58	0.74
	1100°C	100	72	37	38	71	76	1.87	0.98
	1150°C	78	63	45	48	82	100	1.72	1.30
LV-7	850°C	32	48	43	83	64	100	0.77	1.34
	950°C	100	97	46	40	54	74	1.34	0.55
	1050°C	91	64	40	46	80	100	1.74	1.25
	1150°C	79	81	50	30	97	28	3.27	1.20

Tableau II.D.7 : Intensité du signal Raman de l'hématite mesurée pour chaque raie après normalisation du spectre, pour chaque prélèvement d'argile étudié en fonction de la température de cuisson. Les valeurs des rapports d'intensité de la bande additionnelle à 685 cm-1 par rapport aux deux raies à 420 et 625 cm^{-1}, sont données à la fin du tableau.

Pour la plupart des prélèvements étudiés, après cette température, le spectre de l'hématite (et donc toutes les raies qui lui sont associées) disparaît. En revanche, pour les trois

échantillons **ESP-10**, **Va-7** et **ESP-5** (**Figure II.D.33**), l'intensité de la raie à 685 cm^{-1} commence à diminuer par rapport à celle à 625 cm^{-1}, une centaine de degrés avant la disparition totale de ce pigment : on observe une diminution de ce rapport de 1000 à 1100°C pour l'échantillon **ESP-5** et de 1100 à 1150°C pour **Va-7** et **ESP-10**. Pour chaque prélèvement, l'intensité de la bande à 685 cm^{-1} et du rapport I (685) / I (625), dépend donc directement de la température de cuisson.

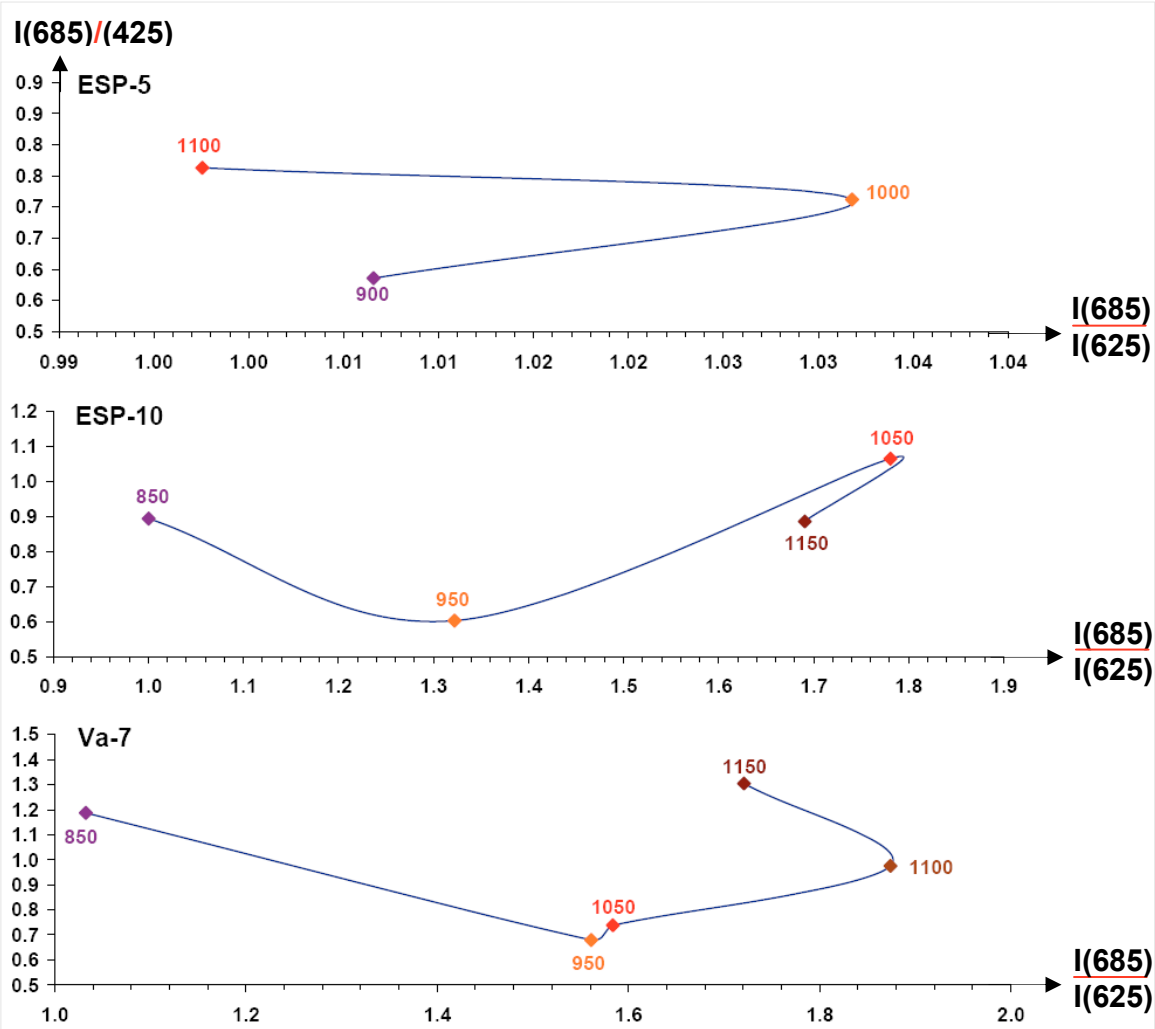


Figure II.D.33 : Evolution du rapport d'intensité I(685)/I(420) en fonction du rapport I(685)/I(625) pour les spectres Raman des prélèvements **ESP-5**, **ESP-10** et **Va-7**, cuits à différentes températures. Les deux raies de l'hématite les mieux définis et les plus intenses (à 420 et 625 cm^{-1}) ont été choisies pour être comparés à la raie à 685 cm^{-1}.

Le décalage en fréquence des raies du spectre de l'hématite, peut s'expliquer par la substitution partielle du fer par des atomes plus légers comme l'aluminium ce qui est également en accord avec la diminution des paramètres de maille observée par diffraction des rayons X. Cependant, la substitution du fer par des atomes d'aluminium, n'entraîne pas l'apparition d'une bande à 685 cm^{-1}, aussi intense que celle observée dans le cas de ces argiles. Pour une hématite saturée en aluminium ($Fe_{1.8}Al_{0.2}O_3$), seule une légère bosse est observée à 685 cm^{-1} (**Zoppi A. *et al.*, 2004**). En revanche, le spectre Raman de l'ilménite ($FeTiO_3$) qui a une structure similaire à celle de l'hématite mais dans laquelle un atome de fer sur deux est remplacé par un atome de titane, présente une raie très intense à 685 cm^{-1}. Cette fréquence

correspond également à la position de la raie principale d'autres oxydes de fer et de titane comme l'ulvospinelle (Fe_2TiO_4) ou encore la pseudobrookite (Fe_2TiO_5). En fait, quand la liaison Ti-O est présente dans la structure, ce sont les bandes caractéristiques de ces modes de vibrations qui prédominent sur le spectre Raman, en raison de sa forte polarisabilité (**Wang A. *et al.*, 2004**). Il est donc possible que la forte intensité de la bande à 685 cm^{-1}, soit due à la présence de titane dans les sites octaédriques de la structure de l'hématite.

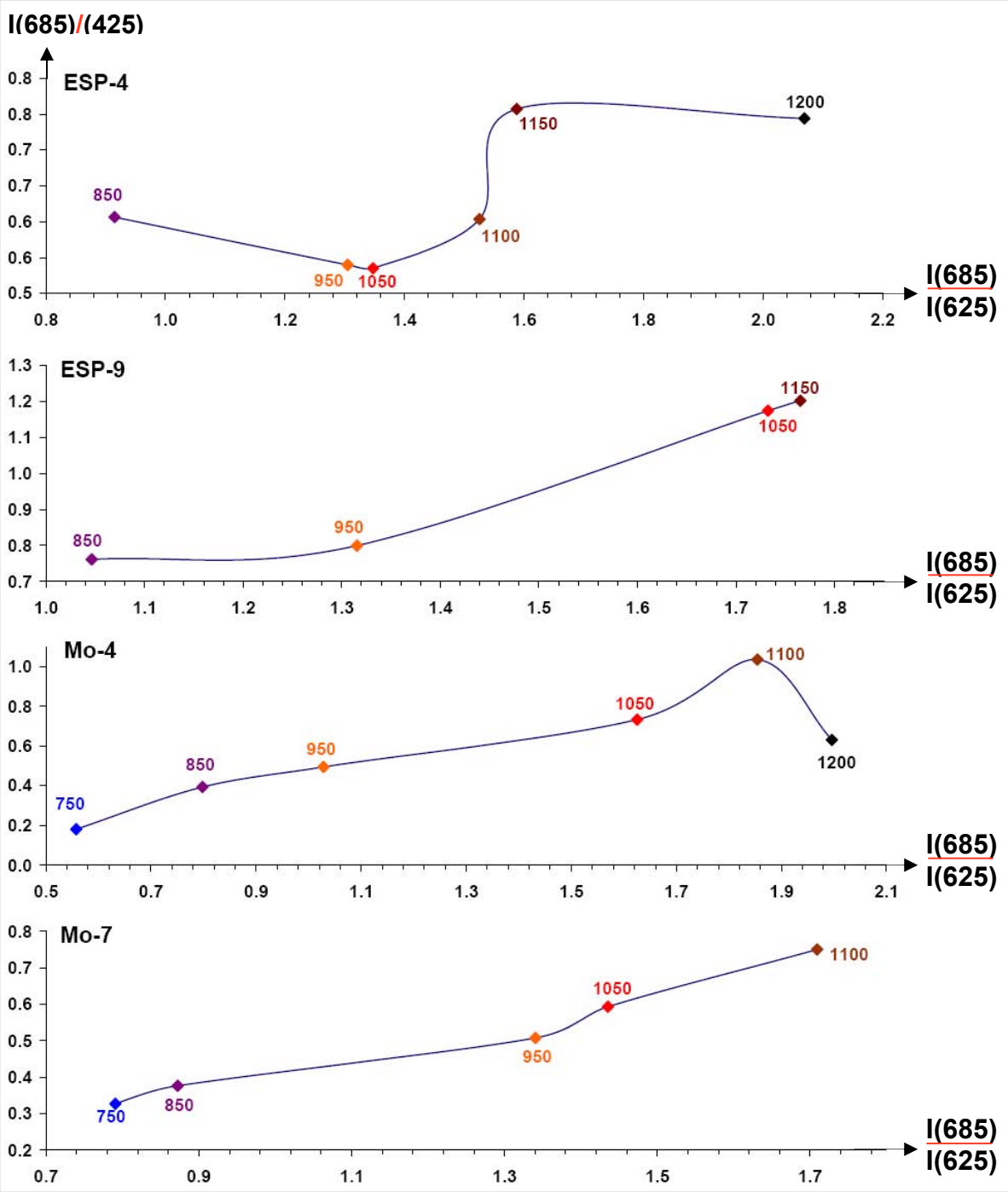


Figure II.D.34 : Evolution du rapport d'intensité I(685)/I(420) en fonction du rapport I(685)/I(625) pour les spectres Raman des prélèvements **ESP-4**, **ESP-9**, **Mo-4** et **Mo-7**, cuits à différentes températures. Les deux raies de l'hématite les mieux définis et les plus intenses (à 420 et 625 cm^{-1}) ont été choisies pour être comparés à la raie à 685 cm^{-1}.

Une double substitution Al, Ti pourrait ainsi être à l'origine des modifications observées dans le spectre de l'hématite. Comme nous le verrons au chapitre **III.D.2**, cette hypothèse est en accord avec l'étude de la composition des hématites contenues dans les engobes antiques, dont le spectre Raman présente les mêmes caractéristiques (**Leon Y. *et al.*, 2010** et **Sciau Ph. *et al.*, 2006**). Cette étude a démontré que les cristaux d'hématite étaient doublement substitués en Al/Ti et qu'ils avaient pour formule moyenne $(Fe_{0.88}Al_{0.08}Ti_{0.04})_2O_3$.

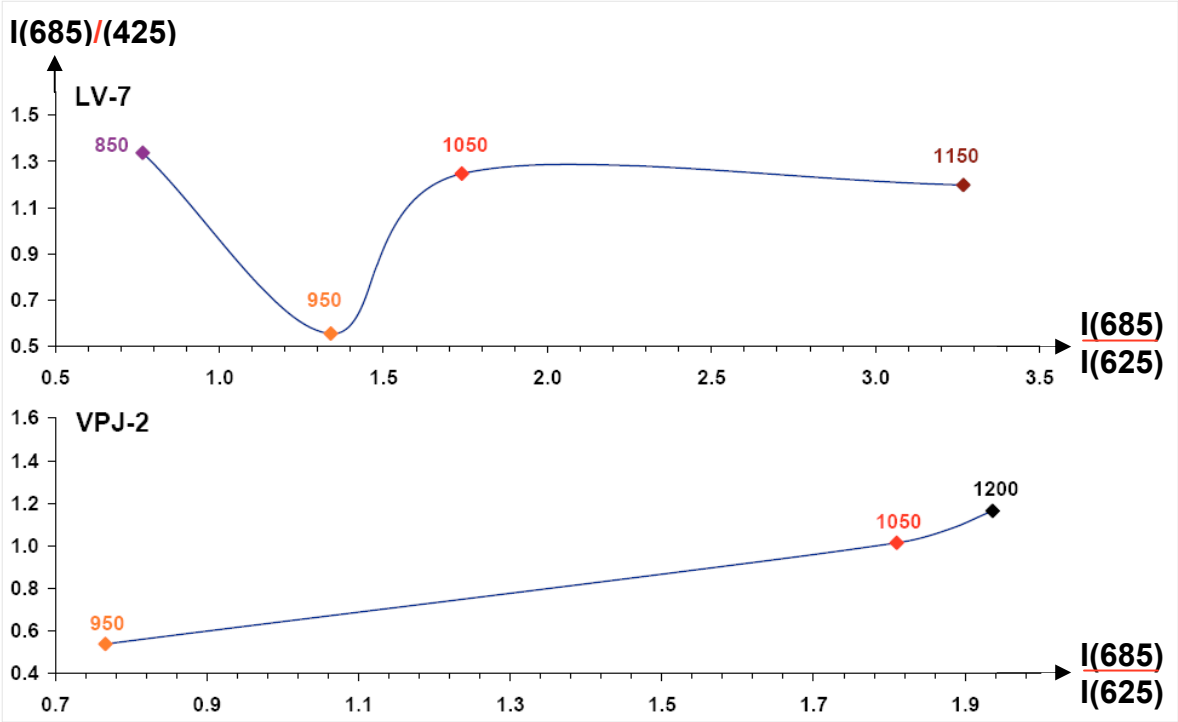


Figure II.D.35 : Evolution du rapport d'intensité I(685)/I(420) en fonction du rapport I(685)/I(625) pour les spectres Raman des prélèvements **LV-7** et **VPJ-2**, cuits à différentes températures. Les deux raies de l'hématite les mieux définis et les plus intenses (à 420 et 625 cm^{-1}) ont été choisies pour être comparés à la raie à 685 cm^{-1}.

Si la bande à 685 cm^{-1} est bien caractéristique de la double substitution et notamment de la présence de titane en site octaédrique, on peut en déduire, étant donnée son évolution en température par rapport aux autres raies, que l'hématite s'enrichit progressivement en atomes d'aluminium et de titane jusqu'à atteindre une quantité limite. Pour la plupart des argiles, ce stade limite de substitution n'est pas atteint ou en tout cas l'hématite commence à disparaître avant (**Figures II.D.34** et **II.D.35**). Toutefois, pour les trois échantillons **ESP-10**, **Va-7** et **ESP-5** (**Figure II.D.33**), l'hématite arrive à un stade où le taux de substitution atteint un maximum, puis décroît légèrement avant la disparition totale de cette phase une centaine de degrés au dessus.

Pour la plupart des prélèvements étudiés, la température où ce rapport est maximal, coïncide avec l'apparition d'une nouvelle bande (**Figures II.D.28** à **II.D.30**). En effet, avant même la disparition de l'hématite, une nouvelle bande apparait sur le spectre à 750 cm^{-1}. Cette bande est caractéristique d'une structure spinelle et plus précisément de l'hercynite ($Fe^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$). Sous air, cet oxyde de fer 2+ se forme uniquement à haute température (≥1200°C). Son paramètre de maille (a = 8.135 Å) est, en théorie, suffisamment différent de celui du spinelle purement magnésique ($Mg^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$, a = 8.103 Å) pour pouvoir différencier ces deux phases par diffraction des rayons. Ces composés ont, toutefois, une grande aptitude aux substitutions : il existe une solution solide continue entre le spinelle et l'hercynite et de

plus, le fer 3+ peut facilement se substituer à l'aluminium et tendre vers la magnesioferrite ($Mg^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$, a = 8.383 Å). Dès leur apparition (>850°C), les pics de diffraction associés au spinelle présentent un décalage vers les petits angles qui n'évolue pas avec la température. Le chauffage ayant été réalisé sous air, la substitution de l'aluminium par du fer 3+, menant à une composition intermédiaire entre le spinelle magnésique ($Mg^{2+}Al^{3+}{}_2O_4$) et la magnesioferrite ($Mg^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$), semble l'hypothèse la plus probable pour des températures inférieures à 1200°C. Les raies de ce spinelle s'écartent de 14% de la position des pics du spinelle purement magnésique, ce qui conduit à une composition du type $Mg(Al_{0.86}Fe_{0.14})_2O_4$. Au-dessus de 1200°C, le fer ayant tendance à se réduire même sous air, la substitution du magnésium par du fer 2+ menant à la formation de l'hercynite, est plus probable. Le fait que l'on n'observe pas de modification du paramètre de maille par diffraction des rayons X, n'implique pas forcément l'absence d'hercynite mais pourrait être le résultat d'un changement du type de substitution : en dessous de 1150-1200°C, serait présent un spinelle avec du fer 3+ et au-dessus, une hercynite magnésique. L'absence de modification du paramètre de maille impliquerait que l'hercynite ait une formule moyenne du type $Fe_{0.75}Mg_{0.25}Al_2O_4$.

La spectroscopie Raman qui est plus sensible à la présence d'hercynite, qu'à celle du spinelle, à cause de la plus forte polarisabilité des liaisons Fe-O, nous permet de confirmer la présence d'hercynite dans nos échantillons et même d'en définir la température de formation. La bande attribuable à cette phase apparaît à la température où l'on commence à percevoir visuellement un brunissement des pastilles. Cette phase qui présente une forte absorption dans le domaine visible, est souvent responsable de la couleur noire des poteries antiques cuites à haute température (>1000°C). Cette bande à 750 cm^{-1}, est observable à partir de 1100°C pour les argiles **ESP-7**, **ESP-5**, **Mo-7** et **LV-7**, et même dès 1050°C pour l'échantillon **Va-6** : un léger épaulement est perceptible sur le spectre à 750 cm^{-1}, dès cette température (**Figure II.D.30**). Pour les deux prélèvements **ESP-9** et **ESP-10**, cette raie apparaît à 1150°C et seulement à partir de 1200°C pour les trois autres échantillons **ESP-4**, **Mo-4** et **Va-7** (**Figures II.D.28**, **II.D.29** et **II.D.30**). L'argile karstique riche en kaolinite **VPJ-2** commence à brunir visuellement dès l'apparition de l'hématite à 1050°C et ce phénomène s'accentue avec la température. Cependant, à 1250°C, l'hercynite n'est toujours pas détectée dans ce prélèvement, ni en diffraction, ni en spectroscopie Raman et le signal de l'hématite reste inchangé. Le brunissement n'est donc pas forcément et seulement lié à la présence d'hercynite, mais dépend également des autres phases présentes et en particulier de l'hématite. Quand les cristaux de cette dernière dépassent le micron et qu'ils sont en nombre suffisant, l'absorption, y compris dans le rouge, devient trop importante et la couleur s'assombrit.

II.D.4.c) Etude de l'évolution de la couleur et de la brillance par colorimétrie en mode SCI et SCE (avec ou sans réflexion spéculaire) :

Le comportement en température de huit des onze prélèvements présentés ici, a ensuite été étudié par colorimétrie. Comme précédemment (**II.D.3.d**), les analyses ont été systématiquement réalisées sur la face brillante des pastilles ayant conservées à la cuisson une surface plane suffisamment large pour en permettre l'analyse (Voir méthodologie). Quel que soit le mode utilisé (SCE ou SCI), l'évolution en température des différents paramètres colorimétriques reste inchangée. Seuls les résultats obtenus dans le mode SCE, qui donne une évaluation de la couleur proche de celle perçue par l'œil, sont présentés ici, dans les **Figures II.D.36**, **II.D.37** et **II.D.38**. L'évolution des paramètres a* et b* est assez cohérente avec les modifications structurales observées en diffraction des rayons X.

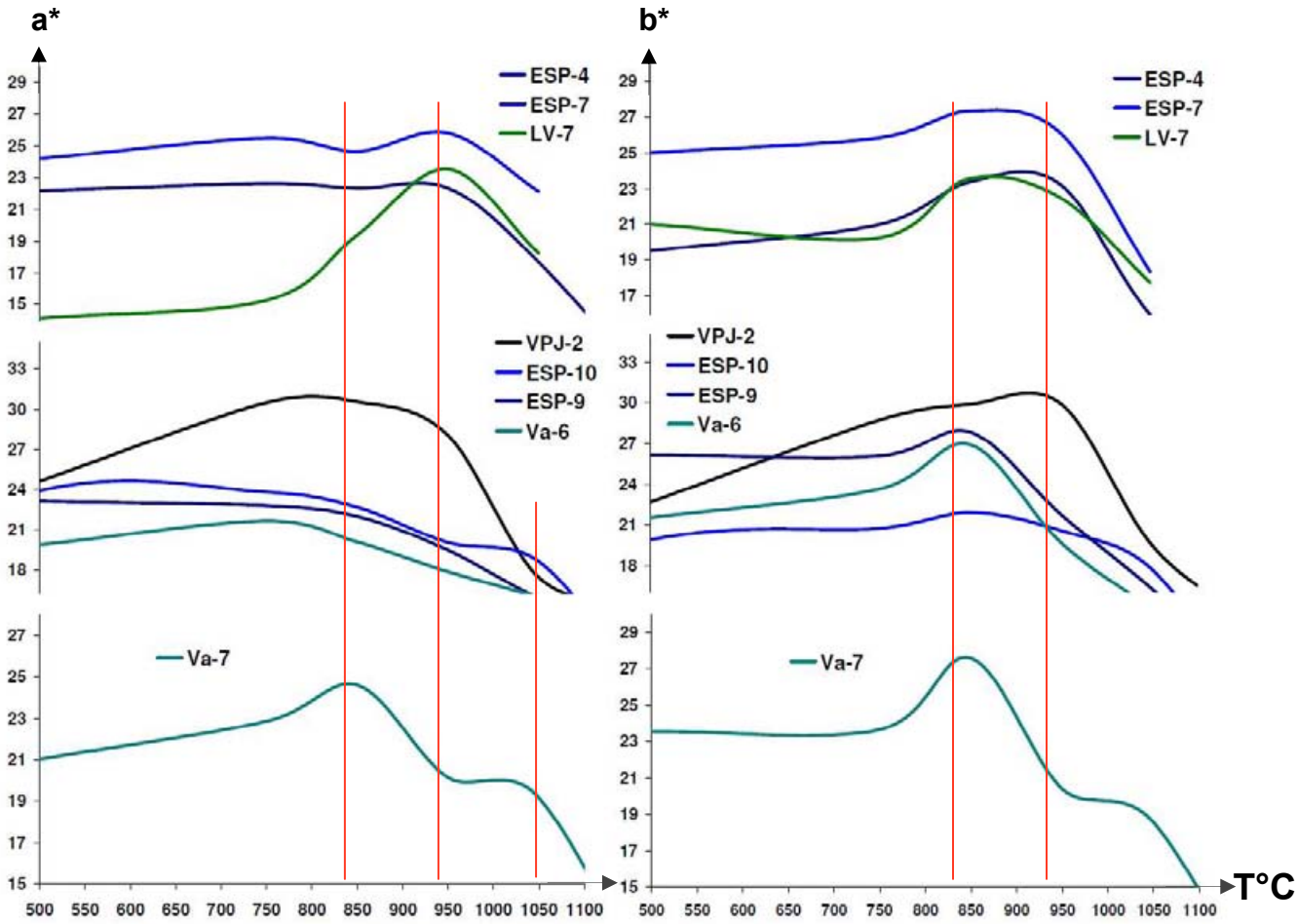


Figure II.D.36 : Evolution des paramètres colorimétriques a* (composante rouge) et b* (composante jaune) de l'espace CIELab*, en fonction de la température de cuisson, pour les huit prélèvements étudiés.

Pour le prélèvement **VPJ-2** (**Figure II.D.36**), riche en kaolinite, le paramètre a*, augmente jusqu'à atteindre un maximum un peu avant 800°C (de 25 à 31), température où l'hématite déjà présente se recristallise : en diffraction des rayons X, les pics de l'hématite commence à s'affiner à 750°C sans pour autant s'intensifier, et ce jusqu'à 1000°C. C'est effectivement un peu avant 1000°C que la valeur de a* (composante rouge) commence à diminuer pour atteindre 17 à 1050°C. Le paramètre b* (composante jaune) (**Figure II.D.36**), se comporte de façon similaire à a* jusqu'à 800°C, avec un premier palier à cette température, mais il augmente jusqu'à un maximum (31) un peu avant 950°C, dès la formation de l'intermédiaire de réaction la staurolite. Après cette température (950°C), la valeur de b* ne cesse de diminuer et reste très faible à 1050°C. La longueur d'onde dominante qui découle directement des paramètres a* et b*, augmente très légèrement jusqu'à un maximum à 800°C à 594 nm (vers le rouge) puis diminue jusqu'à 589 nm (vers le orange) à 1050°C, pour remonter légèrement après cette température, soit dès la formation de la mullite et de l'hématite néoformée (**Figure II.D.38**). Cependant la pureté d'excitation qui se rapporte à la vivacité de cette teinte est très faible à 1050°C : elle suit la même évolution avec un maximum à 800°C, puis une chute importante après 950°C. C'est effectivement ce que l'on constate visuellement : la pastille présente une couleur rouge orangée assez vive jusqu'à 950°C, puis elle se jaunit, se ternit et s'assombrit par la suite. La clarté L* (**Figure II.D.38**), atteint d'ailleurs également son maximum à 950°C, puis diminue de façon croissante après cette température.

Comme on l'a vu (**II.D.3.d**), la pureté d'excitation est la variable qui présente les plus fortes variations entre le mode SCE et le mode SCI, c'est donc la plus sensible à la brillance du prélèvement. L'évolution du rapport Pe (SCE) / Pe (SCI) nous permet d'évaluer directement l'évolution de la brillance en fonction de sa température (**Figure II.D.39**). L'échantillon **VPJ-2**, présente un maximum de brillance à 850°C, après la disparition de l'illite et quand la métakaolinite commence à disparaître. La brillance, la couleur rouge et la vivacité de la teinte sont des critères décisifs pour la production d'un engobe de sigillée de qualité. Cette argile atteint une qualité esthétique maximale aux environs de 850°C (**Figure II.D.39**). Cependant même si dès la disparition de la kaolinite à 500°C, elle présente une certaine dureté, cette argile n'est pas encore vitrifiée à ces températures et reste encore poreuse. Ce type d'argile semble donc peu adapté à la production d'un engobe de qualité.

Pour l'échantillon riche en chlorite **LV-7**, l'évolution des paramètres colorimétriques est, là encore, assez cohérente avec les modifications structurales observées en diffraction des rayons X. En effet, en diffraction des rayons X, le signal de l'hématite commence à se démarquer légèrement du bruit de fond dès 850°C, mais ce n'est qu'à partir de 950°C que ces raies sont relativement intenses et bien définies. Le paramètre a* (**Figure II.D.36**) commence effectivement à augmenter dès 800°C, pour atteindre un maximum à 950°C (23). A partir de cette température, il redescend petit à petit à sa valeur d'origine (13 à 1100°C). En revanche, l'évolution du paramètre b* semble fortement liée au spinelle, qui devient la phase majoritaire dans ce prélèvement. Cette phase apparaît entre 750 et 850°C sur le diagramme de diffraction des rayons X et son signal est déjà relativement intense à 850°C. La valeur du paramètre b* commence effectivement à augmenter de façon importante entre 750 et 800°C, pour atteindre un maximum à 850°C. Le palier maximal est plus large que pour le paramètre a* : la valeur de b* reste quasiment constante jusqu'à 950°C, puis elle diminue rapidement vers les plus hautes températures. Les cristaux d'hématite et de spinelle sont visiblement les deux phases qui vont le plus influencer la couleur. Cependant la valeur des paramètres colorimétriques a* et b* semble d'autant plus importante que les cristaux sont petits. C'est en effet dès leur formation qu'on atteint des maximums pour ces deux paramètres. Au cours du développement de ces cristaux, la valeur de a* et de b* diminue très rapidement.

Ainsi la longueur d'onde dominante va augmenter selon le paramètre a* et donc atteindre son maximum (la teinte la plus rouge possible) quand le signal de l'hématite commence à être bien défini en diffraction des rayons X, c'est-à-dire à 950°C (**Figure II.D.38**).

La pureté d'excitation, soit la vivacité de la teinte, va évoluer évidemment en fonction des valeurs de a* et b* : elle augmente donc dès 800°C et passe par un premier palier à 850°C jusqu'à atteindre un maximum à 950°C. Elle chute ensuite brutalement vers les plus hautes températures. Au toucher, cet échantillon commence à se densifier (vitrifier) dès la disparition de la chlorite et de l'illite, soit entre 750 et 850°C. C'est un peu avant 850°C qu'il atteint une clarté maximale, en revanche le rapport Pe (SCE) / Pe (SCI) qui permet d'évaluer l'évolution de la brillance ne varie pas du tout en fonction de la température (**Figure II.D.38**). Cette argile reste assez mate, quelque soit la température de cuisson, sa surface ne présente jamais aucun brillant. Ce prélèvement riche en chlorite atteint une couleur de qualité (la plus rouge et la plus vive possible), aux environ de 950°C. A cette température, l'échantillon est vitrifié et présente une densité convenable, cependant son niveau de brillance est trop faible pour atteindre la qualité des engobes de sigillées antiques (**Figure II.D.39**).

Les autres prélèvements majoritairement composés d'illite, se comportent de façon quelque peu différente, même si, là encore, l'hématite et le spinelle semblent être les seules phases qui influencent la couleur de façon significative. Le paramètre a* reste constant pour les six échantillons tant que l'illite est présente. En revanche, après la disparition de cette phase, au-dessus de 800°C, on perçoit des différences entre ces prélèvements :

• Pour les deux échantillons **ESP-4** et **ESP-7**, la valeur de a* diminue légèrement à 850°C quand l'illite disparaît et que le spinelle commence à se former (**Figure II.D.36**). C'est d'ailleurs à cette température que le paramètre b*, qui présente la même évolution que pour l'argile **LV-7**, augmente jusqu'à atteindre un palier maximal assez large, qui s'étale de 850 à 950°C, avant de chuter (**Figures II.D.36** et **II.D.37**). Le paramètre a* augmente ensuite jusqu'à atteindre un maximum à 950°C dès que l'hématite néoformée apparaît clairement sur les diagrammes de diffraction, puis diminue après cette température.

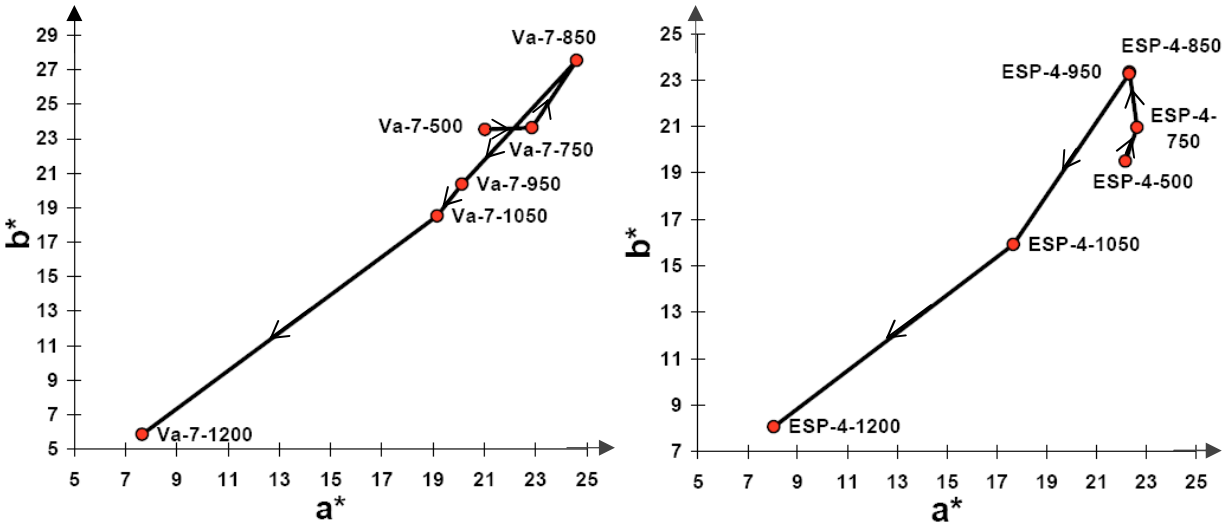


Figure II.D.37 : Evolution du paramètre colorimétrique b* (composante rouge) en fonction du paramètre a* (composante jaune) de l'espace CIELab*, pour les deux prélèvements **ESP-4** et **Va-7**, en fonction de leur température de cuisson.

• Pour l'échantillon **ESP-10**, le paramètre a* évolue de façon similaire avec cependant un décalage en température (**Figure II.D.36**) : à partir de 850°C, sa valeur diminue plus fortement jusqu'à 950°C, puis augmente jusqu'à un maximum à 1050°C pour chuter ensuite. Le paramètre b* présente un maximum à 850°C puis diminue progressivement jusqu'à 1050°C, après quoi il chute rapidement.

• Pour les prélèvements **ESP-9** et **Va-6**, le paramètre a* reste à peu près constant jusqu'à ce que l'illite commence à disparaître, à 850°C pour **ESP-9** et à 750°C pour **Va-6**. Après cela il diminue progressivement. La valeur du paramètre b* présente un maximum à 850°C, puis diminue juste après.

• Pour l'échantillon **Va-7**, les deux paramètres présentent la même évolution avec un maximum à 850°C (**Figure II.D.37**), une diminution nette à 950°C et une légère remontée à 1050°C.

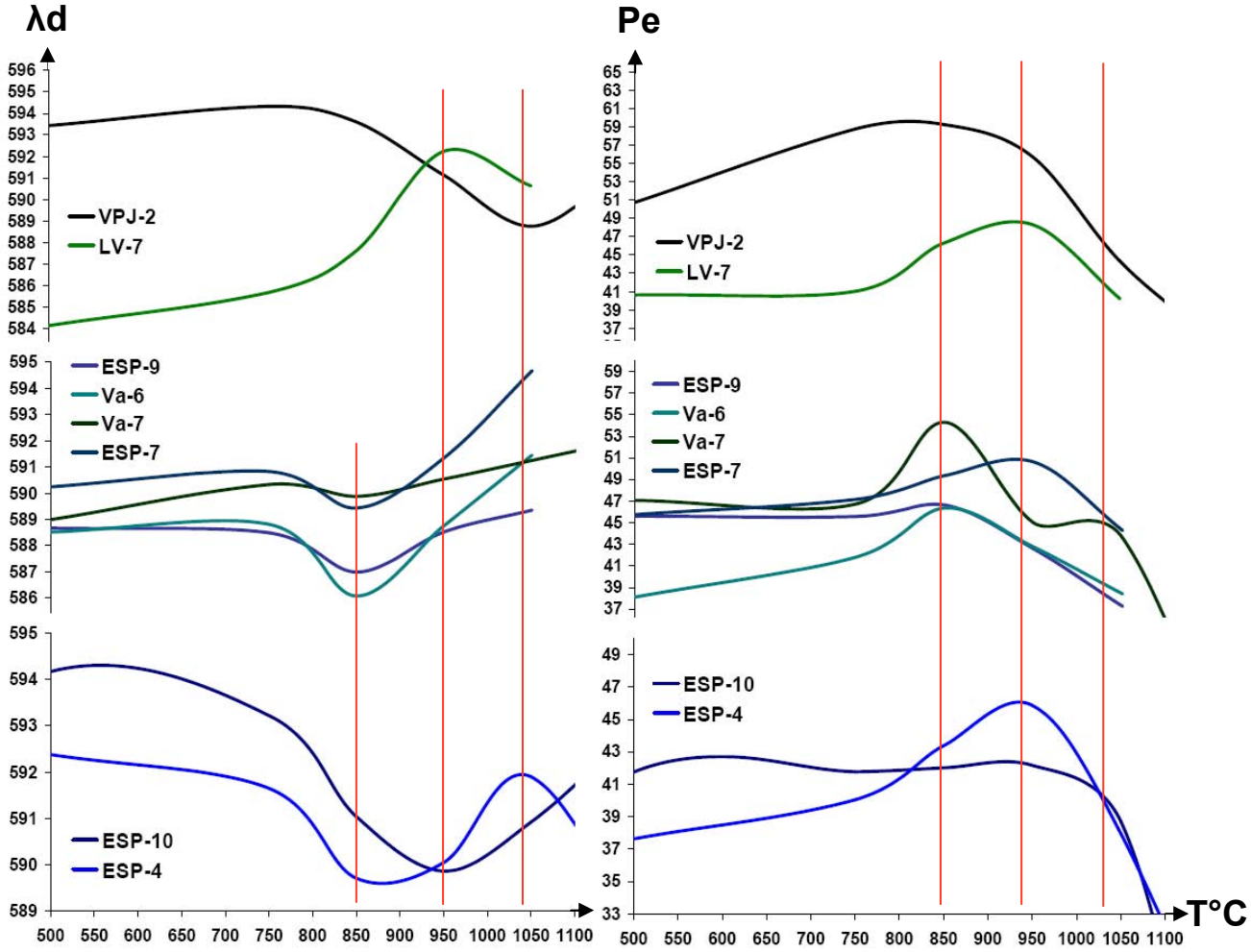


Figure II.D.38 : Evolution de la longueur d'onde dominante (λd en nm) et de la pureté d'excitation (Pe) de la couleur de huit des prélèvements étudiés, en fonction de la température de cuisson.

Malgré ces variations, la longueur d'onde dominante de la couleur évolue de façon similaire pour ces six argiles majoritairement illitiques (**Figure II.D.38**). Sa valeur reste à peu près constante (589 nm) jusqu'à ce que l'illite commence à disparaître. Elle chute ensuite jusqu'à un minimum vers 850°C, puis se met à augmenter rapidement avec la disparition totale de l'illite, l'apparition des cristaux de spinelle et la recristallisation de l'hématite.

La longueur d'onde maximale (vers le rouge) est atteinte à partir de 1050°C. On a vu qu'au sein du prélèvement **ESP-4** qui contient peu de magnésium et forme donc peu de spinelle, l'illite disparaît complètement à plus haute température, ce qui retarde la vitrification de la matrice. Pour ce prélèvement, la longueur d'onde dominante atteint son minimum à 850°C, mais ce palier est plus large et il faut attendre 950°C pour que sa valeur augmente rapidement jusqu'à un maximum à 1050°C. L'échantillon **ESP-10** qui contient également peu de magnésium et donc peu de spinelle, présente au départ une longueur d'onde dominante déjà plus importante que les autres prélèvements (594 nm). Cette valeur chute lentement en température jusqu'à ce que l'illite commence à disparaître (800°C), après quoi elle chute plus rapidement jusqu'à un minimum à 950°C. Comme pour **ESP-4**, ce n'est qu'après cette température que la valeur de la longueur d'onde augmente rapidement jusqu'à un maximum à 1100°C, donc à plus haute température qu'**ESP-4**. Contrairement à **VPJ-2** et **LV-7**, pour ces argiles illitiques la température où la pureté d'excitation (vivacité de la teinte) est maximale ne correspond pas à celle de la longueur d'onde dominante maximale. Pour les trois

prélèvements les plus riches en magnésium **Va-6**, **Va-7** et **ESP-7**, la pureté d'excitation est maximale à 850°C, alors que pour les trois autres **ESP-4**, **ESP-9** et **ESP-10**, elle présente un maximum à 950°C, donc plus près de la longueur d'onde dominante maximale (**Figure II.D.38**). L'évolution du rapport Pe (SCE) / Pe (SCI) (**Figure II.D.39**) est similaire pour tous les échantillons sauf pour le prélèvement **Va-7**, qui se densifie à plus basse température que les autres (850°C) : en effet pour la majorité, la brillance croit à partir de 950°C pour atteindre une valeur maximale à 1050°C. Pour **Va-7**, elle commence à augmenter à 800°C jusqu'à un maximum à 950°C, puis chute juste après cette température. De même la clarté est maximale pour la plupart à 850°C, sauf pour cet échantillon où le maximum est atteint plus tôt, à 750°C.

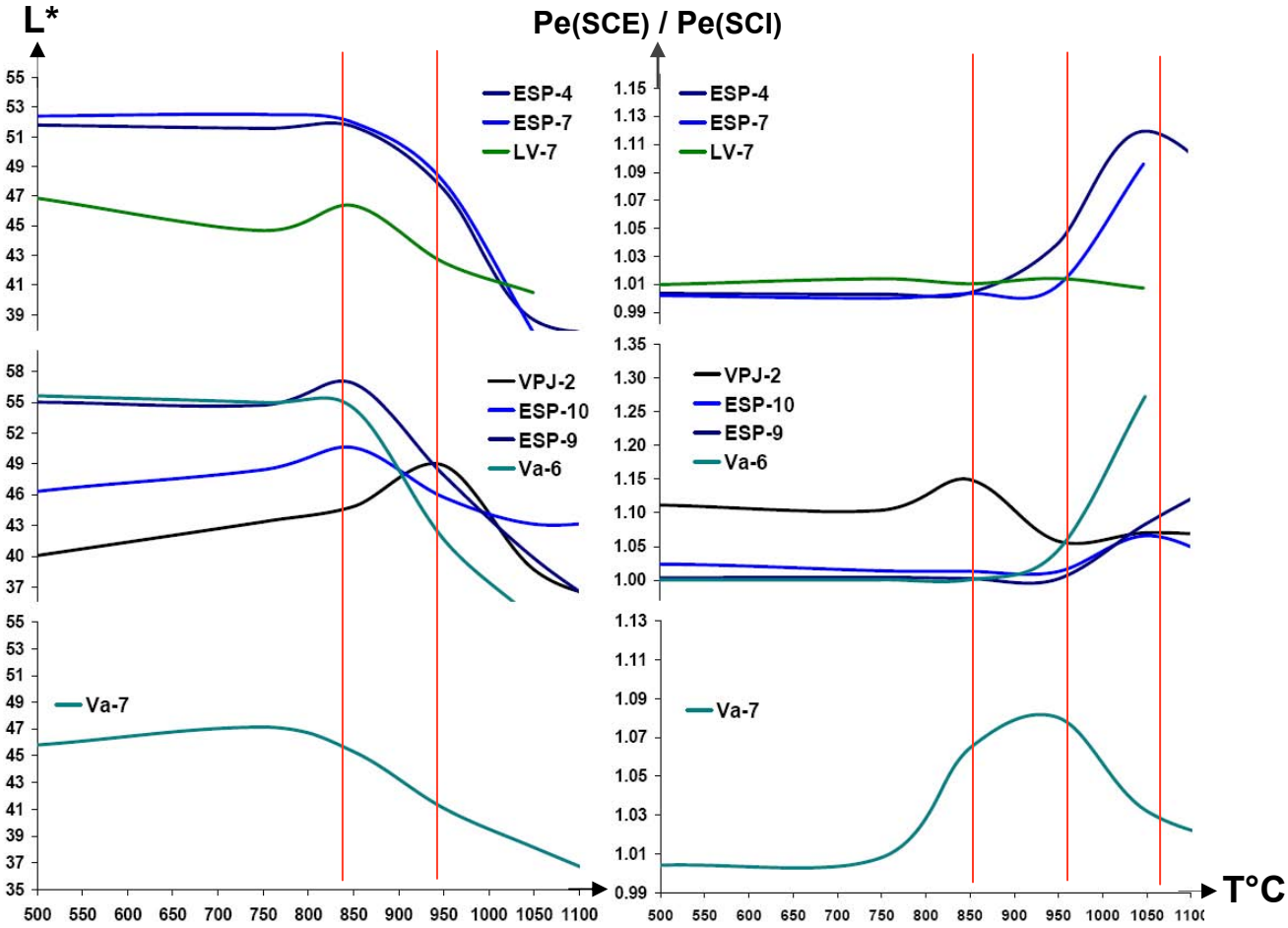


Figure II.D.39 : Evolution de la Clarté (L*) et du rapport entre la pureté d'excitation (Pe) mesurée en mode SCE et celle mesurée en mode SCI (brillance) de la couleur des huit prélèvements étudiés, en fonction de la température de cuisson.

L'évolution en température de la couleur de ces prélèvements illitiques nous permet là encore de les différencier selon leur teneur en magnésium. Pour les trois prélèvements les plus riches en magnésium **Va-6**, **Va-7** et **ESP-7**, qui commencent à se vitrifier entre 850°C (**Va-7**) et 900°C, la longueur d'onde dominante maximale et la brillance maximale sont atteinte à 1050°C, sauf pour **Va-7** qui présente un brillant maximale autour de 950°C. Cependant pour ce type d'argile, la vivacité de la teinte est maximale à des températures plus faibles, autour de 850°C (**Figure II.D.40**). Pour les échantillons moins riches en magnésium **ESP-4**, **ESP-9** et **ESP-10**, l'écart en température entre les différents maximum est plus faible, de sorte qu'en les cuisant entre 950 et 1050°C, on peut obtenir pour ce type d'argile, une qualité maximale aussi bien esthétique que mécanique (**Figure II.D.40**).

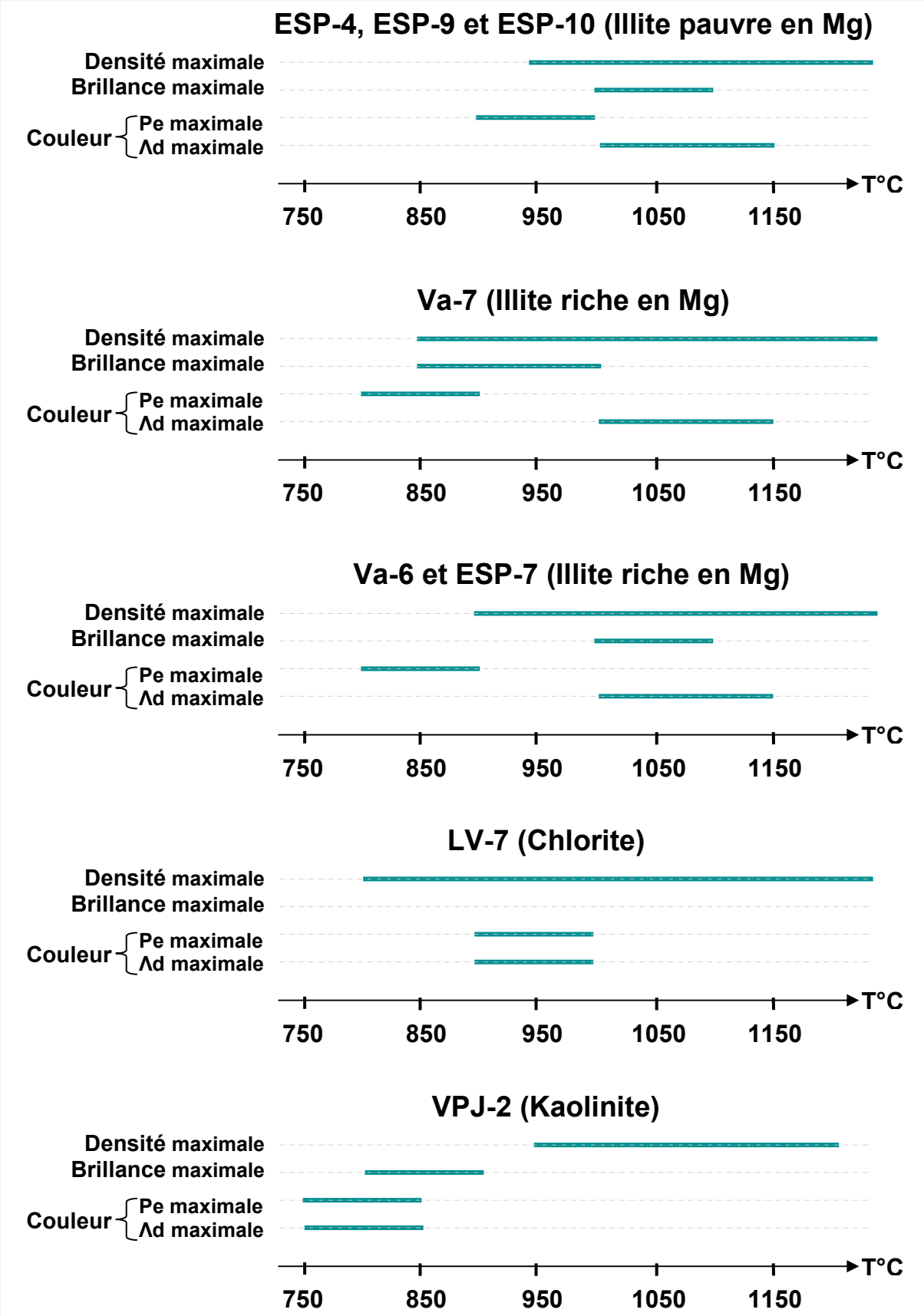


Figure II.D.40 : Domaine de qualité maximale des prélèvements étudiés en fonction de la température : la densité (proche du verre), la brillance ainsi que la longueur d'onde dominante (592 nm) et la pureté d'excitation (50) de la couleur.

II.E) Conclusion :

L'étude de ces différents prélèvements permet à présent de mieux appréhender les caractéristiques qui définissent un engobe rouge, et les conditions menant à sa formation. Quels que soient leur nature minéralogique et leur degré de compatibilité avec les vernis antiques, toutes ces argiles présentent des caractéristiques communes, propres aux engobes : il s'agit d'argiles non calcaires et riches en fer. En plus du fer présent dans les minéraux argileux, ces argiles contiennent des oxydes de fer sous forme d'hématite mal cristallisée et plus ou moins hydratée, ce qui leur donne à toutes une couleur rouge. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman sont très complémentaires et nous permettent d'évaluer avec précision l'évolution de cette phase en fonction de la température. L'hématite présente au départ, va subir une très légère cristallisation de 150°C à 750°C, mais ce n'est qu'à partir de la disparition des minéraux argileux à environ 850°C selon le prélèvement, que l'on observe une réelle modification de cette phase. La décomposition de l'argile, en libérant les atomes de fer contenus dans la structure, va entraîner une recristallisation de l'hématite qui s'accompagne systématiquement d'une modification structurale, et ce quel que soit le prélèvement considéré (**Figure II.E.1**). Des atomes d'aluminium et de titane sont en effet incorporés dans sa structure lors de cette recristallisation, entraînant une diminution des paramètres de maille. Sur le spectre Raman, cette double substitution (Al/Ti) se caractérise en particulier par l'apparition d'une bande de forte intensité à 685 cm^{-1}, qui s'accompagne d'un élargissement des raies et d'un décalage vers les hautes fréquences. Etant donné l'évolution de cette bande caractéristique avec la température, il apparait que ces cristaux d'hématite s'enrichissent progressivement en Al/Ti jusqu'à atteindre, dans la plupart des cas, une valeur limite avant la disparition totale de l'hématite aux alentours de 1150°C.

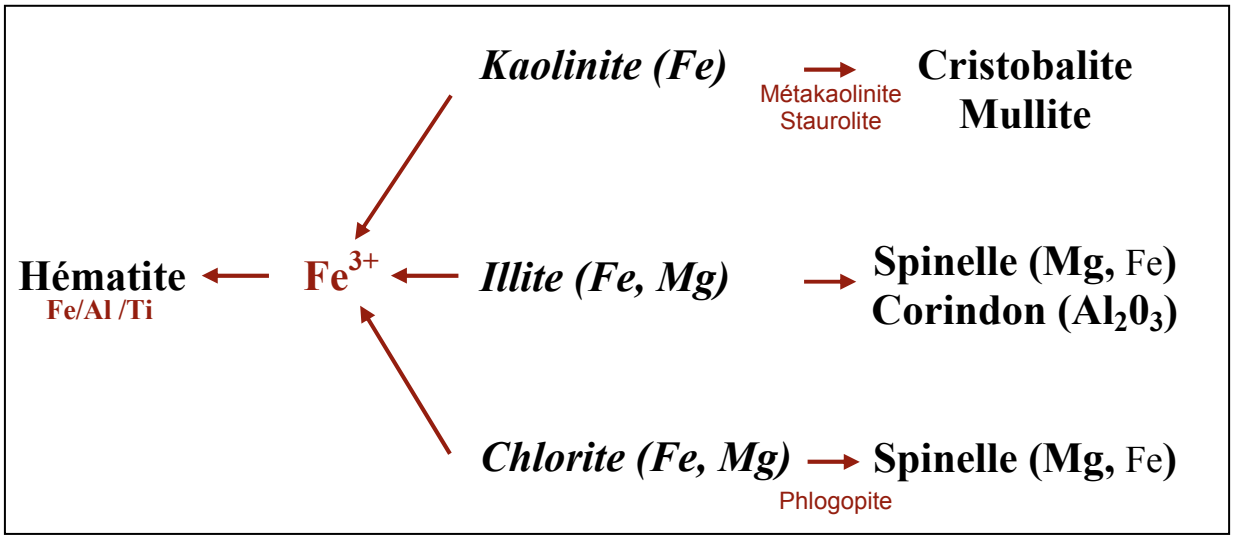


Figure II.E.1: Récapitulatif des différentes phases formées à 1050°C à partir de la décomposition des argiles, suivant leur nature.

La disparition de l'argile et la recristallisation de l'hématite, s'accompagnent systématiquement d'une modification de la couleur : la longueur d'onde dominante augmente tandis que la pureté d'excitation diminue. Ceci est en bon accord avec l'augmentation de la quantité et de la taille des cristaux d'hématite, observée par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

En disparaissant, l'illite va entraîner la formation de deux phases riches en aluminium qui coexistent en plus ou moins forte proportion avec l'hématite : le spinelle ($MgAl_2O_4$), puis, à plus haute température, le corindon (αAl_2O_3) (**Figure II.E.1**).

La formation du spinelle nécessite une quantité suffisante de magnésium que tous nos prélèvements contiennent. Cette phase s'est donc formée en quantité plus ou moins importante selon l'échantillon considéré : les plus riches en magnésium étant ceux qui forment également le plus de spinelle. Une quantité trop importante de calcium peut cependant influer sur la quantité de spinelle formé : en effet, dès 950°C le calcium, très réactif, se combine à différents éléments (Si, Al..) pour former de l'anorthite. Ce feldspath plagioclase, en consommant une forte proportion de l'aluminium disponible dans l'argile, limite ainsi la formation du spinelle, de la même façon qu'il limite la formation de la mullite dans les argiles kaolinitiques. La phase spinelle apparait dès la décomposition de l'argile et d'après les observations réalisées en microscopie électronique à transmission ces cristaux de forme aciculaire sont alignés les uns par rapport aux autres et décrivent des lignes parallèles.

Ces différents résultats nous amènent à penser que les spinelles se forment directement au sein des couches octaédriques des minéraux argileux, à partir du magnésium et de l'aluminium qu'ils contiennent. Ces cristaux apparaissent juste avant la décomposition totale de l'argile et conservent ainsi plus ou moins la forme des plaquettes de l'argile. On peut imaginer que la présence d'une quantité suffisante de magnésium entraîne rapidement la formation du spinelle, au sein de l'argile. Ces cristaux, en captant les atomes d'aluminium de la structure argileuse, favorisent la décomposition de celle-ci et donc la vitrification du reste de la structure. Ainsi pour les prélèvements qui contiennent le plus de magnésium, l'illite commence à disparaitre entre 750 et 850°C pour disparaitre complètement à 950°C, alors que pour celle qui contient le moins de magnésium (1.5%), elle disparait plus tard (850-1000°C). D'après la somme des éléments mesurée à différentes températures par microsonde, ce même prélèvement commence seulement à se densifier à 950°C, soit environ 100°C de plus que le début de vitrification des prélèvements les plus riches en magnésium.

En ce qui concerne le corindon, il apparaît clairement que les prélèvements les plus riches en magnésium, et donc en spinelle, n'en forment pas ou très peu à la cuisson. En effet, en l'absence de magnésium, le spinelle ne se forme pas, la structure illite conserve une certaine cohérence et commence à disparaître plus tardivement. La vitrification a ainsi lieu à plus haute température et c'est l'excédent d'aluminium de cette phase vitreuse qui conduit ensuite à la formation de corindon. Ainsi, ce sont les échantillons qui présentent les plus faibles teneurs en magnésium et donc en spinelle, qui contiennent la plus forte proportion de corindon. Cependant il ne faut pas négliger la nature même des argiles de départ. De la même façon que la mullite se forme uniquement à partir de la kaolinite, seule l'illite (riche en fer) semble propice à la formation du corindon, dans la mesure où la quantité de magnésium est suffisamment faible pour ne pas consommer tout l'aluminium dans la formation d'un spinelle magnésien. Dans l'idéal, une argile purement illitique très pauvre en magnésium devrait donc favoriser la formation du corindon.

Ces variations de composition entraînent une évolution différente des propriétés optiques : pour les prélèvements les plus riches en magnésium, la longueur d'onde dominante et la brillance maximales sont en générales atteintes aux environ de 1050°C. Cependant pour ce type d'argile, la vivacité de la teinte est maximale à des températures plus faibles, autour de 850°C. Pour les échantillons moins riches en magnésium, la longueur d'onde dominante et la brillance maximales sont atteintes à 1a même température mais la vivacité de la teinte est

optimale autour de 950°C. Dès 1150°C, les différents prélèvements brunissent et l'hercynite apparait.

D'après ces différentes constations, il apparait que ce sont les argiles illitiques riches en fer qui sont les mieux adaptées à la production d'un engobe de qualité. Comme les illites en général, tous nos prélèvements contiennent de fortes teneurs en potassium, auquel on attribue un rôle de fondant. Cependant cette étude nous montre qu'aucun lien ne peut être fait entre le taux de potassium et la vitrification. C'est d'ailleurs l'échantillon qui en contient le moins (**Va-7**) qui se vitrifie à plus basse température. À contrario, les 8% de potassium contenu dans le prélèvement **Mo-4** vont entraîner la formation d'un intermédiaire de réaction qui va plus ou moins conserver la structure de l'argile, retardant ainsi la libération du silicium en site tétraédrique et donc la vitrification de la matrice. Pour ce type d'argile, le magnésium va en revanche jouer un rôle majeur, et influer directement sur les propriétés mécaniques et optiques des engobes ainsi que sur la température de cuisson qu'il convient d'adopter. Pour les échantillons pauvres en magnésium, l'écart en température entre les différents maximums (densité, brillance et couleur) est plus faible, de sorte qu'en les cuisant entre 950 et 1050°C, on peut obtenir pour ce type d'argile une qualité optimale aussi bien esthétique que mécanique (**Figure II.D.40**). Les faibles teneurs en magnésium de ces argiles vont de plus favoriser la formation du corindon, connu pour améliorer la résistance des matériaux et donc ses propriétés mécaniques. Les prélèvements les plus riches en magnésium, qui commencent à se vitrifier plus tôt, ne nécessitent pas une température de cuisson aussi élevée que les précédents. En revanche, pour ce type d'argile, il n'existe pas de zone de recouvrement entre les maxima des trois critères esthétiques (brillance, longueur d'onde dominante et pureté d'excitation maximale).

Les argiles pauvres en magnésium vont donc aboutir à des engobes de meilleure qualité que les autres, mais nécessitent cependant des températures de cuisson plus élevées.

Le prélèvement **VPJ-2** riche en kaolinite atteint une qualité esthétique maximale aux environs de 850°C (longueur d'onde dominante, pureté maximale de la couleur et brillance maximale), après quoi il brunit et se ternit rapidement. Cette température est trop faible pour permettre une bonne adhérence entre une pâte calcaire et l'engobe. Ce type d'argile n'est donc pas adapté à la production d'engobe de sigillées, il peut toutefois parfaitement convenir pour des produits céramiques de moindre qualité cuits à plus basses températures comme les pré- ou proto-sigillées. Il commence en effet à se densifier à 950°C, mais dès 850°C, il présente déjà une certaine dureté pouvant convenir à ce type de céramique.

L'argile riche en chlorite (**LV-7**), n'est pas adaptée à la fabrication d'engobe de qualité. Sa température de vitrification est trop basse (<800°C) et ne permet pas une bonne adhérence avec des pâtes calcaires de type illitique qui nécessitent des températures de cuisson bien supérieures à 900°C (décomposition de l'illite).

III. Les productions de sigillées :

III.A) Présentation du matériel :

Que ce soit pour les productions Italiques ou Sud-gauloises, la plupart des échantillons sélectionnés (**Figure III.A.1**), ont été retrouvés au sein de leur atelier d'origine : ils proviennent de comblement de fosses ou de dépotoirs et sont pour la majorité des rebuts de cuisson (surcuisson). Parfois des fournées entières de vases ratés lors de la cuisson ont été jetées (grand dépotoir de Gallicanus, La Graufesenque, Labrousse 1980). D'autres ont simplement été cassés, mais il est clair que le mobilier retrouvé dans les ateliers, devait présenter suffisamment de défauts pour être considéré comme invendable par les potiers antiques.

Il est donc important pour avoir une vision globale de ces productions de pouvoir disposer également de produits vendus et donc retrouvés sur différents sites de consommation.

Les ateliers concernés sont : Arezzo (Toscane, Italie), La Graufesenque (Aveyron), Montans (Tarn), Espalion (Averyron), Carrade (Tarn) Aspiran (Hérault) et le Rozier (Lozère).

III.A.1) Productions Italiques :

III.A.1.a) Ateliers d'Arezzo :

Lors d'une visite à Arezzo, une quinzaine de fragments de sigillées arétines appartenant au Musée Archéologique "Gaio Cilnio Mecenate" d'Arezzo, nous ont été confiés par le docteur Silvia Vilucchi, archéologue et responsable du patrimoine archéologique de la Toscane. Cette rencontre s'est déroulée dans le cadre d'un projet Galilée 2007/2008, mené en collaboration avec le Département de Chimie de l'université de Florence (Sesto Florentino) et en particulier le Professeur Emilio Castellucci, Angela Zoppi et Cristiana Lofrumento.

L'appartenance de ces fragments à la fabrique d'Arezzo étant assurée, ils constituent une base solide pour l'échantillonnage des sigillées italiques. Cinq d'entre eux (**TSAR-A**, **-B**, **-C**, **-D** et **-E**) sont attribués à la fabrique « Perennius », qui fut l'une des premières à produire de la sigillée à une échelle industrielle, de -30 à +50 (**Alexander C.**, **1944**). Ces fragments sont attribués en particulier à la phase Bargathes, donc à des sigillées produites entre -25 et J.-C. (**Hoffmann B.**, **1971**). Les trois échantillons suivants (**TSAR-F**, **-G** et **-H**), plus récents sont attribués aux productions de Cornelius, l'un des potiers arétins les plus productifs de la quatrième période « Perennius » (sous Tibère). Les sept derniers fragments (**TSAR-I**, **-J**, **-K**, **-L**, **-M**, **-N** et **-O**) sont attribués aux ateliers du célèbre potier Ateius, qui fonctionnaient sous Auguste (0 / +14) et produisaient de la céramique d'une grande qualité. Il existe une interaction forte entre ce nom de potier et le sud de La Gaule : une officine portant ce nom est connue à Lyon, et des fragments de moules portant ce sceau ont également été retrouvés à La Graufesenque.

III.A.1.b) Sites de consommation :

La plupart des échantillons de sigillées italiques dont nous disposons ont été retrouvés sur les sites de consommation sud-gaulois de La Graufesenque, de Bram et de Narbonne. Ils ont pour ateliers d'origine Arezzo ou Pise (**Vernhet A. et Génin M.**, **2002**), mais il n'est pas toujours aisé d'identifier précisément leur origine d'autant qu'il s'agit de fragments de sigillées lisses, la plupart du temps non estampillées.

• La Graufesenque

Sept fragments de sigillées italiques retrouvés à la Graufesenque (**Vernhet A. et Génin M.**, **2002**), nous ont été confiés par Alain Vernhet. Cinq d'entre eux (**TSITG-A**, **-B**, **-C**, **-D** et **-E**), non estampillés, ont été extraits d'un niveau de fouille daté du début du 1er siècle après JC. Les deux autres échantillons (**TSITG-F** et **TSITG-G**), proviennent d'une prospection de surface proche de la ferme Miquel (situé à proximité). Le fragment **TSITG-G** porte l'estampille E/Ti (Ritt 5), suggérant une attribution probable à l'atelier de Pise.

• Bram

Treize fragments de sigillées italiques retrouvés à Bram, nous ont été confiés par Michel Passelac. Neuf d'entre eux (**TSITB-A**, **-B**, **-C**, **-D**, **-E**, **-F**, **-G**, **-H** et **-I**), non estampillés, proviennent du site mais ont été retrouvés « hors contexte » : il n'est donc pas possible de les dater. Cependant il est probable selon, Michel Passelac que l'échantillon **TSITB-C**, d'après son aspect puisse provenir des ateliers de Pise. Les quatre autres échantillons (**TSITB-J**, **-K**, **-L** et **-M**), portent une estampille qui permet de les attribuer aux premières phases de production italiques. **TSITB-J**, porte le sceau « L.IEGIDI/CALVIO » connu à Arezzo de -50 à -25 (**Hofmann B., 1971**). Le fragment **TSITB-K** est signé « CN ATEI/XANTI », estampille qui d'après **B. Hofmann** (**1971**) peut être attribué à l'atelier de Pise (-5 à +20). **TSITB-L**, porte le timbre « PHILO/CVIBIE » et le fragment **TSITB-M** est signé « IASI ? ou HOSP ?».

• Narbonne

Cinq fragments de sigillées italiques retrouvés à Narbonne, nous ont été confiés par Corinne Sanchez. Trois d'entre eux (**TSIT-NARB-Tass-1**, **-2** et **-3**), proviennent des fouilles de l'avenue de Lattre de Tassigny, site daté des années 40 / 20 avant notre ère (**Sanchez C., 2003**). Le premier à bord pendant est attribué aux toutes premières productions italiques. Le deuxième est un fragment d'assiette avec une estampille rectangulaire sur deux lignes imprimée au centre « P. Messenius Ampio ». Jusque vers 15/10 avant notre ère, les timbres sont généralement radiaux, carrés ou rectangulaires, souvent sur deux lignes. Ils sont ensuite rectangulaires et imprimés au centre des céramiques, puis vers 15 de notre ère dans un cartouche in planta pedis. Cet échantillon peut dont être daté des années -10 / +15. Le dernier est un fragment d'assiette avec une estampille radiale, rectangulaire « PHER » (Avant -15). Les deux autres échantillons (**TSIT-NARB-Naut-1** et **-2**), proviennent des fouilles subaquatiques de La Nautique (Société Marseillaise de Crédit) et ont donc séjourné pendant près de 2000 ans dans l'eau de mer. L'un est un fragment de coupelle avec une estampille « in planta pedis » C.A… (Apres +15), et l'autre un fragment d'assiette avec une estampille radiale L.E (Avant -15/10).

III.A.2) Productions sud-gauloises :

III.A.2.a) La Graufesenque :

• Ateliers de La Graufesenque :

Quarante deux échantillons provenant des ateliers de La Graufesenque et confiés par Alain Vernhet, ont été étudiés. Ils sont tous parfaitement datés et se répartissent chronologiquement entre le début du premier siècle après J.C. et le début du deuxième (de

+10 à +120). La liste des tessons (TS6..) est donnée en **Annexe -1** (p. 260-261). Dix d'entre eux, notés génériquement **TSG..Fr**, font partie du mobilier mis au jour dans l'ensemble Fronto, daté du début de la période de production (+15/+20). Sept échantillons attribués à la période de splendeur (+50) se caractérisent particulièrement par un engobe très brillant (TSG50Br..).

- Cité antique de Glanum :

- Huit tessons, notés génériquement **TSG..GL** et provenant de la cité antique de Glanum (Saint-Rémy de Provence, France) (**Bémont C., 1976**), nous ont été également confiés. Ils se répartissent chronologiquement de la période de splendeur en +50, jusqu'aux années de décadence, vers +100 et se caractérisent par un engobe brillant, de bonne qualité.

- Bram

Huit fragments de sigillées attribuées à l'atelier de La Graufesenque (notés **TS6B..**), ont également été retrouvés à Bram et nous ont été confiés par Michel Passelac. Retrouvés en situation « Hors Contexte », ils peuvent toutefois être datés de la période Tibérienne. Il s'agit de fragments de Drag 29 et de Drag 24/25.

- Espalion

Lors d'une étude sur les sigillées d'Espalion (**Tilhard J.-L., 2009**), onze fragments de sigillées retrouvés sur ce site, ont pu être attribuées à l'atelier de La Graufesenque par la composition chimique de leur pâte. Il s'agit des échantillons nommés (**ESP-05-02**, **ESP-05-10**, **ESP-05-11**, **ESP-05-16**, **ESP-05-18**, **ESP-05-23**, **ESP-05-25**, **ESP-05-27**, **ESP-05-36**, **ESP-05-46** et **ESP-05-47**).

- Iruna Veleia

Des fragments de sigillées sud-gauloises ont été retrouvés lors de la fouille de l'oppidum romain de Veleia, au Pays basque méridional (Espagne) autrefois appelé Iruña (« ville » en basque). Sur la douzaine de fragments qui nous ont été confiés par Idoia Filloy, co-directrice de l'équipe archéologique « Lurmen », un seul a pu être attribué à l'atelier de La Graufesenque (TSGIV-D29B-B). Il s'agit d'un tesson de forme Dragendorff 29.

III.A.2.b) Les ateliers satellites de la Graufesenque :

- Espalion

Bien que l'atelier de production n'ait à ce jour pas été retrouvé, l'existence de cette production et sa localisation autour d'Espalion ont pu être récemment démontrées par **J. L. Tilhard** (**2009**), grâce au concours de la céramologie et des études de laboratoire (composition des pâtes et des engobes, groupes stylistiques, catalogue d'estampilles). Une cinquantaine de fragments de sigillées attribués (stylistiquement) à cet atelier nous ont été fournis par cet archéologue : ils sont notés **ESP-05-..**, et proviennent de différents sites de consommation (Espalion (12), Montrozier (12), Rodez (12), Brive (19), Cahors (46) Aurillac (15), Saintes (17), Barret (16) Jublains (53), Périgueux (24), Villetoureix (24), Montignac (24)). Lors de cette récente étude (**Tilhard J.-L., 2009**), l'analyse élémentaire des pâtes a

permis de démontrer que seulement 36 de ces échantillons étaient attribuables à Espalion (**Annexe-2**, p.262). Certains sont décorés et estampillés et la plupart sont des fragments de forme Drag. 24, Drag. 27, Drag. 29 et Drag. 37 (typologie établie par Dragendorff).

- Carrade

L'atelier de sigillée de Carrade a fait l'objet d'une fouille dirigée par R. Pauc, suivie de quelques publications (**Pauc R., 1978** et **1986**). Ces travaux ont permis de dresser un catalogue succinct des potiers connus par leurs estampilles et des formes lisses produites par cet atelier. Des prélèvements ont été effectués sur le matériel des fouilles de R. Pauc, maintenant disponible et accessible au dépôt du SRA. Nous disposons ainsi d'un panel de dix-huit fragments de sigillées parfois décorées et signée, numérotés d'**ESP-05-52** à **ESP-05-69**. Il s'agit pour la plupart de tessons de forme Drag. 37 avec oves et décor (**Annexe -3**, p.263).

- Le Rozier et Aspiran

Nous disposons également de trois échantillons provenant de l'atelier du Rozier (**TSROZ-1**, **-2** et **-3**) et d'une quinzaine retrouvés lord des fouilles de l'atelier d'Aspiran (**ASP-1** à **ASP-15**) qui nous ont été confiés par Stéphane Mauné.

III.A.2.c) Montans :

- Ateliers de Montans :

Vingt deux d'échantillons provenant des ateliers de Montans et confiés par Thierry Martin, ont été étudiés. Ils se répartissent chronologiquement entre le début du Ier siècle après J.C. et le milieu du 2ème (de +15 à +150). La liste des tessons (**TSM..**) est donnée en **Annexe -4** (p.264).

- Bram

Deux fragments de sigillées attribuées à l'atelier de Montans (notés **TSMBD29** et **TSMBA**), et retrouvés à Bram nous ont été confiés par Michel Passelac. Il s'agit d'un fragment de Drag 29 (Coupe carénée avec rinceau) et d'un fragment de bol attribué aux productions du 2ème siècle (+100 / +125).

- Espalion

Lors de l'étude sur les sigillées d'Espalion (**Tilhard J.-L., 2009**), deux fragments de sigillées retrouvés sur ce site, ont pu être attribuées à l'atelier de Montans par la composition chimique de leur pâte. Il s'agit des échantillons nommés (**ESP-05-04** et **ESP-05-51**).

- Iruna Veleia

Des douze fragments de sigillées sud-gauloises retrouvés à Iruña Veleia et confiés par l'archéologue Idoia Filloy, onze, donc la grande majorité, sont attribués à l'atelier de Montans. Ils sont notés **TSMIV** ou **TSGIV**, pour les deux attribués au départ à La Graufesenque. Il s'agit pour la plupart de fragment de forme Drag. 29, Drag. 36, Drag. 15 et de Drag. 27.

Arezzo, Pise ***La Graufesenque*** ***Montans***

Figure III.A.1 : Photographies de quelques un des fragments de sigillées italiques et sud-gauloises étudiés : (de haut en bas) les italiques **TSITBF**, **TSARB**, **TSARA** et **TSITBH**, ceux de La Graufesenque : **TSGBD29D**, **TSGBD24A** et **TSGBD29C**, et ceux de Montans **TSMBD29B** et **TSMBA**.

III.B) Etude de la pâte :

Cette étude concerne bien entendu les engobes de sigillées, cependant la pâte de certains échantillons caractéristiques de chaque atelier, a été étudiée, afin de vérifier au préalable leur atelier d'origine, et d'évaluer leur température de cuisson.

III.B.1) Composition Chimique (PIXE) :

La composition chimique de quelques échantillons a été déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), sur la ligne microfaisceau extrait à l'air de l'Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Elémentaire (AGLAE). Des protons de 3MeV ont été utilisés comme particules chargées et pour chaque échantillon, deux surfaces de 1mm^2 ont été analysée en collectant, grâce à deux détecteurs SiLi, l'émission X induite durant le balayage de cette surface par un faisceau de protons de 50µm de diamètre. Les variations mesurées entre les deux surfaces d'analyse sont toujours très faibles (inférieurs à 4 %) et seule la moyenne des deux est présentée dans les **Tableaux III.B.1**, **III.B.3**, **III.B.4** et **III.B.5**. Pour chaque échantillon étudié, 23 éléments sont mesurés : les éléments majeurs et mineurs, mais

aussi les éléments traces dont la concentration est supérieure à 20 ppm. Cependant, seuls les dix éléments principaux sont présentés dans les **Tableaux III.B.1** à **III.B.6**, l'étude des éléments traces n'apportant aucune information pertinente. Cette technique présente l'avantage de ne nécessiter aucun prélèvement de matière, rendant ainsi possible l'analyse des fragments décorés ou estampillés sans aucune détérioration. Une étude a, de plus, montré récemment la bonne compatibilité de ces analyses avec celles réalisées par fluorescence X, par M. Picon (**Balty J.-C. *et al.*, 2007**).

III.B.1.a) Sigillées Italiques :

La pâte d'une trentaine d'échantillons italiques a ainsi été analysée : il s'agit des fragments retrouvés sur les sites de consommation de Bram et de La Graufesenque, des cinq échantillons arétins attribués à Perrenius (-25 / 0) ainsi que des cinq autres attribués à Ateius (0 / +14). Toutes ces pâtes ont une composition chimique très similaire (**Tableau III.B.1)** : il s'agit d'une terre argileuse calcaire (avec plus de 10% en CaO), riche en fer (environ 8 %) et dans une moindre mesure en magnésium (environ 3%). Les écarts types mesurés entre les différents échantillons sont relativement faibles pour la plupart des éléments majeurs, cependant on constate des variations plus fortes en calcium, mais également en magnésium et en potassium. Dans un article, publié récemment, sur la composition chimique des pâtes des sigillées italiques (**Schneider G. et Daszkiewicz M.**, **2005**), les auteurs présentent les différents résultats d'analyses obtenus pour les productions d'Arezzo, par fluorescence X à Lyon, à Berlin (M.Picon) et à Fribourg (M. Maggetti), ainsi que ceux obtenus par Activation neutronique (NAA) dans l'Illinois (Wisseman).

Les analyses réalisées par PIXE sur la pâte des dix fragments arétins (**Tableau III.B.1**) sont tout à fait compatibles avec celles obtenues précédemment. Dans leur article de **2005** (**G. Schneider *et al., 2005)***, les auteurs mettent bien en évidence que les productions d'Ateius se démarquent des autres productions arétines par des teneurs plus importantes en calcium. Ils avaient en particulier mis en évidence la présence de deux groupes (A et B), le groupe A incluant les produits d'Ateius, mais également des sigillées attribuées à d'autres officines. C'est effectivement ce que l'on constate dans le **Tableau III.B.2** et sur les deux diagrammes de la **Figure III.B.1** : les cinq tessons attribués au potier « Ateius » (en rouge) se distinguent des productions de Perrenius (en marron) par des teneurs plus importantes en calcium, et des proportions plus faibles en silicium (**Figure III.B.1a**), manganèse et titane (**Figure III.B.1b**). On peut toutefois noter que l'échantillon **TSAR-D**, attribué à Perrenius, se rapproche des fragments d'Ateius par ses teneurs en calcium, silicium et titane. Les fragments de sigillées italiques, retrouvés sur les sites de consommation de Bram (en jaune) et La Graufesenque (en rose), se rapprochent plus par leurs teneurs en calcium et silicium, des productions arétines plus anciennes attribuées à Perrenius (**Figure III.B.1.a**). Si l'on considère à présent les teneurs en magnésium et potassium qui sont constantes pour les dix fragments arétins (3.2 % en MgO et 2.2 % en K_2O), deux groupes se dessinent nettement (**Figure III.B.2**) : en effet tandis que les échantillons trouvés à La Graufesenque se rapprochent fortement des productions arétines, onze des treize fragments de Bram, dont deux attribuables à l'atelier de Pise par leur estampille (**TSITB-C** et **TSITB-K**), s'en distinguent très nettement par des teneurs plus faible en magnésium (2.7% en MgO) et plus forte en potassium (2.9% en K_2O). Seuls les deux échantillons (**TSITB-J** et **TSITB-L**), se rapprochent des productions arétines.

Provenance	Référents	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
Arezzo "Perrenius" (+25 / 0)	TSAR-A	0.80	3.38	18.02	55.88	0.21	2.17	9.96	0.96	0.18	8.45
	TSAR-B	0.76	3.17	18.57	55.91	0.21	2.32	9.17	0.94	0.17	8.79
	TSAR-C	0.99	3.13	17.40	56.56	0.16	2.26	10.65	0.95	0.19	7.71
	TSAR-D	0.87	3.02	17.87	55.31	0.19	2.28	11.49	0.91	0.17	7.90
	TSAR-E	0.73	3.14	18.49	56.91	0.17	2.55	8.97	0.96	0.17	7.91
Arezzo "Ateius" (0 / +14)	TSAR-K	0.84	3.25	17.80	54.16	0.15	2.12	13.50	0.89	0.14	7.15
	TSAR-L	0.72	3.35	18.25	54.78	0.20	2.05	11.99	0.92	0.14	7.59
	TSAR-M	0.78	3.23	18.03	55.13	0.17	2.12	11.97	0.87	0.15	7.55
	TSAR-N	0.80	3.33	18.29	55.20	0.23	2.23	11.66	0.89	0.14	7.23
	TSAR-O	0.68	3.08	17.15	53.08	0.28	2.17	15.74	0.86	0.15	6.80
Bram	TSITB-A	1.01	2.76	18.37	54.68	0.48	2.83	9.98	0.94	0.14	8.82
	TSITB-B	1.16	2.54	17.52	58.45	0.10	2.84	8.21	0.92	0.16	8.10
	TSITB-C	1.11	2.61	17.48	58.58	0.14	2.76	8.67	0.89	0.14	7.62
	TSITB-D	1.18	2.70	17.54	58.15	0.13	2.76	8.69	0.87	0.16	7.82
	TSITB-E	0.94	2.48	16.40	57.56	0.58	2.74	10.06	0.84	0.15	8.25
	TSITB-F	0.95	2.63	18.59	57.73	0.11	3.12	8.11	0.96	0.13	7.66
	TSITB-G	0.97	2.71	17.15	54.08	2.02	2.91	11.26	0.89	0.18	7.82
	TSITB-H	0.94	2.87	18.03	56.34	0.12	3.14	9.71	0.91	0.15	7.78
	TSITB-I	0.83	2.82	19.42	55.19	0.19	3.12	9.37	0.93	0.14	7.99
	TSITB-J	0.62	3.07	17.97	57.40	0.20	2.71	8.36	0.99	0.17	8.49
	TSITB-K	1.14	2.62	17.05	57.69	0.16	2.67	10.06	0.88	0.15	7.59
	TSITB-L	0.74	3.05	18.54	56.91	0.15	2.69	9.21	0.94	0.15	7.61
	TSITB-M	0.93	2.67	18.02	57.07	0.10	2.95	9.51	0.92	0.14	7.69
La Graufesenque	TSITG-A	1.03	3.50	18.48	55.79	0.26	2.21	10.77	0.87	0.15	6.94
	TSITG-B	0.72	3.44	17.77	56.36	0.29	2.33	10.68	0.94	0.17	7.29
	TSITG-C	0.79	3.22	18.52	57.35	0.50	2.42	8.71	0.88	0.18	7.43
	TSITG-D	0.64	3.37	19.10	57.22	0.17	2.44	8.50	0.92	0.15	7.49
	TSITG-F	0.92	3.18	18.12	56.03	0.31	2.51	10.56	0.89	0.15	7.33
	TSITG-G	0.89	3.11	17.87	56.86	0.31	2.53	10.41	0.82	0.15	7.04
Moyenne		**0.88**	**3.01**	**17.99**	**56.29**	**0.29**	**2.55**	**10.21**	**0.91**	**0.16**	**7.72**
Ecart-type		0.15	0.30	0.64	1.39	0.35	0.33	1.69	0.04	0.02	0.50

Tableau III.B.1 : Composition chimique de la pâte d'une trentaine d'échantillons italiques (retrouvés à Arezzo et sur les sites de consommation de Bram et de La Graufesenque), déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), en utilisant des protons de 3MeV (10 éléments principaux normalisés à 100).

M. Picon (**1991**) et d'autres auteurs (**Lemoine Ch. et Picon M., 1982**), ont largement souligné et traité les différents problèmes liés à l'altération des échantillons dans leur milieu d'enfouissement, et à la difficulté dans ces conditions de pouvoir séparer les différentes productions. Il s'agit la plupart du temps d'une absorption de phosphates et parfois de baryum, calcium, potassium ou encore sodium. Cependant aucun des échantillons étudiés ici ne présentent de fortes teneurs en phosphate (environ 0.2% en P_2O_5), sauf le fragment **TSITB-G** qui en contient plus de 2% (en P_2O_5) et présente des teneurs également plus fortes en calcium. De plus, les phénomènes d'altérations ne peuvent pas expliquer les plus faibles teneurs en magnésium que contiennent les échantillons retrouvés à Bram.

Comme les variations observées ici ne semblent pas correspondre à un problème d'altération, il est probable qu'il s'agisse de productions d'un autre atelier, comme celui de Pise. D'après **M. Picon** (**1992**), « en l'absence d'altérations, la séparation Pise-Arezzo est aisée malgré la similitude de composition de ces deux productions, pourvu que soient utilisés des constituants chimiques variés et en nombre suffisant ».

Provenance	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
Arezzo (Perrenius)	**0.83**	**3.17**	**18.07**	**56.11**	**0.19**	**2.32**	**10.05**	**0.94**	**0.18**	**8.15**
N=5	0.10	0.13	0.48	0.62	0.02	0.14	1.05	0.02	0.01	0.45
Arezzo (Ateius)	**0.76**	**3.25**	**17.90**	**54.47**	**0.21**	**2.14**	**12.97**	**0.89**	**0.15**	**7.26**
N=5	0.06	0.11	0.46	0.88	0.05	0.07	1.71	0.02	0.00	0.32
Bram	**0.96**	**2.73**	**17.85**	**56.91**	**0.34**	**2.86**	**9.32**	**0.91**	**0.15**	**7.94**
N=13	0.16	0.18	0.79	1.44	0.53	0.17	0.91	0.04	0.01	0.38
La Graufesenque	**0.83**	**3.30**	**18.31**	**56.60**	**0.31**	**2.41**	**9.94**	**0.89**	**0.16**	**7.26**
N=6	0.14	0.16	0.49	0.64	0.11	0.12	1.04	0.04	0.01	0.22

Tableau III.B.2 : Composition chimique moyenne de la pâte des 5 échantillons arétins attribués à Ateius, des 5 échantillons arétins attribués à Perrenius, des 13 échantillons retrouvés à Bram et des 6 échantillons arétins retrouvés à La Graufesenque, déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), en utilisant des protons de 3MeV (10 éléments principaux normalisés à 100).

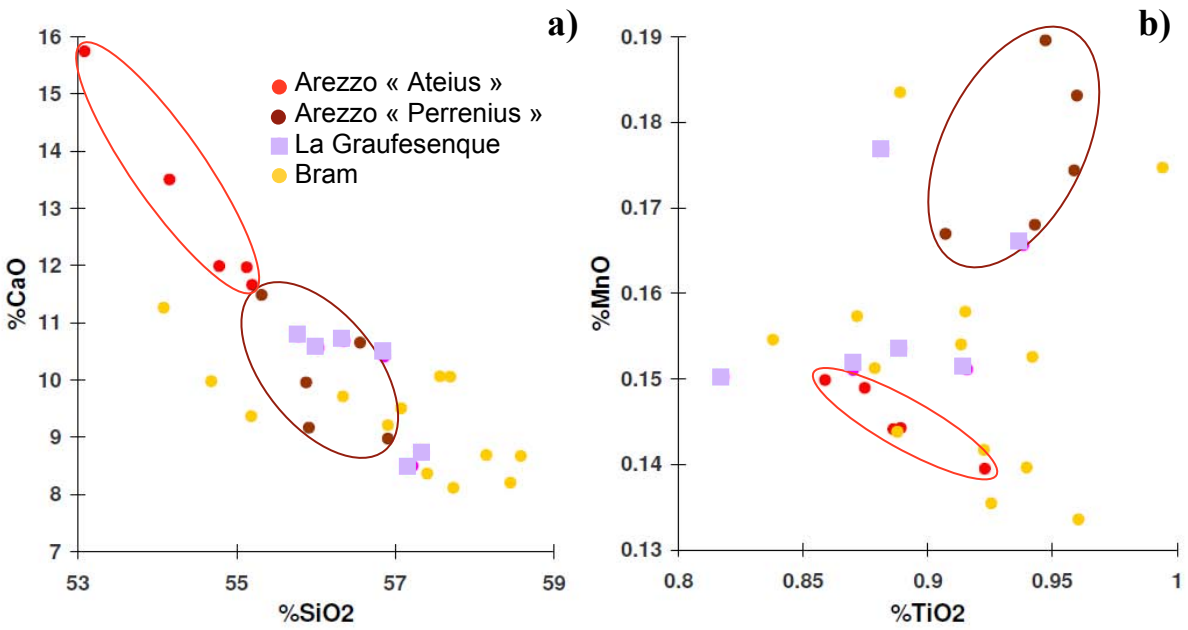


Figure III.B.1 : Diagrammes de répartition des différents échantillons de sigillées italiques, triés selon leur provenance (Arezzo « Ateius » en rouge, Arezzo « Perrenius » en marron, Bram en jaune et La Graufesenque en rose) : a) représentation des teneurs en calcium en fonction des teneurs en silicium et b) représentation des teneurs en manganèse en fonction des teneurs en titane, déterminées par PIXE (émission X induite par des particules chargées).

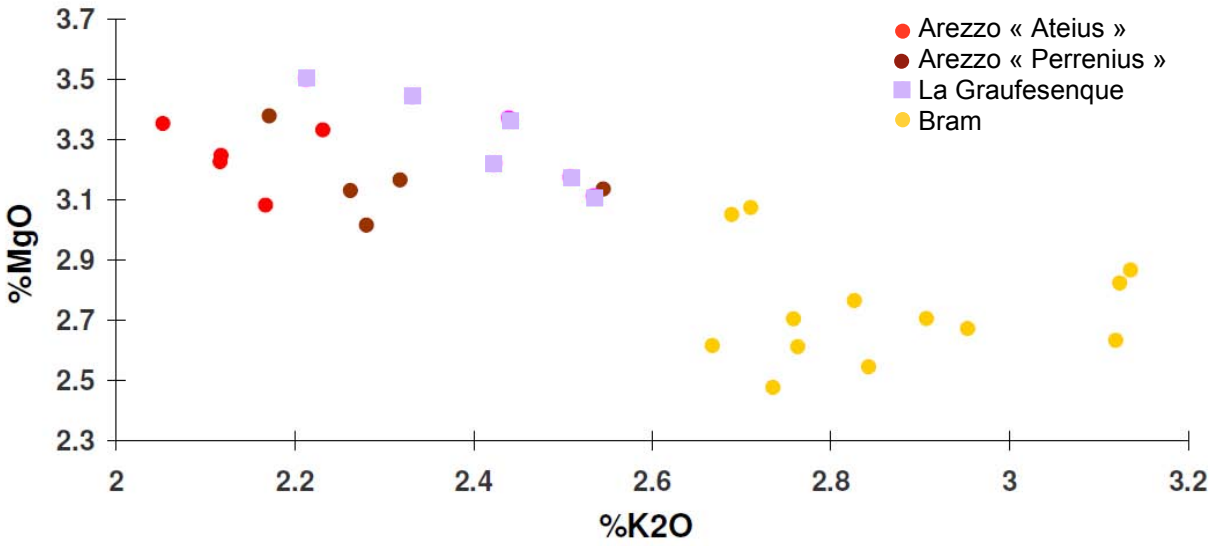


Figure III.B.2 : Diagrammes de répartition des différents échantillons de sigillées italiques, triés selon leur provenance (Arezzo « Ateius » en rouge, Arezzo « Perrenius » en marron, Bram en jaune et La Graufesenque en rose), en fonction des teneurs en magnésium et en potassium de leur pâte, déterminées par PIXE (émission X induite par des particules chargées).

III.B.1.b) Sigillées sud-gauloises :

La pâte d'une centaine de fragments de sigillées issus des principaux ateliers sud-gaulois étudiés, a été analysée par la même méthode. La plupart de ces analyses ont fait l'objet de publications et ont été réalisées dans le cadre d'études indépendantes, en particulier sur les ateliers de La Graufesenque et d'Espalion (**Sciau Ph. et Vezian A.**, **2002** et **Thillars J.-L., 2009**). La majorité des fragments analysés proviennent donc de ces deux ateliers : 42 d'entre eux sont attribués à La Graufesenque. Parmi les 19 échantillons retrouvés dans l'atelier et datés du milieu du premier siècle après J.-C., 10 proviennent du grand dépotoir de Gallicanus (**TSGgal**...), où l'on a retrouvé les plus importantes quantités de sigillées, 3 se caractérisent par un engobe très brillant (**TSG50Br**...), 2 proviennent d'un buste (**TSGbust**...) et 2 autres sont des fragments de sigillées marbrées (**TSGM**..) (**Tableau III.B.3)**. En ce qui concerne l'atelier d'Espalion (non retrouvé), les 38 fragments analysés proviennent de différents sites de consommation (Aveyron, Lot, Dordogne, Corrèze, Cantal, Charente Maritime et Mayenne) (**Tableau III.B.4)**.

Les autres échantillons, moins nombreux, ont été retrouvés pour la plupart dans leur atelier d'origine respectif : ils sont au nombre de 12 pour l'atelier de Carrade (Cajarc), 7 pour l'atelier de Montans, 6 pour celui d'Aspiran et seulement 3 pour l'atelier du Rozier (**Tableau III.B.5)**.

Référents	Provenance	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
TSGgal1	La Graufesenque (12)		0.32	1.78	22.42	53.04	0.30	3.77	11.17	1.11	0.06	6.03
TSGgal2			0.20	1.85	21.88	51.82	0.49	3.85	12.62	1.15	0.06	6.07
TSGgal3			0.18	2.07	22.27	52.15	0.31	3.96	11.63	1.09	0.08	6.26
TSGgal4			0.21	2.12	22.66	50.65	0.38	3.96	12.09	1.14	0.07	6.72
TSGgal5			0.26	2.14	21.84	51.03	0.34	3.60	13.27	1.11	0.09	6.32
TSGgal6			0.18	2.12	21.71	51.16	0.38	3.65	13.14	1.08	0.08	6.51
TSGgal7			0.34	2.10	21.76	50.92	0.33	3.34	13.54	1.10	0.08	6.50
TSGgal8			0.16	2.08	22.92	50.51	0.39	3.97	11.81	1.18	0.12	6.86
TSGgal9			0.34	2.09	21.83	50.99	0.35	3.85	12.86	1.15	0.09	6.45
TSGgal10			0.21	2.17	23.41	50.36	0.47	4.02	11.74	1.18	0.08	6.35
TSG50BrE			0.20	1.70	22.42	52.55	0.30	3.38	12.39	1.10	0.08	5.88
TSG50BrF			0.19	1.81	23.08	53.37	0.27	3.83	10.53	1.15	0.06	5.71
TSG50BrI			0.25	1.89	22.93	53.35	0.27	3.88	10.65	1.13	0.06	5.59
TSGV1		Drag. 29	0.23	2.51	23.71	50.07	0.29	3.32	11.75	1.18	0.11	6.83
TSGV2			0.24	1.98	22.65	54.03	0.30	3.68	9.92	1.12	0.08	6.00
TSGbust-1			0.21	1.81	22.60	50.92	0.31	3.67	12.35	1.18	0.07	6.88
TSGbust-15		Vase ou buste?	0.13	1.66	22.29	53.53	0.26	3.79	10.51	1.18	0.05	6.60
TSGME			0.38	2.03	21.64	53.89	0.29	3.53	11.39	1.04	0.07	5.76
TSGMC			0.38	2.21	22.19	54.22	0.26	3.52	10.16	1.06	0.07	5.90
ESP05-02	Périgueux (24)	Drag. 29	0.26	1.62	22.72	55.78	0.28	3.63	8.33	1.16	0.05	6.17
ESP05-10	Brive (19)	Drag. 29	0.17	1.78	22.54	52.74	0.54	3.82	10.99	1.13	0.06	6.23
ESP05-11		Drag. 29	0.14	1.87	21.46	51.46	0.28	4.31	13.50	1.05	0.08	5.83
ESP05-16	Espalion (12)	F. lisse (Est. OFPRIMI)	0.28	1.93	22.29	50.26	0.33	3.76	12.54	1.18	0.12	7.31
ESP05-18	Barret (16)	Fgt tasse	0.24	1.59	22.84	53.49	0.30	3.54	10.41	1.18	0.05	6.37
ESP05-23	Rodez (12)	Drag. 37	0.16	1.61	21.52	52.66	1.57	3.72	9.98	1.14	0.09	7.55
ESP05-25		Drag. 24	0.23	1.83	22.12	52.29	0.42	3.89	12.19	1.09	0.06	5.88
ESP05-27		Ri.9 VEGTI	0.14	1.91	22.35	53.15	0.48	4.15	10.90	1.08	0.07	5.76
ESP05-36		Drag. 29	0.44	1.75	22.59	52.69	0.28	3.70	11.36	1.11	0.07	6.00
ESP05-46	Périgueux (24)	Drag. 29	0.19	1.89	22.62	51.42	0.32	3.96	12.57	1.09	0.08	5.88
ESP05-47		Drag. 29	0.20	1.67	22.36	54.32	0.28	3.53	10.59	1.09	0.04	5.91
ESP-05-55	Carrade (12)	Drag. 35/36	0.36	1.79	22.9	51.2	0.3	3.31	12.3	1.14	0.07	6.59
ESP-05-62		Drag.15/17	0.37	1.8	23.4	53.5	0.27	3.05	9.48	1.33	0.06	6.68
ESP-05-67		Drag.36	0.31	1.88	22.2	54.9	0.25	4.18	8.55	1.34	0.09	6.29
ESP-05-68		Drag.36	0.32	1.67	22.3	55.6	0.2	4.27	8.02	1.34	0.08	6.19
ESP-05-69		Drag.15/17	0.38	1.95	23.4	53.4	0.23	2.96	9.4	1.26	0.07	6.93
TSGBD24A	Bram (11)	Drag. 24/25b	0.44	1.75	22.27	50.90	0.27	3.56	13.60	1.12	0.07	6.01
TSGBD24B		Drag. 24/25b	0.36	1.82	22.64	51.77	0.33	3.76	12.05	1.14	0.07	6.05
TSGBD29A		Drag. 29b décor	0.40	1.85	22.38	52.94	0.32	3.66	11.26	1.10	0.08	6.01
TSGBD29B		Drag. 29b décor	0.42	1.79	22.60	52.81	0.28	3.68	11.34	1.13	0.06	5.89
TSGBD29C		Drag. 29b décor	0.33	2.01	22.42	52.77	0.23	3.48	11.04	1.14	0.08	6.50
TSGBD29D		Drag. 29b décor	0.31	1.92	22.02	52.76	0.28	3.95	11.40	1.10	0.07	6.18
TSGBD29E		Drag. 29b décor	0.41	1.79	22.50	52.88	0.33	3.68	11.35	1.10	0.07	5.89
La Graufesenque : Moyennes et Ecart-types (N=42)			0.26	1.91	22.39	52.31	0.36	3.74	11.59	1.12	0.07	6.23
			0.09	0.19	0.49	1.33	0.21	0.22	1.15	0.04	0.02	0.44

Tableau III.B.3 : Composition chimique de la pâte d'une quarantaine de fragments de sigillées attribuées à l'atelier de La Graufesenque (retrouvés dans les ateliers et sur différents sites de consommation), déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), en utilisant des protons de 3MeV (10 éléments principaux normalisés à 100).

Référents	Provenance	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
ESP05-01	Périgueux (24)	Drag. 29	0.21	1.21	21.79	58.69	0.23	4.84	7.10	1.07	0.06	4.82
ESP05-03		Drag. 37	0.33	1.20	21.49	57.70	0.23	4.98	8.27	1.02	0.06	4.72
ESP05-05	Villetoureix (24)	Drag. 29	0.22	1.07	21.49	58.02	0.21	5.12	7.74	1.10	0.05	4.98
ESP05-06	Cahors (46)	Drag. 29 marque in forma Dagom	0.19	1.31	21.96	57.04	0.22	4.95	8.01	1.05	0.15	5.11
ESP05-07	Brive (19)	Drag. 30	0.12	1.09	21.11	57.59	0.19	5.09	8.32	1.08	0.06	5.34
ESP05-08		Drag. 37	0.14	1.22	21.16	58.11	0.27	5.27	7.50	1.06	0.07	5.20
ESP05-09		Drag. 29	0.11	1.11	20.82	57.83	0.27	5.16	8.47	1.03	0.08	5.10
ESP05-13		Drag. 37 oves	0.11	1.20	21.07	56.51	0.46	5.12	9.03	1.11	0.08	5.30
ESP05-14		Drag. 29 rinceaux	0.12	1.20	21.46	57.64	0.33	4.98	8.01	1.07	0.07	5.12
ESP05-15	Espalion (12)	forme lisse	0.13	1.27	22.87	56.59	0.25	4.69	8.18	1.07	0.06	4.89
ESP05-17	Saintes (17)	Déch. 67 marque in forma ALBI	0.29	1.18	21.60	57.26	1.01	4.62	7.95	0.96	0.08	5.04
ESP05-19	Jublains (53)	Drag. 29	0.17	1.15	21.44	57.25	0.47	4.99	7.85	1.16	0.06	5.45
ESP05-20	Aurillac (15)	Drag. 30	0.13	1.33	22.03	57.42	0.35	4.88	7.92	1.07	0.06	4.80
ESP05-21	Rodez (12)	Drag. 37	0.16	1.16	24.36	58.77	0.20	4.86	4.51	1.14	0.06	4.77
ESP05-22		Drag. 29	0.13	1.19	22.52	59.41	0.20	5.08	5.34	1.10	0.08	4.93
ESP05-24			0.20	1.95	22.83	56.05	0.42	4.75	5.82	1.15	0.05	6.78
ESP05-26		Déch.67	0.15	1.18	21.60	58.03	0.23	4.92	8.08	1.03	0.06	4.71
ESP05-28		Drag. 29	0.17	1.16	21.97	57.44	0.23	4.95	8.06	1.07	0.06	4.88
ESP05-29		Drag. 37	0.17	1.19	21.89	58.94	0.22	5.04	6.63	1.07	0.06	4.78
ESP05-30			0.16	1.25	21.92	58.10	0.23	4.89	7.51	1.06	0.07	4.81
ESP05-31		Ri.8 Est. SACIRV.FE	0.12	1.15	21.69	58.50	0.20	5.12	7.24	1.05	0.08	4.84
ESP05-32	Montrozier (12)	Est. AETVSFE	0.17	1.34	21.79	58.14	0.19	4.83	7.76	1.01	0.06	4.70
ESP05-33		Est. AVETVS	0.63	1.40	21.35	57.41	0.19	4.97	8.05	1.06	0.06	4.86
ESP05-34		Ri.8 Est. AETVSFE	0.17	1.36	22.03	57.59	0.26	5.01	7.45	1.04	0.07	5.02
ESP05-35		Drag. 27 Est. MESILVF	0.16	1.29	21.82	57.86	0.25	4.81	7.91	1.02	0.05	4.82
ESP05-37	Rodez (12)	Ri.8 Est. CALVFII	0.46	1.28	21.26	57.99	0.16	4.99	7.69	1.06	0.07	5.02
ESP05-38		Ri.8 Est. PVDENTIS	0.18	1.25	21.61	57.82	0.27	5.02	7.95	1.10	0.05	4.75
ESP05-39		Dr.24 Est. XIVIA ?	0.43	1.30	21.45	57.25	0.21	5.03	8.22	1.06	0.07	4.97
ESP05-40		Ri.8 Est. AVBOTI	0.13	1.20	21.80	58.56	0.24	4.84	7.14	1.11	0.07	4.91
ESP05-41		Ri.8 Est. ATVIA/E	0.40	1.21	20.99	57.80	0.16	4.84	8.65	1.04	0.09	4.81
ESP05-42		Drag. 27 Est. CALVSFE	0.62	1.43	21.90	57.43	0.20	5.19	7.24	1.04	0.06	4.88
ESP05-43	Montignac (24)	Ri.8 Est. DVO	0.19	1.35	21.45	57.56	0.24	4.94	8.20	1.05	0.06	4.94
ESP05-44	Espalion (12)	Drag. 29	0.13	1.39	22.42	56.07	0.23	4.37	8.41	1.19	0.07	5.72
ESP05-45	Périgueux (24)		0.23	1.33	21.97	57.18	0.20	4.76	8.47	1.03	0.08	4.75
ESP05-48		Drag. 37)	0.17	1.36	21.92	58.04	0.23	4.87	7.61	1.01	0.07	4.71
ESP05-49		Déch. 67	0.19	1.11	20.44	55.90	0.38	4.92	10.8	1.07	0.07	5.08
ESP05-57	Carrade (12)	Drag. 37 marque Primus	0.30	1.43	21.66	56.95	0.21	4.91	8.24	1.09	0.08	5.13
ESP05-50	Périgueux (24)	Drag. 29	0.19	1.22	21.57	58.28	0.21	4.79	7.43	1.06	0.06	5.17
Espalion : Moyennes et Ecart-types (N=38)			0.22	1.26	21.75	57.67	0.27	4.93	7.74	1.07	0.07	5.01
			0.13	0.14	0.66	0.77	0.14	0.17	1.01	0.04	0.02	0.37

Tableau III.B.4: Composition chimique de la pâte d'une quarantaine de fragments de sigillées attribuées à l'atelier d'Espalion (retrouvés dans les ateliers et sur différents sites de consommation), déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), en utilisant des protons de 3MeV (10 éléments principaux normalisés à 100).

Provenance	Référents	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
Carrade	ESP-05-52	Drag. 37 décor	0.39	1.889	23.03	56.73	0.938	4.828	4.435	1.271	0.046	6.447
	ESP-05-53	Drag. 37 décor	0.38	2.033	23.92	57.05	0.543	4.149	3.927	1.28	0.043	6.676
	ESP-05-54	Drag. 37 décor	0.443	1.819	23.04	58.9	0.416	4.41	3.564	1.234	0.038	6.133
	ESP-05-56	Drag. 27 Est. PVD?	0.375	1.839	23.13	57.51	0.429	4.864	4.322	1.218	0.042	6.27
	ESP-05-58	Drag. 37 décor	0.402	1.779	23.08	58.55	0.431	4.326	3.601	1.274	0.039	6.514
	ESP-05-59	Drag. 37 décor	0.441	1.949	23.44	57.68	0.432	4.411	3.688	1.283	0.045	6.634
	ESP-05-60	Drag. 37 décor	0.439	1.732	22.98	58.55	0.38	4.352	3.652	1.369	0.04	6.506
	ESP-05-61	Drag. 37 décor	0.442	1.796	23.04	58.43	0.478	4.292	3.843	1.271	0.037	6.373
	ESP-05-63	Drag. 37 décor	0.507	1.682	22.6	59.26	0.443	4.339	3.573	1.245	0.038	6.308
	ESP-05-64	Ritt.8	0.359	2.09	24.16	56.96	0.389	4.114	3.632	1.398	0.034	6.861
	ESP-05-65	Drag.18	0.37	2.425	26.14	53.09	0.288	4.317	4.038	1.434	0.042	7.852
	ESP-05-66	Drag.18	0.358	1.817	23.41	57.65	0.372	4.78	4.279	1.165	0.038	6.127
Carrade : Moyennes et Ecart-types (N=12)			0.41	1.90	23.50	57.53	0.46	4.43	3.88	1.29	0.04	6.56
			0.05	0.20	0.94	1.62	0.16	0.25	0.32	0.08	0.00	0.46
Aspiran	ASP-1 (2)		0.67	3.35	15.14	61.56	0.21	2.81	9.34	0.84	0.08	5.99
	ASP-2 (2)		0.89	4.31	16.70	60.79	0.20	3.15	6.79	0.87	0.07	6.23
	ASP-4 (2)		0.77	3.56	17.15	58.80	0.24	3.23	8.23	0.73	0.04	7.25
	ASP-5 (2)		0.69	3.82	16.85	57.86	0.12	2.85	9.72	0.89	0.05	7.15
	ASP-8 (2)		0.77	3.68	15.89	59.91	0.22	3.07	9.61	0.76	0.09	6.00
	ASP-6 (2)		0.99	3.65	15.92	64.40	0.17	3.05	4.48	0.74	0.04	6.55
Aspiran : Moyennes et Ecart-types (N=6)			0.80	3.73	16.28	60.55	0.19	3.03	8.03	0.80	0.06	6.53
			0.12	0.32	0.75	2.31	0.04	0.17	2.06	0.07	0.02	0.56
Le Rozier	TSROR-02		0.20	1.91	24.10	52.72	0.21	3.25	9.73	1.23	0.05	6.60
	TSROZ-01		0.19	1.80	23.60	53.44	0.25	3.26	10.00	1.15	0.04	6.27
	TSROZ-03		0.16	1.83	23.18	53.07	0.27	3.27	10.23	1.21	0.05	6.73
Le Rozier : Moyennes et Ecart-types (N=3)			0.18	1.85	23.63	53.07	0.24	3.26	9.99	1.20	0.05	6.53
			0.02	0.06	0.46	0.36	0.03	0.01	0.25	0.04	0.01	0.24
Montans	TSMTH1		0.26	5.81	17.35	54.09	0.36	2.56	10.89	0.97	0.07	7.65
	TSMTH3		0.23	2.52	17.06	53.18	0.15	2.38	17.11	0.81	0.07	6.48
	TSMBA		0.27	3.12	17.64	52.26	0.19	2.90	15.77	0.84	0.09	6.91
	TSMBD24		0.57	2.39	17.19	54.26	0.46	2.31	15.12	0.85	0.08	6.76
	TSMBD29B		0.59	2.30	17.36	56.43	0.04	2.70	13.06	0.87	0.08	6.57
Villetoureix	ESP05-04	Drag. 24 Estampille anépigraphe	0.24	4.12	18.02	54.72	0.10	2.65	12.24	0.87	0.07	6.98
Montignac	ESP05-51	Drag. 27 Est. DO.SA	0.45	2.98	17.21	55.24	0.21	2.62	13.69	0.87	0.07	6.64
Montans : Moyennes et Ecart-types (N=7)			0.37	3.32	17.41	54.31	0.22	2.59	13.98	0.87	0.07	6.85
			0.16	1.26	0.33	1.36	0.15	0.20	2.15	0.05	0.01	0.39

Tableau III.B.5: Composition chimique de la pâte de fragments de sigillées attribuées aux ateliers de Carrade, d'Aspiran, du Rozier et de Montans, déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), en utilisant des protons de 3MeV (10 éléments principaux normalisés à 100).

Tous ces ateliers ont utilisé le même type de pâte que les fabriques italiques. Il s'agit bien d'une terre argileuse calcaire riche en fer, caractéristique de la sigillée en général. Les études précédentes (**Maurel P., 1963** et **Sciau Ph. et Vezian A., 2002**), ont permis de confirmer la compatibilité chimique des niveaux en place, assez compacts voire schisteux du Lias (marnes), et plus précisément celles des niveaux du Domérien, avec les pâtes des sigillées sud-gauloises. Ces niveaux du Lias affleurent dans les deux vallées et sur les premières pentes des Causses. Le vallon de Millau, qui se situe au confluent du Tarn et de la Dourbie, découle directement de l'érosion de ces deux rivières dans les marnes du Lias. Même si ce ne sont pas les formations les plus représentatives de la région d'Espalion, les marnes du Carixien et du Domérien affleurent également au-dessus de cette ville. Un prélèvement effectué dans les marnes du Domérien près d'Espalion, confirme la probable

utilisation de cette formation, pour la confection des corps des vases. Comme pour la matière première utilisée à la Graufesenque, sa partie argileuse est constituée d'un mélange d'illite et de kaolinite, et les principaux dégraissants sont le quartz et la calcite. Cette dernière est toutefois présente en plus faible concentration qu'à La Graufesenque (**Tilhard J.-L., 2009**).

Le sous-sol de la région albigeoise où se situe l'atelier de Montans, plus à l'ouest, présente un contexte géologique différent. Cependant, les niveaux affleurants du jurassique et en particulier du lias, sont tout aussi bien représentés : le sol est essentiellement constitué de marnes toarciennes et liasiennes dans la vallée du Cerou et de calcaires infraliasiques sur les versants du massif de la Grésigne vers l'Aveyron (**Rouire J. et Rousset C.**, **1980**).

Bien que le même type de terre argileuse ait été utilisé pour la pâte, chaque atelier présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui permettent de le différencier des autres centres. En effet, si l'on observe les moyennes et les écarts types mesurés pour chaque atelier et exposés dans le **Tableau III.B.6**, on peut constater que pour un même site, les données obtenues sont très comparables d'un échantillon à l'autre, et que les écarts types mesurés sont relativement faibles. De plus les teneurs en phosphates n'excèdent jamais 0.5 %, ce qui permet d'écarter les problèmes liés à l'altération des tessons par leur milieu d'enfouissement.

Ateliers	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Al / Si
La Graufesenque N=42	**0.26**	**1.91**	**22.39**	**52.31**	**0.36**	**3.74**	**11.59**	**1.12**	**0.07**	**6.23**	**0.43**
	0.09	0.19	0.49	1.33	0.21	0.22	1.15	0.04	0.02	0.44	0.02
Espalion N=38	**0.22**	**1.26**	**21.75**	**57.67**	**0.27**	**4.93**	**7.74**	**1.07**	**0.07**	**5.01**	**0.38**
	0.13	0.14	0.66	0.77	0.14	0.17	1.01	0.04	0.02	0.37	0.01
Carrade N=12	**0.41**	**1.90**	**23.50**	**57.53**	**0.46**	**4.43**	**3.88**	**1.29**	**0.04**	**6.56**	**0.41**
	0.05	0.20	0.94	1.62	0.16	0.25	0.32	0.08	0.00	0.46	0.03
Le Rozier N=3	**0.18**	**1.85**	**23.63**	**53.07**	**0.24**	**3.26**	**9.99**	**1.20**	**0.05**	**6.53**	**0.45**
	0.02	0.05	0.37	0.30	0.02	0.01	0.20	0.03	0.00	0.20	0.01
Aspiran N=6	**0.80**	**3.73**	**16.28**	**60.55**	**0.19**	**3.03**	**8.03**	**0.80**	**0.06**	**6.53**	**0.27**
	0.11	0.29	0.69	2.11	0.04	0.15	1.88	0.06	0.02	0.51	0.02
Montans N=7	**0.37**	**3.32**	**17.41**	**54.31**	**0.22**	**2.59**	**13.98**	**0.87**	**0.07**	**6.85**	**0.32**
	0.15	1.17	0.30	1.26	0.14	0.18	1.99	0.05	0.01	0.36	0.01
Italiques N=29	**0.88**	**3.01**	**17.99**	**56.29**	**0.29**	**2.55**	**10.21**	**0.91**	**0.16**	**7.72**	**0.32**
	0.15	0.30	0.64	1.39	0.35	0.33	1.69	0.04	0.02	0.50	0.01

Tableau III.B.6 : Composition chimique moyenne et écart type , de la pâte des productions des différents ateliers de sigillées sud-gaulois, ainsi que des productions italiques (donnée à titre comparatif), déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), en utilisant des protons de 3MeV (10 éléments principaux normalisés à 100). Le nombre d'échantillons est donné dans la première colonne.

Même si certains éléments présentent une dispersion plus importante selon l'atelier considéré, il est assez aisé en général de différencier les productions italiques des sud-gauloises : les quatre ateliers de La Graufesenque, d'Espalion, de Carrade et du Rozier se caractérisent en effet par des teneurs plus importantes en aluminium, potassium et en titane (**Figures III.B.3** et **III.B.5**), mais plus faibles en silicium, fer, magnésium et sodium (**Figures III.B.4** et **III.B.5**). En revanche les 6 échantillons de l'atelier de Montans ainsi que les 6 d'Aspiran, présentent des caractéristiques proches des sigillées italiques. Leur pâte est en effet plus riche en magnésium (plus de 3% en MgO, alors que les autres en contiennent moins de 2 %), mais moins riche en aluminium, en potassium et en titane que les quatre autres (**Figures III.B.3**, **III.B.4** et **III.B.5**). Il est donc plus difficile de différencier les produits de ces deux

ateliers des premières productions toscanes. Toutefois les pâtes des sigillées de Montans peuvent être distinguées des italiques et de celles d'Aspiran par leur plus forte teneur en calcium et par une quantité de sodium deux fois plus faible (**Figures III.B.4** et **III.B.5**). Les fragments d'Aspiran se différencient légèrement des deux autres productions par un rapport Al/Si et des teneurs en calcium plus faibles, mais également une quantité de magnésium plus importante que la plupart des échantillons italiens et montanais (**Figures III.B.3** et **III.B.4**).

Malgré quelques zones de recouvrement entre les trois ateliers sud-gaulois (La Graufesenque, Espalion et Carrade), la plupart des tessons attribués à Espalion, comme ceux de Carrade se distinguent nettement du groupe de la Graufesenque et définissent respectivement des ensembles bien distincts (**Figures III.B.3**, **III.B.4** et **III.B.5**). Les valeurs moyennes obtenues pour ces ateliers comme les différences permettant de les séparer (**Tableau III.B.6**), sont en accord avec les résultats obtenus par M. Picon. La pâte des sigillées d'Espalion se distingue de celle utilisée à La Graufesenque, par des teneurs plus importantes en silicium et en potassium (**Figure III.B.3**) compensées par un taux en calcium (**Figure III.B.4**) beaucoup plus faible ainsi qu'une légère diminution en fer et en aluminium.

Les productions de Carrade se différencient des deux autres et en particulier de La Graufesenque, par des teneurs en calcium très faibles (environ 4%) et des proportions plus fortes en sodium et titane (**Figures III.B.3** et **III.B.4**). Malgré tout, cet atelier se rapproche fortement de celui d'Espalion, comme le montre l'*Analyse en Composantes Principales* de type Pearson (n) réalisée à partir de la composition chimique de la pâte des fragments de sigillées des différents ateliers sud-gaulois et italiques (**Figure III.B.6**). En effet, la projection suivant les axes F1/F2 qui représentent 77.72 % de la variance totale, ne permet pas de distinguer les productions de Carrade de celles d'Espalion. La pâte utilisée par ces deux ateliers présente donc plus de caractéristiques chimiques communes, qu'il n'en existe entre les pâtes de tous les autres ateliers.

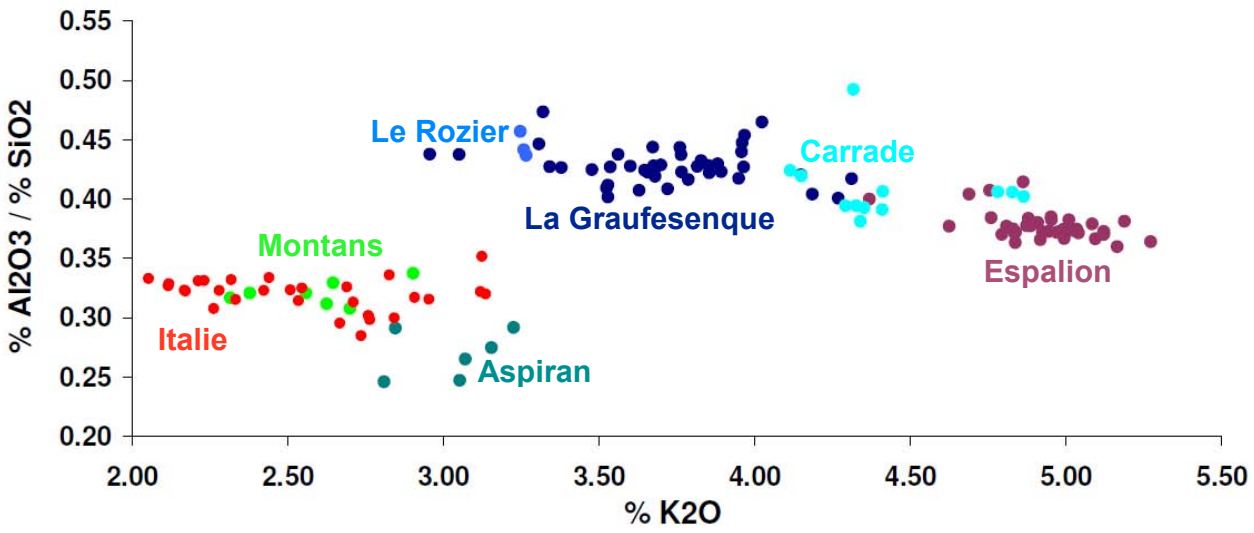


Figure III.B.3 : Diagramme de répartition des productions de sigillées des différents ateliers sud-gaulois ainsi que des productions italiques (donnée à titre comparatif), en fonction des teneurs en potassium et du rapport aluminium sur silicium de leur pâte, déterminées par PIXE (émission X induite par des particules chargées).

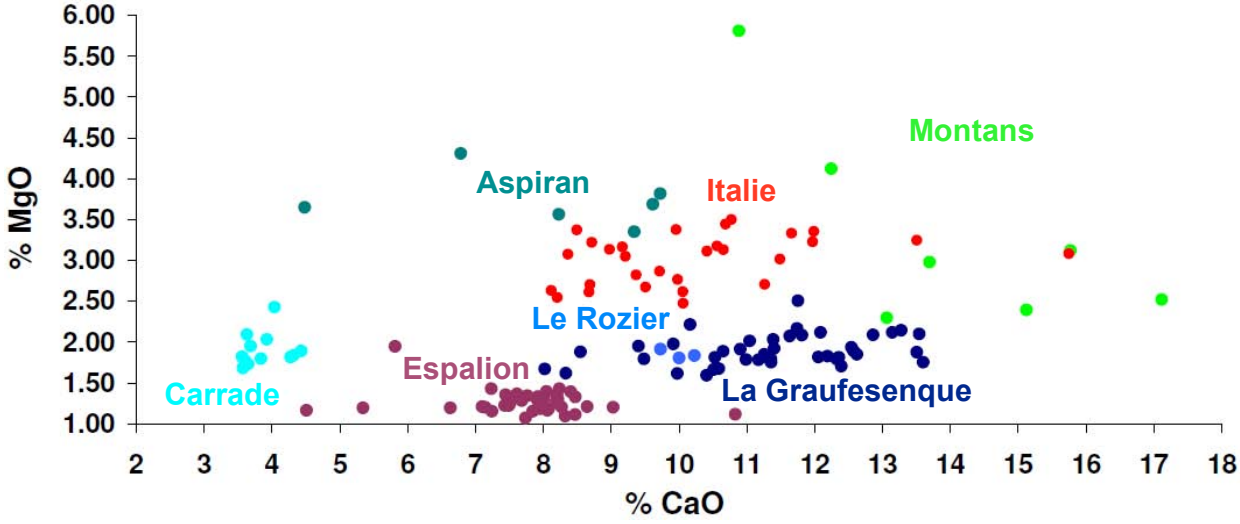


Figure III.B.4 : Diagramme de répartition des productions de sigillées des différents ateliers sud-gaulois ainsi que des productions italiques (donnée à titre comparatif), en fonction des teneurs en magnésium et en calcium de leur pâte, déterminées par PIXE (émission X induite par des particules chargées).

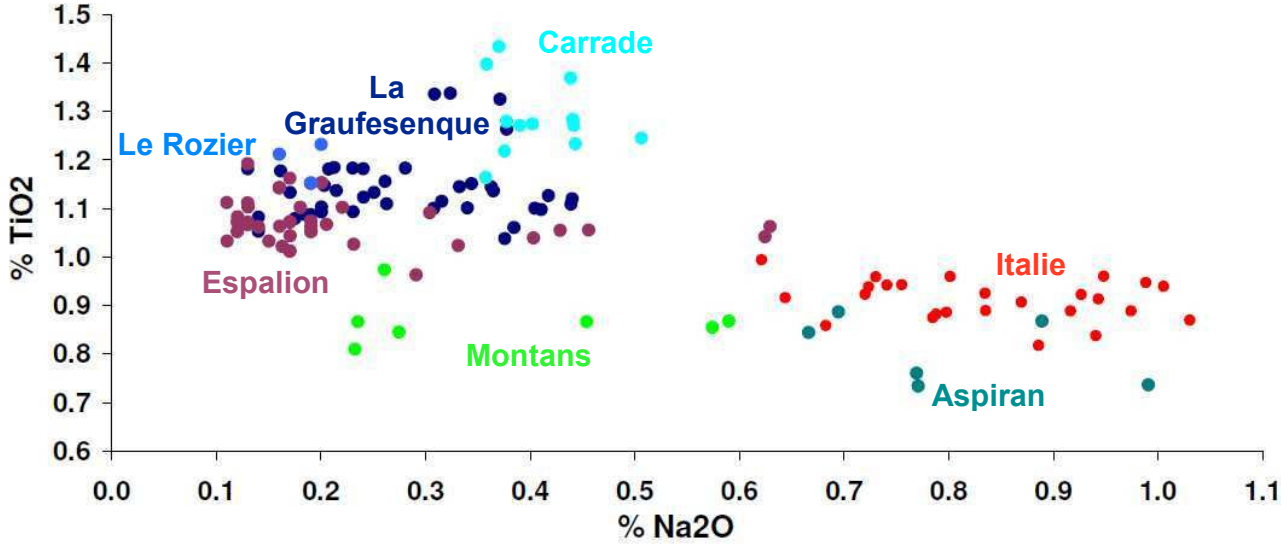


Figure III.B.5 : Diagramme de répartition des productions de sigillées des différents ateliers sud-gaulois ainsi que des productions italiques (donnée à titre comparatif), en fonction des teneurs en titane et en sodium de leur pâte, déterminées par PIXE (émission X induite par des particules chargées).

Quels que soient les éléments considérés, les trois échantillons provenant de l'atelier du Rozier forment un petit corpus, toujours situé au sein du groupe des productions de La Graufesenque, pour lequel il ne semble constituer qu'un sous-ensemble (**Figures III.B.3**, **III.B.4**, **III.B.5** et **III.B.6**). Ce corpus est cependant beaucoup trop restreint pour évaluer objectivement la dispersion des produits du Rozier au sein de l'énorme production de La Graufesenque. Une analyse en composante principale (ACP) de type Pearson (n), a cependant été réalisée à partir des différents échantillons attribués à La Graufesenque, classés selon leur origine, en rajoutant les trois échantillons du Rozier (**Figure III.B.7**).

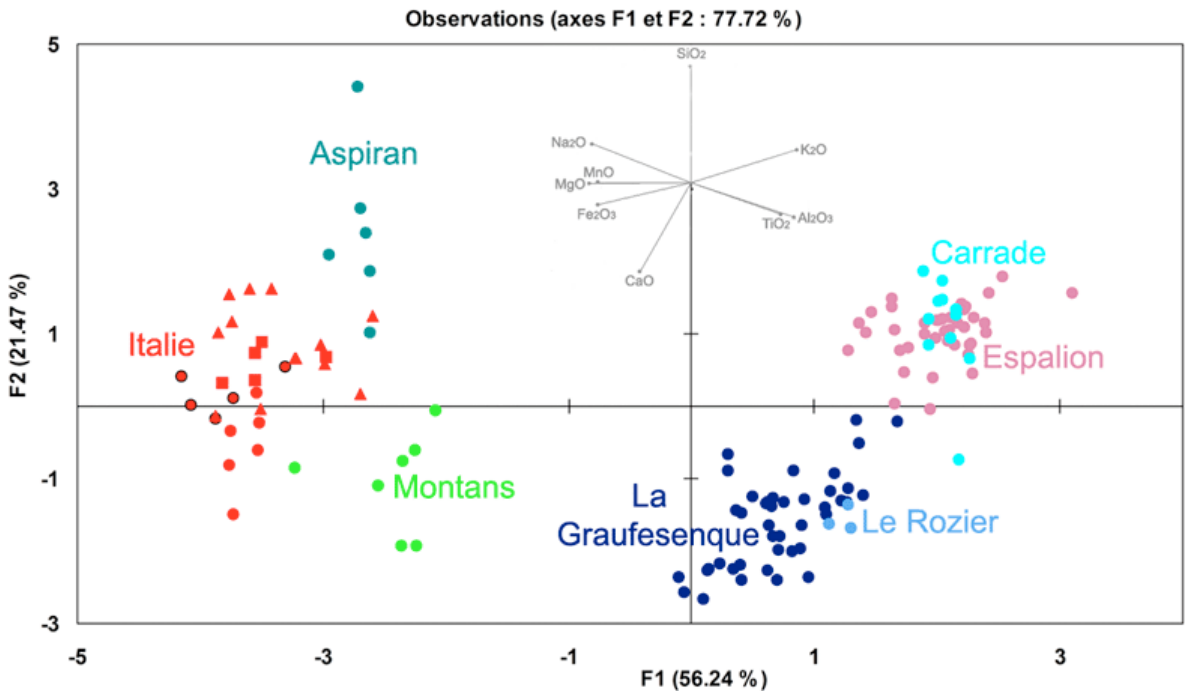


Figure III.B.6 : Analyse en composantes principales réalisée à partir de la composition chimique de la pâte des fragments de sigillées des différents ateliers sud-gaulois et italiques (Les productions d'Arezzo sont représentées par des ronds, entourés d'un cercle noir pour celles de Perrenius, les fragments retrouvées à Bram sont représentées par des triangles et ceux retrouvées à La Graufesenque par des carrés. Seuls les neuf principaux éléments chimiques (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn et Fe), sont pris en compte et la projection suivant les axes F1/F2 représentent 77.72 % de la variance totale.

La projection suivant les axes F1/F2 qui représentent 55.67 % de la variance totale, met en évidence la présence de 3 sous-ensembles plus ou mois bien séparés les uns des autres : le premier (au centre du diagramme), comprend la majorité des échantillons, dont ceux provenant des sites consommateurs de Bram, de Rodez, ainsi que les « brillants » et « marbrés » retrouvés à La Graufesenque. Le deuxième (à droite du diagramme), regroupe en particulier huit des dix fragments provenant du grand dépotoir de Gallicanus, attribués au début du règne de Néron (**Vernhet A., 1979**). En effet, ces fragments se différencient légèrement du reste de la production par des teneurs plus importantes en magnésium, et dans une moindre mesure en calcium et manganèse, ce qui se traduit par une diminution des teneurs en silicium (**Tableau III.B.3**). Le troisième ensemble (à gauche du diagramme), se caractérise en revanche par des teneurs en calcium et dans une moindre mesure en magnésium légèrement plus faibles que la plupart des fragments attribués à La Graufesenque. Ce groupe est constitué des trois échantillons de l'atelier du Rozier, ainsi que quatre des fragments trouvés sur le site de Carrade/Cajarc. Les pâtes du Rozier ont effectivement des teneurs en calcium légèrement plus faibles que la pâte de la majorité des sigillées de La Graufesenque, mais également des teneurs en aluminium plus importantes (**Tableau III.B.6**).

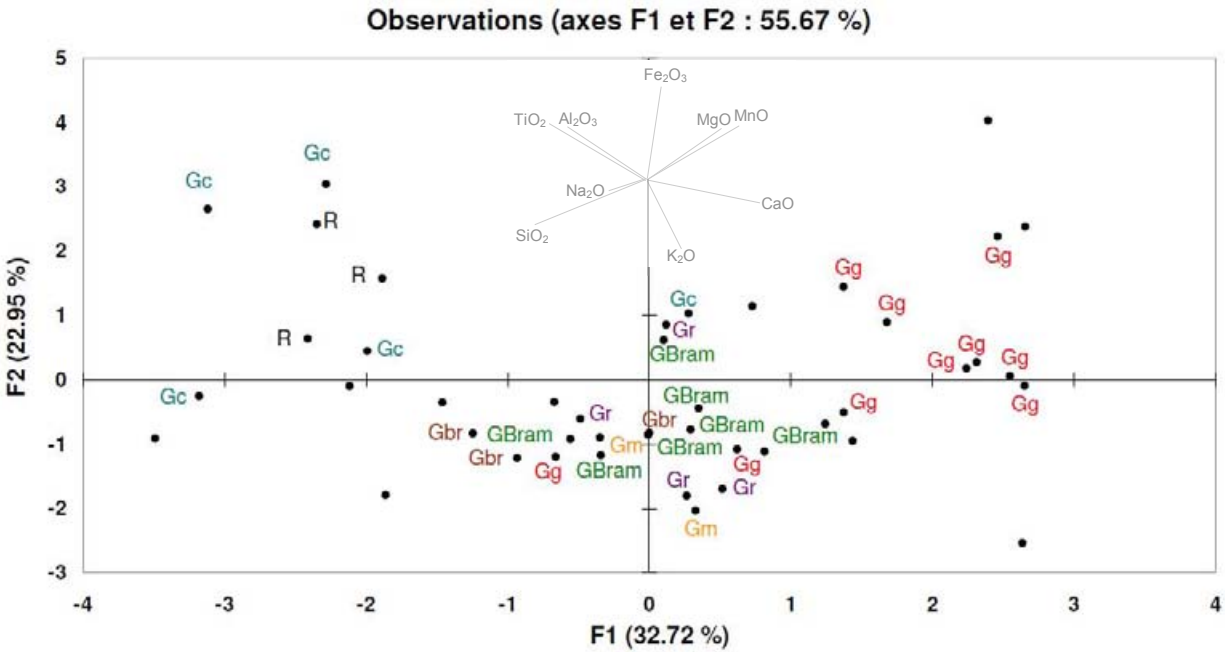


Figure III.B.7 : Analyse en composantes principales (ACP) de type Pearson (n), réalisée à partir de la composition chimique de la pâte des différents échantillons attribués à La Graufesenque, classés selon leur provenance (GBram : Bram, Gr : Rodez, Gc : Carrade, et dans les ateliers Gg : dépotoir de Gallicanus, Gbr : engobe très brillant et Gm : sigillées marbrées), en rajoutant les trois échantillons du Rozier. Seuls les neuf principaux éléments chimiques (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn et Fe), sont pris en compte et la projection suivant les axes F1/F2 représentent 55.67 % de la variance totale.

III.B.2) Composition Minérale :

Si la composition chimique n'est que faiblement affectée par le traitement thermique, la composition minérale de la pâte va en dépendre fortement (**Maggetti M., 1982**). Un grand nombre d'études a donc été réalisé depuis les premiers travaux d'**A. Blanc** en **1963**, dans le but de déterminer les températures et atmosphères de cuisson, en particulier pour les productions de La Graufesenque (**Sciau Ph. et Vezian A., 2002**) dont les températures atteintes ont ainsi pu être évaluées entre 1020°C et 1080°C. Les ateliers de La Graufesenque et de Montans, ont par la suite fait l'objet d'une étude minéralogique plus poussée sur un panel d'échantillons plus large (**Sciau Ph. *et al.*, 2005**). Plus récemment les travaux sur les productions de l'atelier d'Espalion nous ont permis de compléter ces données (**Tilhard J.-L., 2009**). Depuis, l'engobe de tessons de sigillées provenant des ateliers d'Arezzo, d'Aspiran et du Rozier, a pu être localement enlevé afin de permettre l'enregistrement du diagramme DRX de la pâte. Pour chaque atelier, le ou les diagrammes les plus représentatifs sont présentés dans les **Figures III.B.8** et **III.B.9**.

Quel que soit l'atelier considéré, on retrouve les mêmes phases cristallines à savoir le quartz, l'hématite, un plagioclase proche de l'anorthite et un pyroxène proche du diopside. Cependant, comme cela avait déjà été constaté entre les productions de La Graufesenque et de Montans (**Sciau Ph. *et al.*, 2005**), ces phases ne sont pas forcément présentes dans les mêmes proportions d'un atelier à l'autre, ce qui permet de pouvoir les différencier. Plus les productions sont différentiables chimiquement et plus ces variations minéralogiques sont importantes. Lors des études sur les trois ateliers sud-gaulois (**Sciau Ph. *et al.*, 2005** et **Tilhard J.-L., 2009**), un affinement de type Rietveld a été réalisé sur les diagrammes de diffraction les plus différents (les résultats ont été reportés dans le **Tableau III.B.7**). Cette méthode permet d'obtenir une analyse quantitative des différentes phases présentes, mais

uniquement si leur structure cristalline est bien connue. Aussi pour cela, les structures du plagioclase et du pyroxène ont été approximées à celles, respectivement de l'anorthite et du diopside ($CaMgSi_2O_6$). Ces résultats (**Sciau Ph. *et al.*, 2005**) ont permis de confirmer la grande homogénéité minérale des pâtes de La Graufesenque (**Tableau III.B.7**) : d'après ces auteurs, les plus grandes variations concernent le pyroxène et dans une moindre mesure l'hématite. La proportion de plagioclase qui dépend fortement de la température de cuisson, est tout à fait semblable d'un échantillon à l'autre, ce qui confirme la grande homogénéité des températures de cuisson.

Pour Espalion (**Tilhard J.-L., 2009**), le traitement quantitatif par la méthode Rietveld conduit à des proportions (**Tableau III.B.7**) tout à fait semblables à celles des pâtes de La Graufesenque. La grande similarité des diagrammes de diffraction et notamment des profils de raies de l'anorthite (**Figure III.B.8**), permet de conclure que les quelques sigillées espalionnaises analysées ont été cuites dans les mêmes conditions et dans la même gamme de température que les sigillées de La Graufesenque, c'est-à-dire entre 1040 et 1080°C (**Sciau Ph. et Vezian A. 2002**). La proportion de pyroxène est un peu moins élevée dans les pâtes d'Espalion, en accord avec la plus faible teneur de ces pâtes en calcium, et dans une moindre mesure, en magnésium et en fer (**Tableau III.B.6**). Elles contiennent en revanche plus de silicium et une proportion de quartz un peu plus importante (**Tableau III.B.7**). Les diagrammes de diffraction réalisés sur les trois tessons du Rozier précédemment analysés par PIXE, présentent également de grandes similitudes avec ceux des sigillées de La Graufesenque et d'Espalion (**Figure III.B.8**). Le signal de l'anorthite prédomine toujours sur celui du quartz et sa réflexion principale est la plus intense du diagramme. La similitude des profils de raies de l'anorthite témoigne également de conditions et d'une gamme de températures analogues aux sigillées de La Graufesenque et d'Espalion. On peut cependant constater une plus forte intensité des réflexions principales de l'hématite et une diminution du signal du pyroxène en accord avec les plus faibles teneurs en calcium qui caractérisent les productions du Rozier.

Provenance	Plagioclase	Quartz	Hématite	Pyroxène
La Graufesenque (10)	**75.4**	**10.1**	**7.4**	**6.9**
	2.7	1.9	1.7	3.6
Montans (6)	**47.2**	**16.3**	**3.8**	**32.3**
	8.3	5.6	2.4	7.4
Espalion (2)	**76.0**	**14.0**	**7.5**	**2.5**
	0.0	0.0	0.5	0.5

Tableau III.B.7 : Moyennes et écarts types de la contribution en pourcentage des différentes phases au diagramme de diffraction des rayons X de la pâte de 10 échantillons attribués à La Graufesenque (**TSGFRD17A**, **TSGFRD24B**, **TSG35A**, **TSG50AA**, **TSG50GL1**, **TSG60C**, **TSG70H9A**, **TSG100A**, **TSG125A** et **TSG125C)**, 6 à Montans (**TSMTH1**, **TSMTH3**, **TSMIB**, **TSMIF**, **TSMIG**, **TSMIH** et **TSMIH**), (**Sciau Ph. *et al.*, 2005**) et 2 à titre comparatif provenant d'Espalion (**ESP-05-03** et **ESP-05-15**) (**Tilhard J.-L., 2009**).

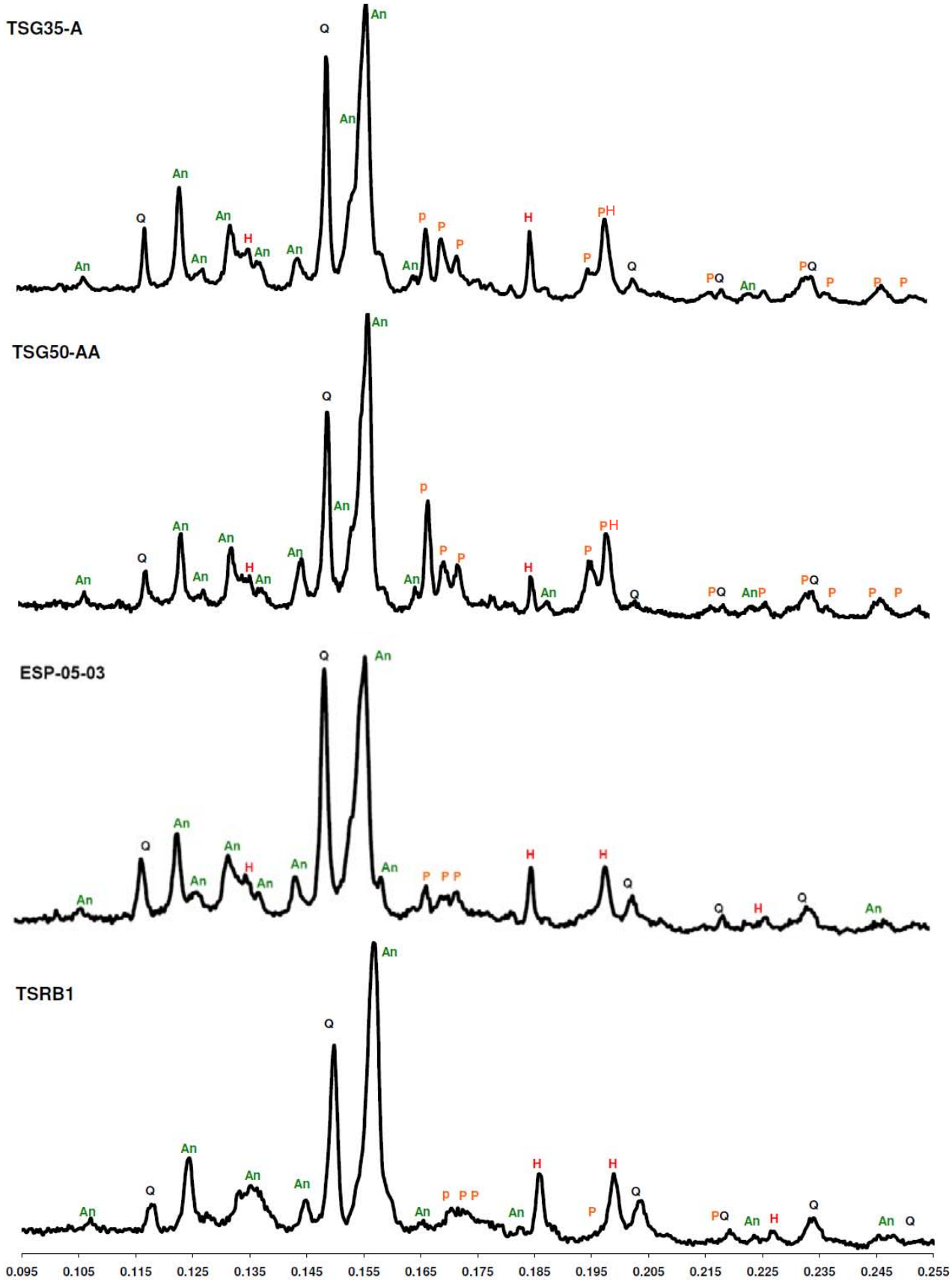


Figure III.B.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour la pâte des échantillons de La Graufesenque (**TSG35A** et **TSG50AA**), d'Espalion (**ESP-05-03**) et du Rozier (**TSRB1**), (Q : quartz, H : hématite, P : pyroxène, Pl : plagioclase).

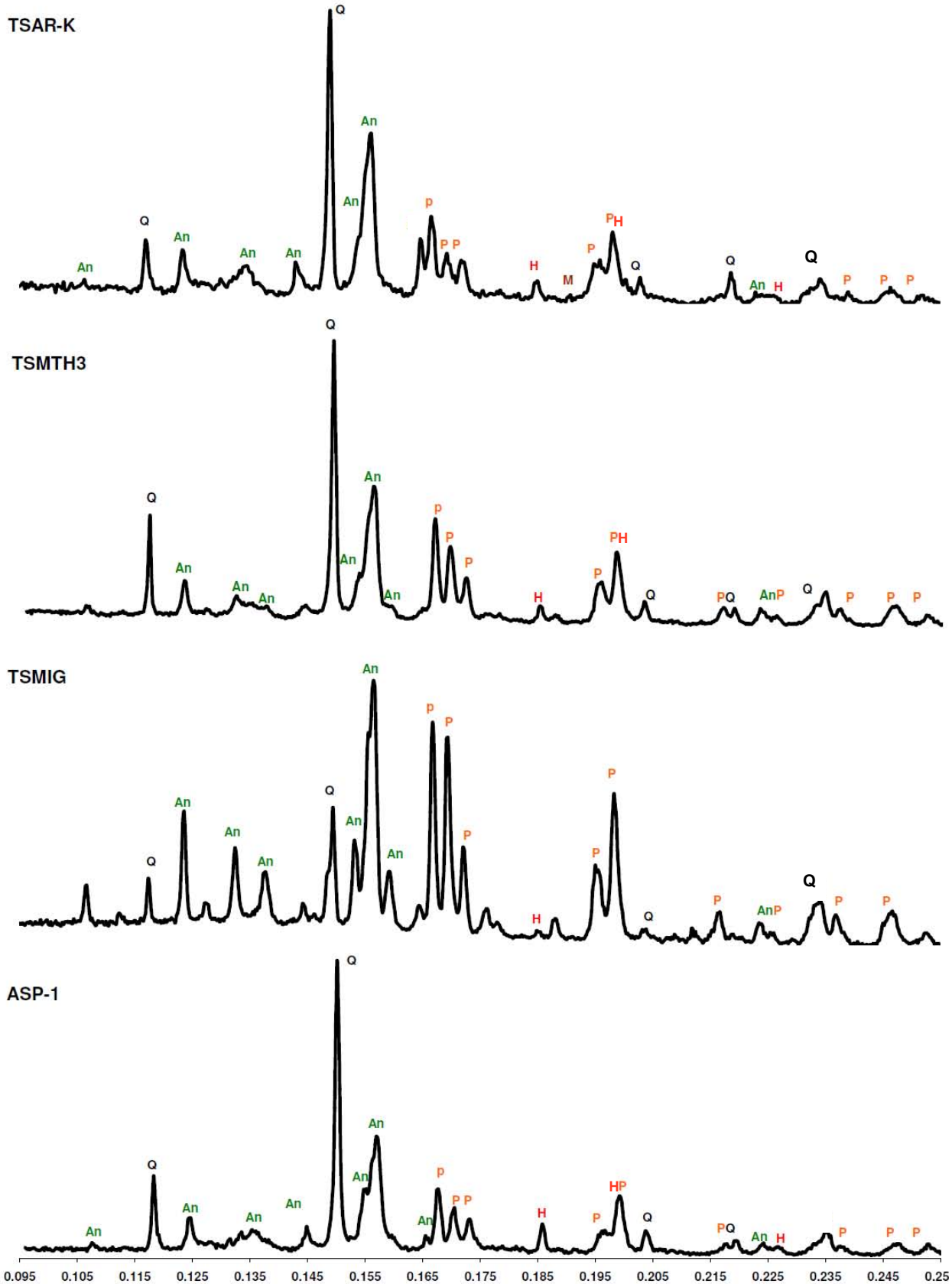


Figure III.B.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα), réalisés au CEMES pour la pâte des échantillons d'Arezzo (**TSARK**), de Montans (**TSMTH3** et **TSMIG**), et d'Aspiran (**ASP-1**), (Q : quartz, H : hématite, P : pyroxène, Pl : plagioclase).

La composition minérale des pâtes des sigillées de Montans est plus hétérogène que celle des autres ateliers (**Tableau III.B.7**). Les diagrammes de diffraction présentent effectivement plus de variations d'un échantillon à l'autre (**Figure III.B.9**) et ces modifications concernent toutes les phases y compris le feldspath plagioclase qui peut arborer un profil de raies assez variable. Par analogie aux travaux de **M. Maggetti** (**1982**), qui montrent l'évolution du signal de l'anorthite dans les pâtes calcaires en fonction de la température, on peut évaluer les températures de cuisson des sigillées de Montans entre 1000 et 1100°C. (**Maggetti M., 1982**). Dans quelques échantillons de Montans, comme **TSMIG** (**Figure III.B.9**), les réflexions du feldspath sont en effet plus minces et correspondent à une phase bien cristallisée. D'après **Sciau Ph.** ***et al.*** (**2005**), ce degré de cristallisation a été atteint à La Graufesenque, uniquement dans les échantillons « surcuits », ce qui implique que les sigillées de Montans pouvaient être cuites à des températures plus élevées. Malgré cette hétérogénéité, la proportion de pyroxène est toujours beaucoup plus élevée dans les pâtes de Montans que dans celles de La Graufesenque, d'Espalion et du Rozier. Cette présence plus importante de pyroxène provient de la composition chimique globale de la pâte, et notamment du rapport Ca/Al. Ce rapport, plus élevé à La Graufesenque, entraîne la formation massive d'anorthite qui nécessite une quantité non négligeable d'aluminium (environ 35% en Al_2O_3). En revanche, à Montans, le déficit en aluminium va favoriser la formation du pyroxène qui contient beaucoup de calcium, mais pas d'aluminium.

Les diagrammes réalisés sur les pâtes des échantillons d'Aspiran et d'Arezzo présentent des caractéristiques très similaires à celles de Montans. Leur pâte contient une plus forte proportion de pyroxène sans doute liée à leur forte teneur en magnésium : pour ces trois productions, l'écart d'intensité entre le signal de l'anorthite et celui du pyroxène est plus faible. Pour les pâtes des sigillées italiques d'Arezzo et de celles d'Aspiran, le signal du quartz domine toujours le diagramme. Cela ne signifie pas qu'en proportion elle soit prépondérante, cependant les rapports Quartz / Plagioclase et Pyroxène / Plagioclase sont indéniablement plus élevés pour ces trois types de pâtes plus riches en magnésium (**Figure III.B.9**). Notons que pour les pâtes des sigillées italiques, le profil des raies de l'anorthite suggère une plus faible cristallinité que celle contenue dans les pâtes de La Graufesenque, ce qui sous entend une température de cuisson plus basse.

III.C) Observation en coupe de l'ensemble pâte-engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage :

Les couvertes des sigillées sont suffisamment épaisses pour que l'ensemble pâte-engobe puisse être observé dans un premier temps par microscopie optique. Cette technique d'observation, facile à mettre en œuvre, permet d'évaluer très rapidement l'épaisseur de l'engobe, la distribution et taille des grains en particulier de quartz, mais aussi l'état de vitrification de la pâte (**Figures III.C.1** et **III.C.3**). La microscopie électronique à balayage (MEB) en mode BEC (électrons rétrodiffusés), apporte des informations similaires à la microscopie optique, mais elle donne en plus accès au contraste chimique (**Figures III.C.2** à **III.C.6**) et permet également d'identifier les différents cristaux observés, par leur composition élémentaire. Les différentes images ont été réalisées sur des coupes transverses préalablement polies mécaniquement, et ont donc nécessité une préparation particulière des échantillons (cf. § **I.D.1.a**). Qu'ils soient italiques ou sud-gaulois, l'épaisseur de l'engobe varie pour la grande majorité entre 20 et 30 µm en moyenne, certains pouvant toutefois s'étaler de 10 à 50 µm (**Figures III.C.1** à **III.C.5**).

III.C.1) Sigillées Italiques :

Tous les échantillons italiques observés, qu'ils proviennent des ateliers d'Arezzo ou des sites de consommation de La Graufesenque ou de Bram, présentent des caractéristiques similaires. A cette échelle, la texture de leur engobe est très fine et relativement homogène : aucun des cristaux visibles, de quartz qui apparaissent en blanc en microscopie optique (**Figure III.C.1**) ou d'hématite, ne dépasse le micron.

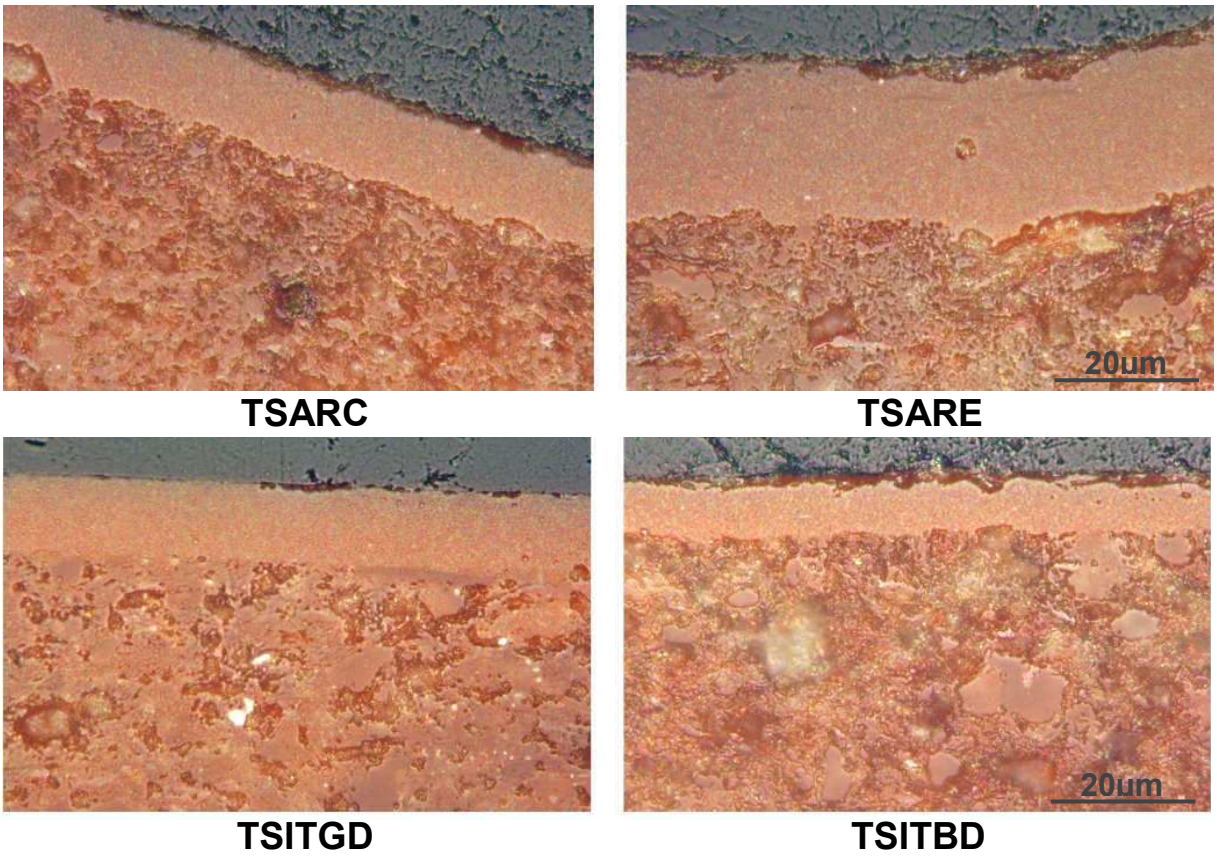


Figure III.C.1 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées italiques provenant des ateliers d'Arezzo (**TSAR.**) et des sites de consommation de La Graufesenque (**TSITGD**) et de Bram (**TSITBD**) observées par microscopie optique (x400).

En microscopie électronique à balayage en mode composition (électrons rétrodiffusés), les zones contenant des éléments lourds comme les cristaux d'hématite (Fe_2O_3), apparaissent sous la forme de points blancs, tandis que les grains foncés (quartz) sont caractéristiques d'éléments plus légers comme le silicium (**Figure III.C.2**). L'engobe est très bien vitrifié mais peu adhérent à la pâte en raison de la faible vitrification de cette dernière. En effet, l'observation du contraste chimique de la pâte (**Figure III.C.2**) met bien en évidence une structuration argileuse encore assez marquée, signe d'une température de cuisson inférieure ou égale à 1000°C, cohérente avec le profil des raies de l'anorthite en DRX. Elle présente une texture assez hétérogène avec quelques grains de plus de 20 microns, et la répartition argile/dégraissant est parfaitement visible : les contours des cristaux de quartz et de feldspaths (en gris), des pyroxènes qui se présentent systématiquement sous forme aciculaire (en gris clair) ou d'hématites et de rutiles (en blanc), sont bien délimités et la matrice argileuse n'adhère que partiellement à ces derniers. L'engobe grésé et la pâte non vitrifiée présentent des différences de coefficient de dilatation, qui sont à l'origine de contraintes mécaniques : ces contraintes, en se relaxant au niveau de l'interface, peuvent entraîner un

décollement de l'engobe, comme cela a pu être constaté sur une majorité de tessons italiques dont l'échantillon **TSITGG** (**Figure III.C.2**).

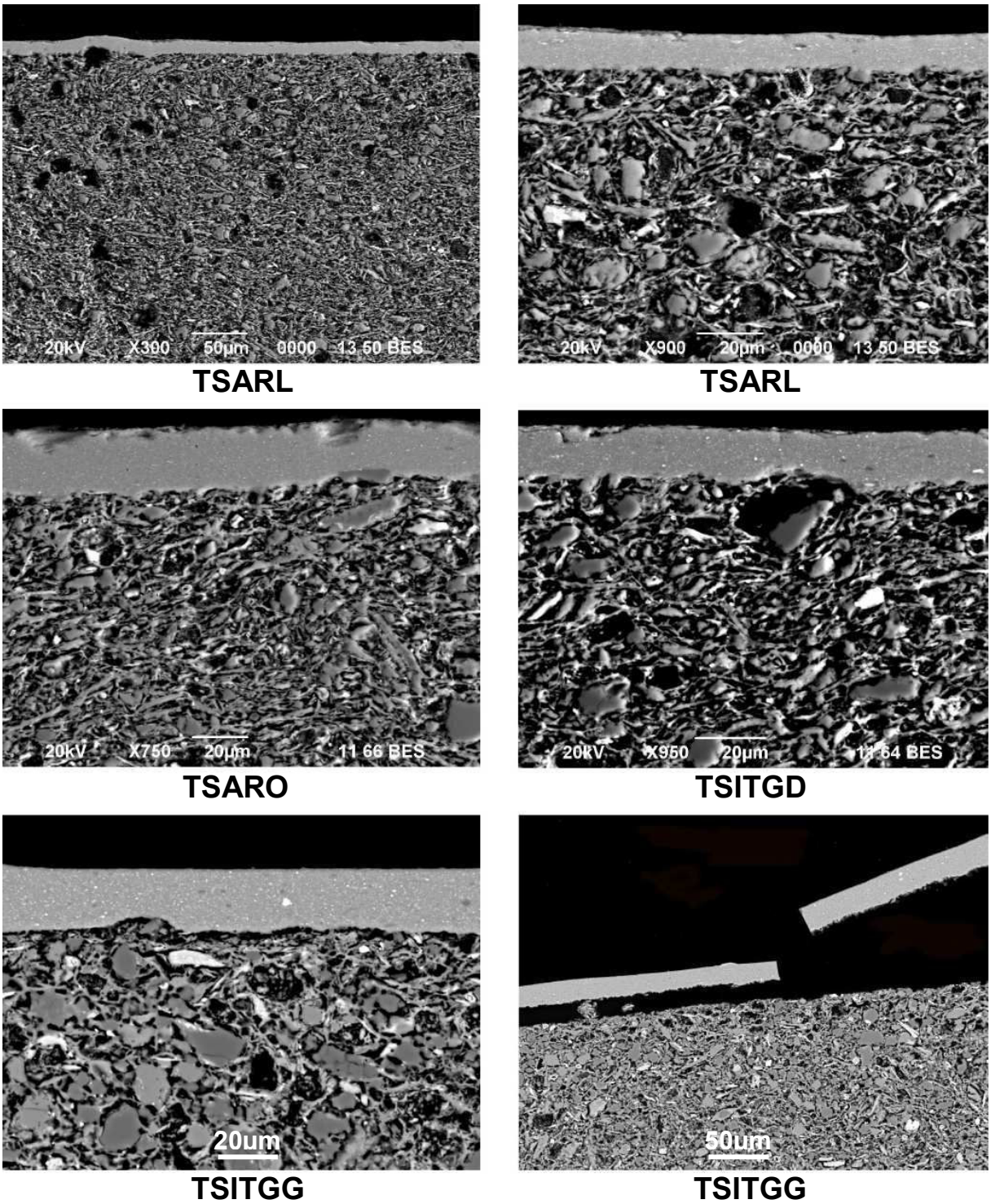


Figure III.C.2 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées italiques provenant des ateliers d'Arezzo (**TSAR.**) ou retrouvés à La Graufesenque (**TSITG.**), observées par MEB en mode BES (électrons rétrodiffusés).

III.C.2) Sigillées sud-gauloises :

Quelle que soit leur provenance (Graufesenque, Glanum, Bram), ou leur période de fabrication, aucune différence significative n'a été relevée sur les différents échantillons attribués à l'atelier de La Graufesenque et observés en coupe. Ceci est en accord avec les constations faites lors d'une première étude sur les engobes des sigillées de La Graufesenque (**Sciau Ph. *et al.,* 2007**). Les sigillées d'Espalion en particulier (**Tilhard J.-L., 2009**), mais également celles d'Aspiran et de Montans, arborent des caractéristiques similaires à celles de La Graufesenque : ainsi les engobes sud-gaulois se différencient des italiques par un engobe moins homogène et moins fin : bien que la majorité des grains ne mesurent que quelques microns, certains d'entre eux approchant la dizaine de microns, voire parfois plus sont bien visibles (**Figures III.C.3**, **III.C.4** et **III.C.5**).

L'adhérence de l'engobe sur la pâte est forte comme le montre l'observation de l'interface pâte/engobe, ce qui constitue un critère de solidité et de qualité. Les sigillées sud-gauloises se démarquent sur ce point des sigillées italiennes que nous avons été amenés à examiner. La pâte présente en effet une structure cellulaire caractéristique des argiles calcaires cuites au-dessus de 1000°C. Elle est due au départ de CO_2 survenant lors de la décomposition de la calcite, et à la vitrification partielle de la pâte (**Maniatis Y. *et al.*, 1981**). Ces zones de forme globulaire paraissent effectivement associées à des concentrations plus importantes en calcium, et totalement dépourvues de potassium. Certaines régions plus ou moins vitrifiées, sont en revanche fortement concentrées en potassium, silicium et aluminium.

Pour ces productions sud-gauloises, étant donné la vitrification partielle de la pâte, la relaxation des contraintes s'exerce différemment entre l'engobe et cette dernière, et engendre l'apparition de microfissures perpendiculaires au plan de l'interface. Ces microfissures, qu'un très léger polissage de la surface permet de mettre en évidence (**Figure III.C.6**), sont présentes dans tous les échantillons que nous avons observés, y compris ceux de très bonne qualité. Ce phénomène est général à toutes les sigillées dont la pâte est partiellement vitrifiée.

Les observations de texture par microscopie optique et MEB ne permettent donc pas de différencier les productions sud-gauloises entre elles, mais témoignent au contraire de l'utilisation de procédés d'élaboration similaires. Ces caractéristiques, qui leur sont propres, les différencient en revanche des sigillées italiques. Tandis que les productions de ces dernières se singularisent par un engobe peu adhérent qui se décolle facilement, les productions sud-gauloises plus résistantes présentent toutefois des microfissures en surface pouvant parfois en altérer l'aspect.

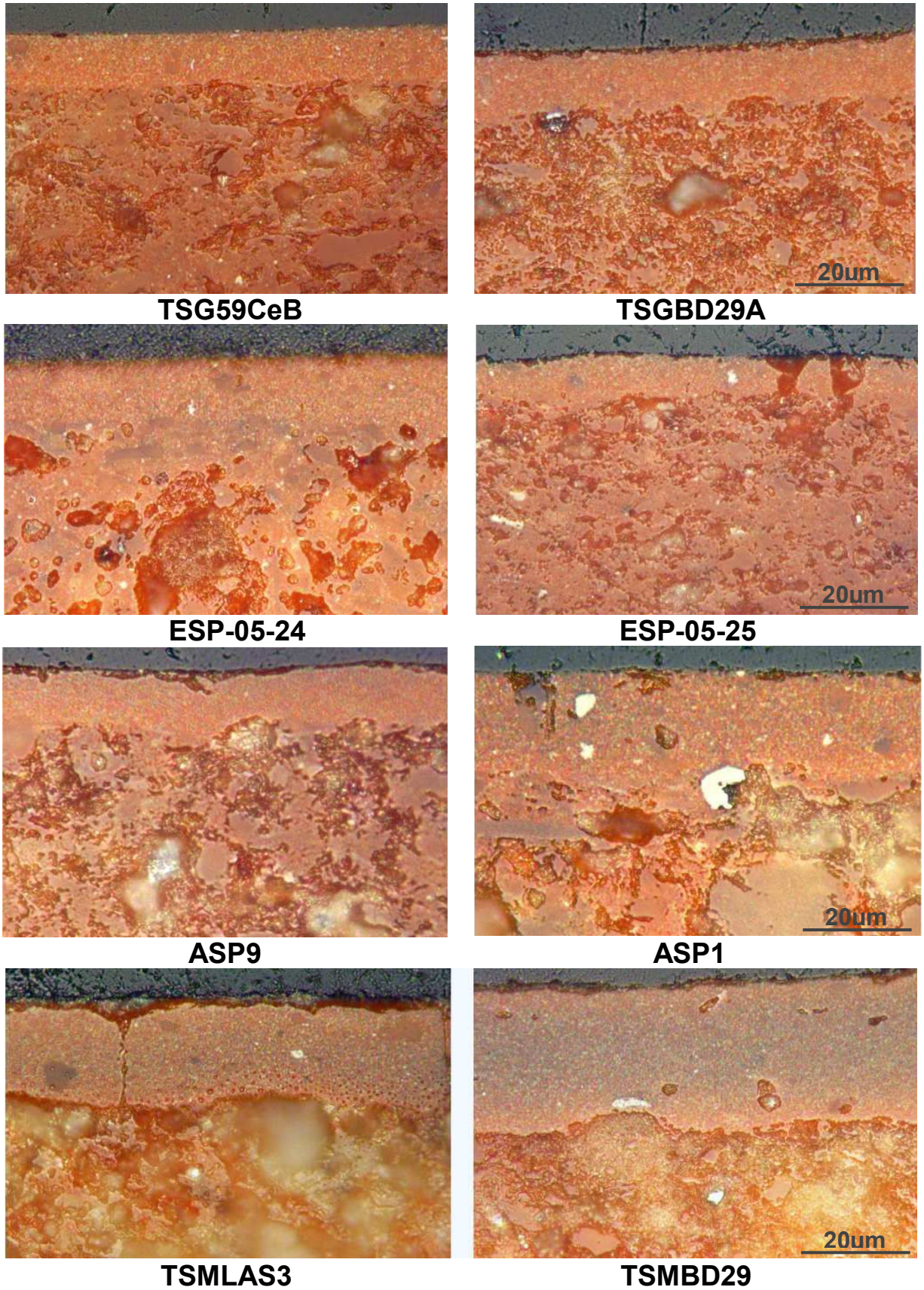


Figure III.C.3 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées sud-gauloises provenant des ateliers de La Graufesenque (**TSG..**), d'Espalion (**ESP-05-..**), d'Aspiran (**ASP..**) et de Montans (**TSGM…**), observées par microscopie optique (x400).

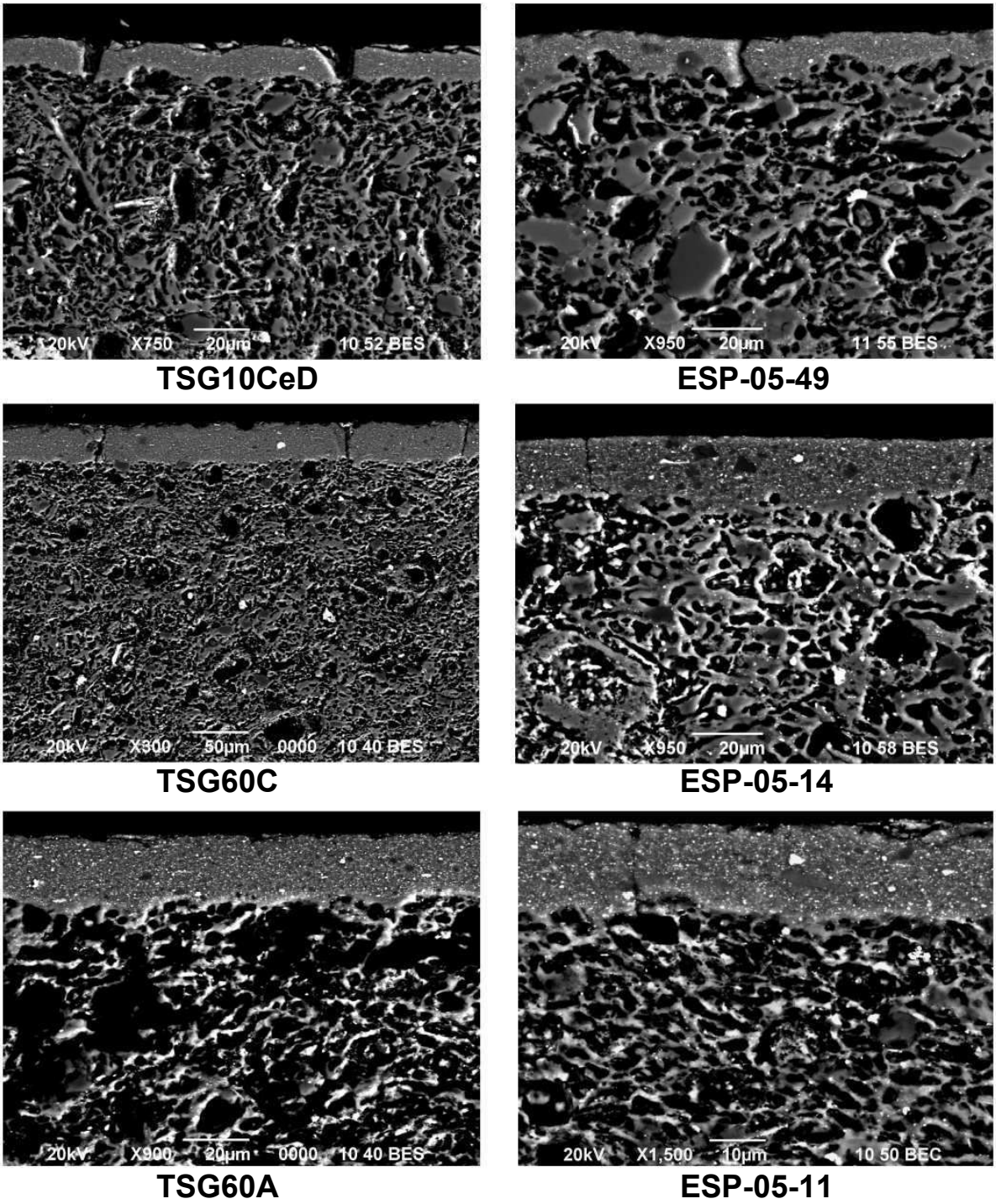


Figure III.C.4 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées attribuées aux ateliers de La Graufesenque (**TSG..**) et d'Espalion (**ESP-05…**), observées par MEB en mode BES (électrons rétrodiffusés).

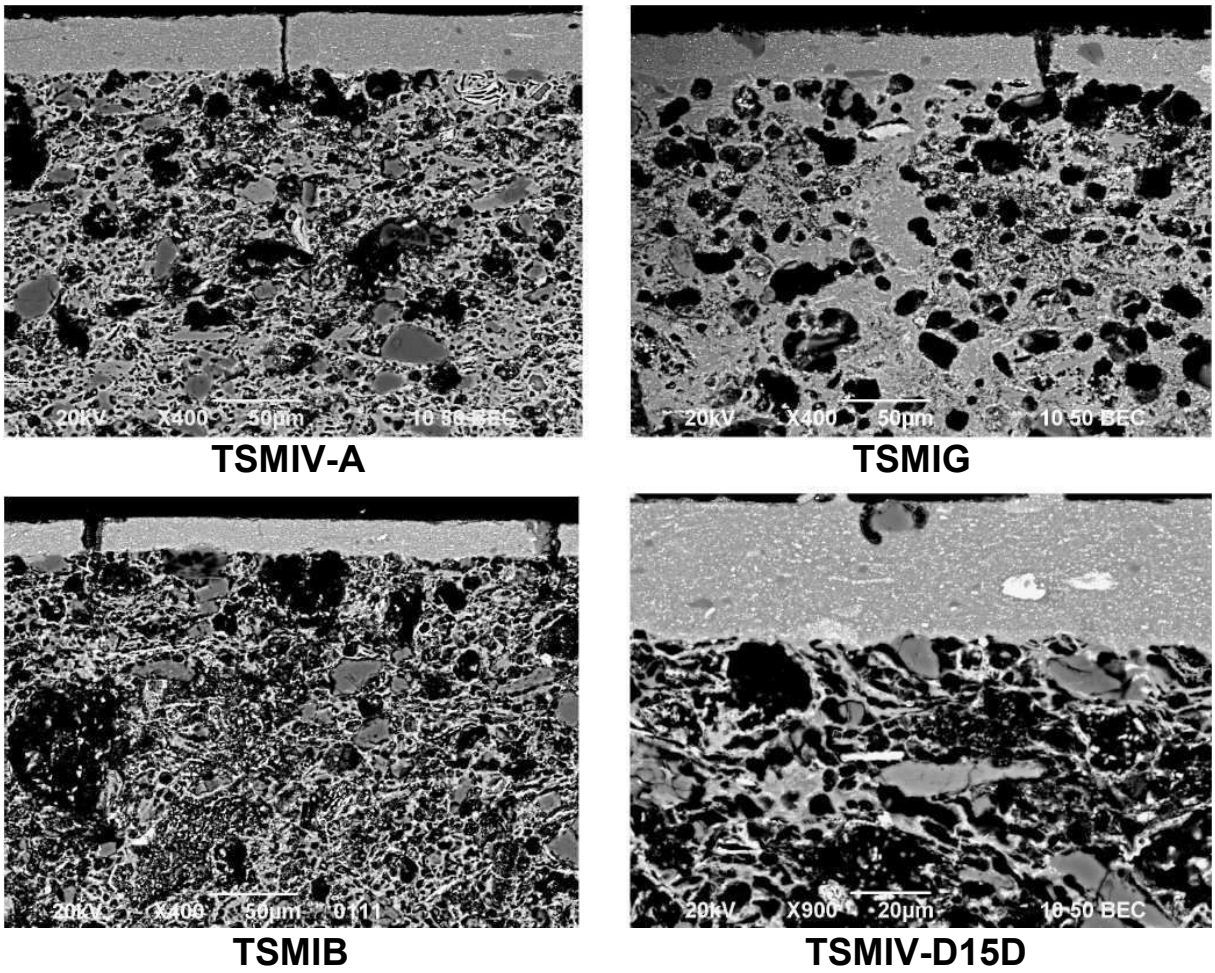


Figure II.C.5 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées attribuées aux ateliers de Montans, observées par MEB en mode BES (électrons rétrodiffusés).

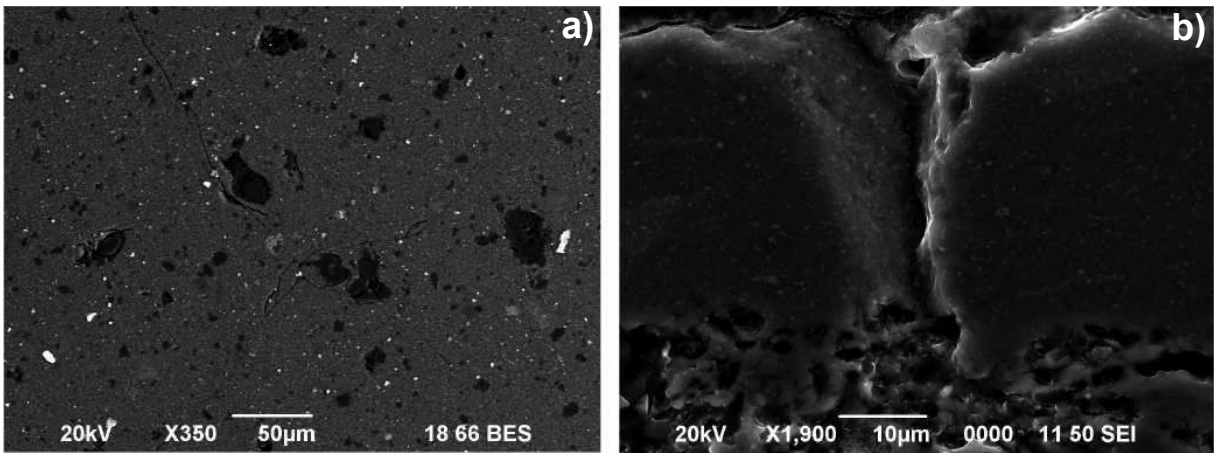


Figure III.C.6: Engobe de l'échantillon d'Espalion (**ESP05-09**) observé par MEB en mode BES (électrons rétrodiffusés), après un très léger polissage de surface (**a**). Coupe transverse polie d'un fragment de sigillée attribuée à l'atelier d'Espalion (**ESP-05-49**), observée par MEB en mode électrons secondaires (**b**).

III.D) Etude de l'engobe :

III.D.1) Composition Chimique (Microsonde électronique) :

Même si les premières analyses d'engobe de sigillées remontent aux années 70 (cf. chapitre **I.B.2**), ce n'est qu'à partir de 2004, qu'une étude systématique des engobes des principaux ateliers sud gaulois a été entreprise par le *Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etude Structurale* (CEMES) du CNRS, et le *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie* (LMTG) de l'Université Paul Sabatier (grâce à la participation très active de Philippe de Perceval). Ce travail a permis de réaliser, un grand nombre d'analyses essentiellement sur les engobes de sigillées de La Graufesenque (**Sciau Ph. *et al.*, 2007**). Ce corpus complété depuis par des fragments de l'atelier datant de périodes encore peu représentées par l'analyse, ainsi que des nouveaux échantillons retrouvés à Bram, sont présentés en **Annexe -1** (p.260-261). Les données obtenues sur les engobes des productions d'Espalion et présentés en **Annexe -2** (p.262), ont fait l'objet d'un chapitre dans l'ouvrage de **J.-L. Tilhard** en **2009**. Une partie des données obtenues sur les engobes des productions de Montans (présentés en **Annexe -4**, p.264), a également été publiée dans l'ouvrage de **X. Nieto** (*et al.*) édité en **2005** (**Dejoie C. *et al.*, 2005)**.

Tous les autres fragments présentés dans le chapitre **III.A**, ont été depuis analysés et les résultats sont donnés dans le **Tableau III.D.1** pour les sigillées italiques et en **Annexe -1** (p.260-261), **-2** (p.262), **-3** (p.263) et **-4** (p.264) pour les sud-gauloises. La composition chimique de leur engobe a été déterminée par microsonde électronique (LMTG). Cette méthode s'avère efficace pour ce type de surface, relativement bien vitrifiée. Elle nécessite cependant une préparation des échantillons (enrobés et polis) et est donc destructive (cf. chapitre **I.D**). Onze éléments ont été mesurés et pour chaque échantillon, entre 30 et 40 points de mesure ont été effectués. Les teneurs exprimées en pourcentage d'oxyde, ont été obtenues par calcul de la moyenne des différents points de mesure normalisés à 100. Les écarts types calculés entres les différents points, caractéristiques de l'hétérogénéité des engobes à l'échelle de la sonde (quelques microns cube), ne sont présentés qu'à titre d'exemple, pour une poignée d'échantillons seulement, dans le **Tableau III.D.2**.

Comme cela avait déjà été constaté, la composition des engobes se démarque nettement de celle des pâtes (**Tableau III.B.6**). Il s'agit d'argiles non calcaires, avec des teneurs en CaO inférieures à 2.5 %, et non sodiques puisque leur pourcentage en Na_2O n'excède jamais 1.5 % et reste même bien inférieur à cette valeur. Ces couvertes se caractérisent en revanche par des teneurs importantes en fer (entre 8 et 12%) et surtout en potassium (**Tableaux III.D.2** et **III.D.3**).

III.D.1.a) Sigillées Italiques :

L'engobe des sigillées italiques apparait très homogène en microscopie optique et au MEB : aucun cristal de quartz ou d'hématite ne dépassant le micron est visible. C'est effectivement ce que l'on constate lors de l'analyse par microsonde électronique : les teneurs sont très similaires d'un point de mesure à l'autre pour chaque échantillon, ce qui témoigne d'une bonne homogénéité à l'échelle de la sonde (quelques μm^3). Contrairement aux fractions fines des prélèvements argileux analysées précédemment (**II.D.2**), aucun point n'a du être éliminé du calcul de la valeur moyenne, et les écarts types mesurés, en particulier pour le silicium et le fer, sont relativement faibles (**Tableau III.D.1**).

Echantillons		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
Italiques	TSARA (43)	**0.48**	**3.59**	**27.24**	**50.50**	**0.09**	**5.73**	**1.01**	**0.66**	**0.07**	**11.03**	**0.08**
		0.05	0.16	0.57	0.72	0.03	0.18	0.32	0.35	0.04	0.84	0.11
	TSARB (44)	**0.38**	**3.33**	**27.27**	**50.07**	**0.13**	**5.75**	**1.57**	**0.67**	**0.07**	**11.05**	**0.09**
		0.08	0.24	0.76	1.38	0.05	0.42	0.76	0.42	0.04	0.78	0.11
	TSARC (44)	**0.68**	**2.62**	**27.54**	**52.62**	**0.12**	**5.58**	**0.64**	**0.52**	**0.04**	**10.25**	**0.07**
		0.05	0.16	1.09	1.44	0.04	0.15	0.07	0.37	0.03	0.86	0.09
	TSARG (40)	**0.76**	**3.49**	**26.85**	**49.33**	**0.11**	**6.82**	**1.25**	**0.59**	**0.08**	**11.36**	**0.10**
		0.06	0.14	0.54	0.84	0.03	0.16	0.21	0.23	0.04	0.74	0.10
	TSARH (45)	**0.54**	**2.60**	**28.14**	**48.43**	**0.10**	**5.89**	**1.91**	**0.68**	**0.11**	**12.04**	**0.11**
		0.07	0.22	1.21	1.61	0.04	0.32	0.43	0.38	0.04	1.03	0.16
	TSARI (40)	**1.02**	**3.72**	**26.93**	**49.62**	**0.14**	**6.70**	**1.34**	**0.54**	**0.06**	**10.85**	**0.10**
		0.07	0.11	0.44	0.72	0.12	0.13	0.11	0.23	0.04	0.60	0.10
	TSARJ (40)	**1.23**	**3.64**	**25.82**	**49.94**	**0.11**	**7.80**	**1.50**	**0.45**	**0.06**	**10.58**	**0.10**
		0.07	0.27	0.97	1.45	0.07	0.30	0.27	0.16	0.04	0.94	0.09
	TSARK (63)	**0.89**	**3.98**	**26.30**	**49.13**	**0.11**	**7.02**	**2.11**	**0.47**	**0.07**	**10.73**	**0.09**
		0.10	0.27	0.58	0.75	0.04	0.44	0.55	0.14	0.04	0.91	0.09
	TSITBA (36)	**0.61**	**2.99**	**27.24**	**49.49**	**0.14**	**7.69**	**1.28**	**0.44**	**0.06**	**9.98**	**0.08**
		0.05	0.13	0.31	0.45	0.04	0.21	0.11	0.12	0.04	0.49	0.08
	TSITBB (34)	**1.36**	**2.97**	**26.93**	**48.79**	**0.16**	**6.76**	**2.22**	**0.65**	**0.10**	**9.97**	**0.08**
		0.12	0.25	0.96	0.88	0.05	0.41	0.47	0.28	0.06	0.68	0.12
	TSITBD (35)	**1.57**	**2.44**	**27.12**	**49.48**	**0.15**	**7.28**	**1.09**	**0.62**	**0.06**	**10.12**	**0.06**
		0.08	0.14	0.66	1.01	0.05	0.14	0.19	0.73	0.03	0.61	0.06
La Graufesenque	TSGFRD17C (54)	**0.09**	**1.01**	**23.69**	**54.25**	**0.16**	**8.50**	**1.12**	**0.71**	**0.05**	**10.35**	**0.06**
		0.03	0.16	1.39	2.37	0.04	0.34	0.10	0.25	0.04	1.99	0.07
	TS6BD24A (33)	**0.06**	**0.78**	**26.59**	**51.00**	**0.22**	**8.26**	**1.29**	**0.75**	**0.06**	**10.97**	**0.08**
		0.03	0.29	1.73	1.94	0.05	0.40	0.22	0.14	0.04	2.61	0.09
	TSGBD24B (45)	**0.08**	**0.88**	**20.99**	**57.37**	**0.18**	**8.67**	**1.33**	**0.60**	**0.04**	**9.89**	**0.06**
		0.03	0.12	1.14	1.75	0.05	0.36	0.21	0.16	0.03	1.91	0.08
	TSGBD29B (43)	**0.06**	**0.82**	**25.82**	**52.13**	**0.21**	**7.95**	**1.16**	**0.93**	**0.03**	**10.87**	**0.07**
		0.03	0.28	1.84	2.46	0.07	0.34	0.22	0.99	0.03	1.45	0.08
	TS6BD29C (39)	**0.04**	**0.83**	**26.77**	**50.97**	**0.23**	**7.65**	**1.08**	**0.99**	**0.05**	**11.34**	**0.08**
		0.03	0.18	1.78	2.00	0.05	0.39	0.12	0.88	0.04	1.88	0.09
	TS6BD29E (43)	**0.05**	**0.77**	**22.42**	**56.30**	**0.22**	**8.21**	**1.12**	**0.66**	**0.05**	**10.17**	**0.09**
		0.02	0.15	1.33	2.55	0.23	0.34	0.12	0.25	0.04	1.92	0.09
Le Rozier	TSROZ-1 (38)	**0.06**	**1.01**	**22.40**	**58.23**	**0.16**	**7.11**	**1.01**	**0.74**	**0.03**	**9.17**	**0.08**
		0.03	0.28	2.50	3.59	0.05	0.74	0.22	0.32	0.03	2.27	0.09
	TSROZ-2 (38)	**0.05**	**1.11**	**22.70**	**58.25**	**0.15**	**6.71**	**1.08**	**0.74**	**0.05**	**9.05**	**0.09**
		0.03	0.86	2.87	4.59	0.05	0.24	0.38	0.27	0.04	1.65	0.11
Espalion	ESP-05-01 (40)	**0.04**	**0.67**	**23**	**56.9**	**0.22**	**6.28**	**0.64**	**0.69**	**0.04**	**10.5**	**0.07**
		0.03	0.11	2.56	4.76	0.06	0.58	0.08	0.19	0.04	2.32	0.08
	ESP-05-05 (31)	**0.06**	**1.08**	**23.9**	**54.4**	**0.16**	**6.95**	**1.25**	**0.74**	**0.05**	**9.09**	**0.09**
		0.04	0.14	1.73	3.93	0.07	0.55	0.6	0.32	0.04	1.70	0.10
Carrade	ESP-05-55 (66)	**0.08**	**0.99**	**24.04**	**53.93**	**0.13**	**8.13**	**1.43**	**0.71**	**0.04**	**10.45**	**0.07**
		0.03	0.33	2.27	2.93	0.04	0.38	0.38	0.41	0.03	2.34	0.08
	ESP-05-68 (53)	**0.06**	**0.92**	**25.24**	**55.20**	**0.22**	**6.74**	**1.75**	**0.77**	**0.05**	**8.99**	**0.06**
		0.03	0.43	1.99	2.52	0.05	0.80	1.68	0.32	0.03	2.29	0.08
Aspiran	ASP-11 (35)	**0.79**	**1.53**	**19.79**	**57.23**	**0.23**	**7.74**	**1.26**	**1.01**	**0.04**	**10.31**	**0.07**
		0.09	0.41	2.02	3.40	0.06	0.43	0.21	2.35	0.03	2.76	0.10
	ASP-04 (39)	**0.89**	**1.42**	**23.11**	**54.54**	**0.15**	**8.24**	**1.12**	**0.63**	**0.03**	**9.81**	**0.07**
		0.14	1.17	1.87	3.79	0.19	0.54	0.43	0.15	0.03	1.42	0.09
Montans	TSMBD29 (39)	**0.26**	**1.05**	**32.21**	**45.03**	**0.10**	**9.06**	**0.88**	**0.79**	**0.04**	**10.76**	**0.08**
		0.03	0.12	0.70	0.88	0.04	0.33	0.18	0.36	0.03	1.21	0.09
	TSMBA (32)	**0.58**	**1.41**	**31.49**	**44.05**	**0.10**	**9.68**	**1.76**	**0.91**	**0.05**	**10.49**	**0.05**
		0.10	0.28	0.89	1.33	0.05	0.95	0.37	0.78	0.04	2.03	0.08

Tableau III.D.1 : Composition chimique moyenne de l'engobe de quelques échantillons de sigillées italiques et sud-gauloises (La Graufesenque, Le Rozier, Espalion, Carrade, Aspiran et Montans), déterminée par microsonde électronique et donnée en masse d'oxyde (11 éléments principaux normalisés à 100). Les écarts-type sont donnés sous les valeurs moyennes tandis que le nombre de point de mesure est indiqué entre parenthèses.

L'analyse élémentaire des pâtes, a mis en évidence des variations chimiques entre les productions arétines des potiers « Ateius » et « Perrenius », qui permettent de les séparer (**III.B.1.a**). La composition de leur engobe présente également des différences, suffisamment importantes pour dissocier ces deux productions entre elles (**Tableau III.D.2**). La couverte des sept tessons attribués à « Ateius » se distingue en effet très nettement de celle des cinq fragments de « Perrenius » par de plus fortes teneurs en potassium, mais une quantité plus faible d'aluminium (**Figure III.D.1**). Sur le diagramme de la **Figure III.D.1**, deux des trois fragments attribués au potier Cornélius, se rapprochent des productions anciennes tandis que le troisième présente des teneurs en potassium très similaires aux engobes des sigillées produites par « Atéius ».

Engobes italiques		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
Arezzo	TSARA (43)	0.48	3.57	27.11	50.26	0.09	5.70	1.00	0.66	0.07	10.98	0.08
	TSARB (44)	0.38	3.31	27.16	49.88	0.13	5.73	1.56	0.66	0.07	11.01	0.09
	TSARC (44)	0.68	2.61	27.36	52.26	0.12	5.54	0.63	0.52	0.04	10.18	0.07
	TSARD (40)	0.48	3.35	27.66	50.10	0.14	5.72	0.87	0.56	0.09	10.97	0.06
	TSARE (38)	0.74	3.80	27.02	49.42	0.16	5.23	1.52	0.68	0.07	11.23	0.13
	TSARF (36)	0.40	3.18	28.69	50.53	0.07	5.73	1.91	0.57	0.06	8.75	0.11
	TSARG (40)	0.75	3.47	26.65	48.96	0.11	6.77	1.24	0.59	0.08	11.28	0.10
	TSARH (35)	0.54	2.59	27.99	48.17	0.10	5.86	1.90	0.67	0.11	11.97	0.11
	TSARI (40)	1.01	3.68	26.66	49.12	0.13	6.63	1.33	0.54	0.06	10.74	0.10
	TSARJ (40)	1.22	3.60	25.50	49.33	0.11	7.71	1.48	0.44	0.06	10.45	0.10
	TSARK (63)	0.88	3.94	26.06	48.70	0.11	6.96	2.09	0.46	0.07	10.63	0.09
	TSARL (38)	0.87	3.55	26.69	48.63	0.11	7.38	1.31	0.49	0.05	10.85	0.07
	TSARM (36)	1.13	3.72	26.06	48.38	0.10	6.57	2.81	0.54	0.08	10.50	0.12
	TSARN (38)	0.83	3.59	26.76	49.21	0.10	7.20	1.02	0.51	0.05	10.64	0.08
	TSAR0 (63)	1.01	3.70	25.58	48.43	0.12	7.25	2.23	0.55	0.08	10.94	0.10
Bram	TSITBA (36)	0.61	2.99	27.24	49.49	0.14	7.69	1.29	0.44	0.06	9.98	0.08
	TSITBB (34)	1.37	2.97	26.93	48.79	0.16	6.76	2.22	0.65	0.10	9.97	0.08
	TSITBC (34)	1.40	2.37	27.23	49.93	0.14	7.15	0.80	0.67	0.05	10.20	0.08
	TSITBD (35)	1.57	2.44	27.12	49.48	0.15	7.28	1.09	0.62	0.06	10.12	0.06
	TSITBE (35)	1.11	2.75	27.04	49.47	0.15	7.05	1.48	0.52	0.08	10.24	0.11
	TSITBF (39)	0.81	2.69	27.25	49.72	0.15	6.86	1.16	0.80	0.08	10.38	0.10
	TSITBG (39)	1.39	2.81	26.64	49.17	0.12	7.61	1.14	0.52	0.07	10.45	0.09
	TSITBH (40)	1.53	3.11	27.36	48.50	0.14	7.73	1.01	0.59	0.05	9.90	0.08
	TSITBI (35)	0.36	3.20	27.39	49.43	0.13	7.68	1.31	0.50	0.07	9.83	0.10
	TSITBJ (35)	0.99	3.96	27.09	49.49	0.11	5.17	1.78	0.53	0.07	10.72	0.10
	TSITBK (35)	1.13	3.46	27.18	49.40	0.11	6.16	1.71	0.50	0.07	10.19	0.10
	TSITBL (39)	0.65	3.95	25.94	50.08	0.12	5.17	2.63	0.58	0.12	10.67	0.08
	TSITBM (44)	1.80	2.63	26.95	48.73	0.13	7.59	1.37	0.58	0.05	10.13	0.06
Graufesenque	TSITGF (32)	0.87	2.99	26.76	49.33	0.09	8.10	1.32	0.50	0.08	9.90	0.06
	TSITGG (34)	0.80	2.87	26.61	49.97	0.09	8.17	1.11	0.54	0.05	9.70	0.08
	TSITGB (36)	1.17	3.45	26.16	49.74	0.09	5.55	1.97	0.65	0.10	11.03	0.09
	TSITGD (32)	0.82	2.58	27.25	51.38	0.10	5.28	1.64	0.61	0.08	10.20	0.07
	TSITGC (35)	1.18	3.14	27.29	49.44	0.13	5.45	1.48	0.61	0.07	11.14	0.07
	TSITGA (36)	0.47	3.27	27.27	49.65	0.14	6.32	1.47	0.60	0.07	10.64	0.09
Narbonne	TSIT-Tass-3 (51)	0.82	3.70	26.97	49.64	0.12	6.54	1.63	0.71	0.10	9.66	0.08
	TSIT-Tass-2 (51)	1.01	3.34	27.01	49.48	0.12	7.10	1.83	0.54	0.06	9.44	0.07
	TSIT-Tass-1 (48)	1.75	3.53	26.75	49.19	0.14	6.15	2.02	0.63	0.11	9.57	0.12
	TSIT-Naut-2 (51)	1.35	3.46	26.91	49.92	0.16	5.36	2.00	0.72	0.09	9.90	0.11
	TSIT-Naut-1 (51)	0.69	2.72	27.47	50.02	0.15	6.89	1.39	0.63	0.07	9.87	0.09
Moyenne (39)		**0.95**	**3.23**	**26.94**	**49.51**	**0.12**	**6.58**	**1.53**	**0.58**	**0.07**	**10.38**	**0.09**
Ecart-type		0.37	0.45	0.60	0.77	0.02	0.90	0.48	0.08	0.02	0.61	0.02

Tableau III.D.2 : Composition chimique de l'engobe des échantillons italiques (retrouvés à Arezzo et sur les sites de consommation de Bram, de La Graufesenque et de Narbonne), déterminée par microsonde électronique et donnée en pourcentage de masse d'oxyde (11 éléments principaux normalisés à 100).

Deux des treize fragments retrouvés à Bram (**TSITB-J** et **TSITB-L**) qui se rapprochent des productions arétines par leur pâte, se distinguent également des onze autres par la composition de leur engobe : celui-ci présente des teneurs en potassium plus faibles, tout à fait similaires à celles des couvertes des sigillées attribuées au potier Perrenius. Tous les autres qui se distinguaient par leur pâte des productions arétines, ont des engobes plus riches en potassium, donc plus proches du noyau « Ateius ». La plupart s'en distinguent cependant par des teneurs en aluminium légèrement plus élevées (**Figure III.D.1**).

L'engobe des deux échantillons (**TSIT-NARB-Naut-1** et **-2**) provenant des fouilles subaquatiques de La Nautique (Narbonne), ne présente aucune variation chimique pouvant résulter d'un phénomène d'altération au cours de leur long séjour dans l'eau de mer (**Tableau III.D.2**). L'engobe de l'un d'entre eux, affublé d'une estampille radiale courante jusque vers 15/10 avant notre ère, présente de fortes similitudes avec celui des premières productions arétines attribuées au potier Perrenius. Les quatre autres fragments de sigillées italiques retrouvés à Narbonne, se rapprochent en revanchent beaucoup plus de la plupart des tessons retrouvés à Bram et probablement attribuables à l'atelier de Pise (**Figure III.D.1**).

L'engobe des six tessons de sigillée italique, trouvés à la Graufesenque (**TSITG.**) avait déjà fait l'objet d'une étude préliminaire par microsonde électronique (**Vernhet A. et Genin M., 2002).** La dispersion constatée alors entre ces échantillons, laissait suggérer une provenance différente. La composition de leur pâte est pourtant très similaire et se rapproche de celle des sigillées arétines plus anciennes, attribués à Perrenius. L'engobe de quatre d'entre eux présente effectivement des similitudes chimiques avec celui des productions de Perrenius, cependant les deux échantillons **TSITG-F** et **TSITG-G**, ont un engobe beaucoup plus riche en potassium (> 8%) que toutes les autres sigillées italiques analysées (**Figure III.D.1**).

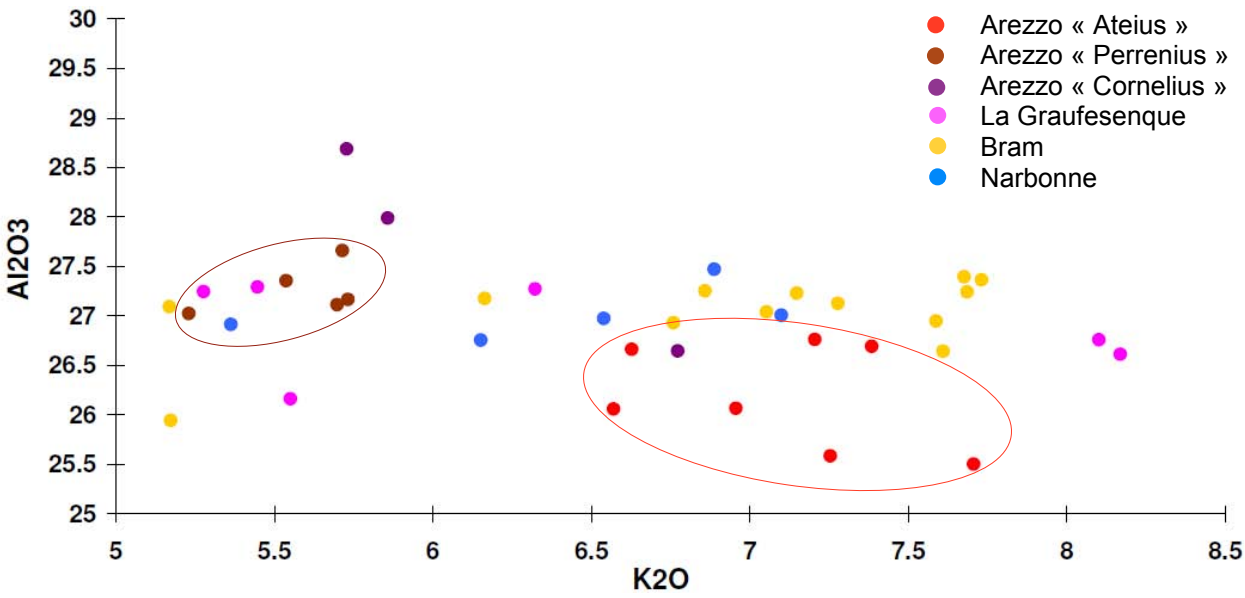


Figure III.D.1 : Diagrammes de répartition des différents échantillons de sigillées italiques, triés selon leur provenance (Arezzo « Ateius » en rouge, Arezzo « Perrenius » en marron, Arezzo « Cornelius» en violet, Bram en jaune, La Graufesenque en rose et Narbonne en bleu), en fonction des teneurs en aluminium et en potassium de leur engobe, déterminées par Microsonde électronique.

En l'absence de données plus précises sur les engobes des divers centres italiens, il est difficile d'aller plus loin. Cependant une analyse en composantes principales (ACP) de type Pearson (n), réalisée à partir des compositions chimiques de la pâte et de l'engobe des différents échantillons de sigillées italiques triés selon leur provenance (**Figure III.D.2**), met en évidence la présence de trois groupes : les productions arétines du potier Ateius (en haut à

droite), celles du potier Perrenius (en bas à droite), et un troisième ensemble (à gauche) qui comprend la majorité des échantillons retrouvés à Bram ainsi que les deux fragments de La Graufesenque pourvus d'un engobe riche en potassium, dont l'un attribuable à l'atelier de Pise par son estampille E/Ti (Ritt 5).

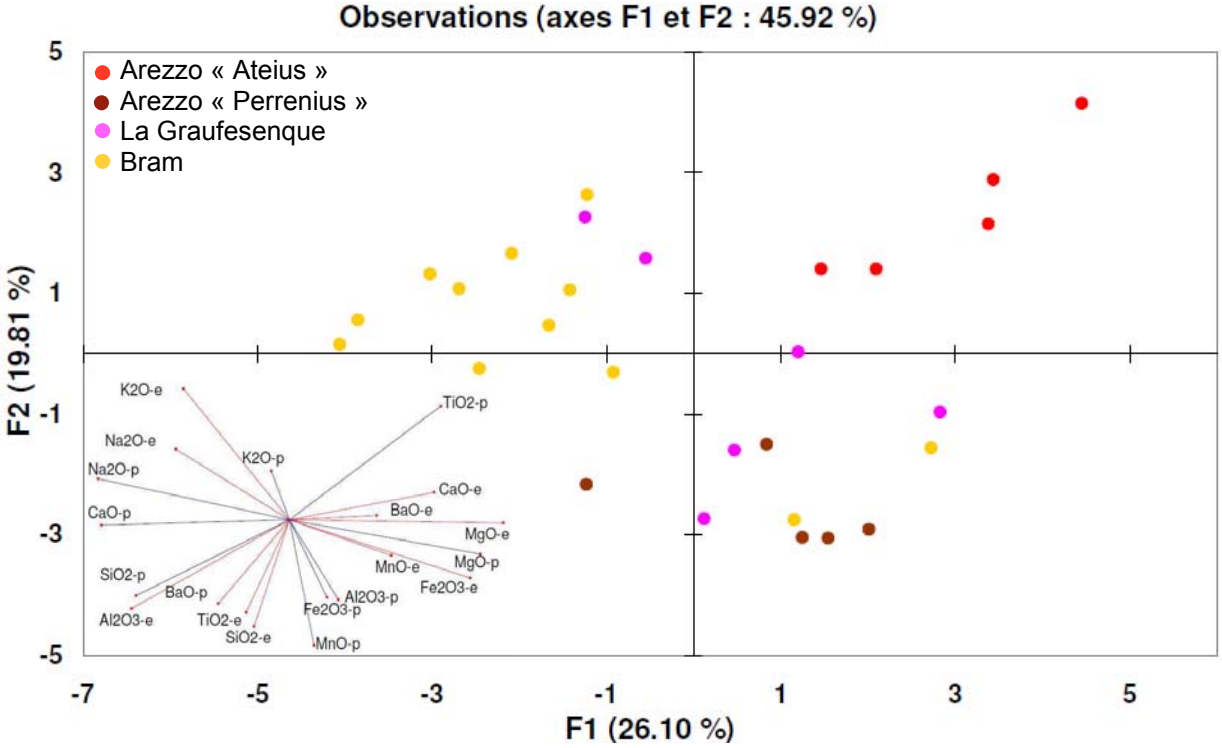


Figure III.D.2 : Analyse en composantes principales (ACP) de type Pearson (n), réalisée à partir des compositions chimiques de la pâte et de l'engobe des différents échantillons de sigillées italiques, triés selon leur provenance (Arezzo « Ateius » en rouge, Arezzo « Perrenius » en marron, Bram en jaune et La Graufesenque en rose). Les onze principaux éléments chimiques (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Ba), sont pris en compte aussi bien pour la pâte que l'engobe, et la projection suivant les axes F1/F2 représentent 45,92 % de la variance totale.

Malgré les variations en potassium et dans une moindre mesure en aluminium, les engobes de tous ces tessons de sigillées italiques ont une composition chimique très similaire, et les écarts types mesurés entre eux et présentés dans le **Tableau III.D.2** sont relativement faibles. Leur rapport Al/Si est proche de ½ : même s'il ne dépend pas seulement de la nature de l'argile mais également de la quantité de quartz ou de feldspaths encore présents dans la préparation, ce rapport est typique de la plupart des argiles illitiques précédemment étudiées (cf § **II.D.2**). Ces engobes se caractérisent en particulier par de fortes teneurs en magnésium (>3%) et un rapport Mg/Al, qui les rapprochent fortement du prélèvement **Va-7** précédemment étudié (cf § **II.D.2**).

III.D.1.b) Sigillées sud-gauloises :

En accord avec les observations réalisées par microscopie optique et MEB, l'hétérogénéité des engobes sud-gaulois, au sein d'un même tesson, visualisée par l'intermédiaire des écarts-types, est relativement importante, contrairement aux engobes italiques très fins à cette échelle (**Tableau III.D.1**). Comme les fractions fines des

prélèvements argileux analysées précédemment (**II.D.2**), les plus grosses variations constatées concernent le silicium (et donc indirectement l'aluminium) et le fer, et sont liées à la présence de cristaux d'hématite et de quartz de tailles supérieures au volume analysé par la sonde (quelques microns cube). Les points dont les valeurs s'écartaient trop des valeurs moyennes, typiquement pour des teneurs en SiO_2 (quartz), Fe_2O_3 (hématite) ou TiO_2 (rutile ou anatase) supérieures à 90%, ont été éliminées du calcul de la valeur moyenne.

La composition moyenne de l'engobe et les écarts types, mesurés pour chaque atelier, sont reportés dans le **Tableau III.D.3**. À titre comparatif, les valeurs moyennes obtenues pour l'engobe des 39 fragments de sigillées italiques, sont également présentées dans ce tableau.

La plus forte hétérogénéité mesurée au sein d'un même échantillon, va engendrer des dispersions également plus importantes au sein d'une même fabrique. En observant les écarts types pour chaque atelier (**Tableau III.D.3**), on peut effectivement constater que la dispersion mesurée pour les éléments silicium et aluminium est en général, beaucoup plus élevée d'un tesson à l'autre, pour les centres sud-gaulois que pour les italiques. Toutefois chaque atelier, présente des caractéristiques qui lui sont propres et pour la plupart des éléments considérés, la composition élémentaire varie peu.

Microsonde Engobes	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
Graufesenque (78)	**0.08**	**0.95**	**23.22**	**55.70**	**0.17**	**8.02**	**1.39**	**0.72**	**0.05**	**9.63**	**0.08**
	0.06	0.22	2.37	2.79	0.04	0.85	0.87	0.10	0.01	1.00	0.02
Le Rozier (3)	**0.05**	**1.11**	**22.60**	**58.69**	**0.15**	**6.31**	**1.01**	**0.71**	**0.04**	**9.24**	**0.08**
	0.01	0.08	0.15	0.63	0.01	0.86	0.06	0.05	0.01	0.19	0.01
Espalion (36)	**0.05**	**0.91**	**25.28**	**54.69**	**0.21**	**6.66**	**1.08**	**0.77**	**0.06**	**10.23**	**0.07**
	0.02	0.16	3.05	3.79	0.06	0.60	0.39	0.10	0.01	1.06	0.02
Carrade (13)	**0.08**	**0.99**	**29.00**	**52.50**	**0.18**	**4.93**	**0.76**	**0.84**	**0.05**	**10.58**	**0.08**
	0.04	0.22	3.19	3.43	0.04	0.50	0.20	0.15	0.01	0.83	0.01
Aspiran (8)	**0.87**	**1.43**	**22.49**	**55.81**	**0.17**	**7.63**	**1.17**	**0.71**	**0.04**	**9.61**	**0.07**
	0.17	0.59	2.20	2.89	0.05	0.91	0.19	0.15	0.01	0.96	0.01
Montans (37)	**0.32**	**1.15**	**31.12**	**44.96**	**0.13**	**9.47**	**1.44**	**0.78**	**0.05**	**10.52**	**0.07**
	0.14	0.22	1.39	1.39	0.09	1.69	0.53	0.15	0.01	1.43	0.02
Italiques (39)	**0.95**	**3.23**	**26.94**	**49.51**	**0.12**	**6.58**	**1.53**	**0.58**	**0.07**	**10.38**	**0.09**
	0.37	0.45	0.60	0.77	0.02	0.90	0.48	0.08	0.02	0.61	0.02

Tableau III.D.3 : Composition chimique moyenne et écart type (sous les valeurs moyennes) de l'engobe des productions des différents ateliers de sigillées sud-gaulois (La Graufesenque, Le Rozier, Espalion, Carrade, Aspiran et Montans), ainsi que des productions italiques (donnée à titre comparatif), déterminée par microsonde électronique et donnée en masse d'oxyde (11 éléments principaux normalisés à 100).

La première étude réalisée sur les engobes des sigillées de La Graufesenque (**Sciau Ph. *et al.*, 2007**), avait mis en évidence l'existence d'un seul groupe, relativement homogène. Si on observe les **Tableaux** en **Annexe 1** (p.260-261) et **2** (p.262), on s'aperçoit qu'il n'existe en effet, aucune variation perceptible entre les engobes des tessons provenant de l'ensemble Fronto et datés du début de la période de production (+15 / +20) et ceux des sigillées produites ultérieurement, retrouvées au sein de l'atelier ou sur les différents sites de consommation. Les ateliers considérés comme satellites à La Graufesenque, ont un engobe très proche en composition de celui utilisé par ce centre (**Tableau III.D.3**, **Figures III.D.3** et **III.D.5**). Il existe en particulier une zone de recouvrement relativement importante entre les engobes des sigillées d'Espalion et celles de La Graufesenque. La plupart des tessons attribués à Espalion se caractérisent toutefois par de plus faibles teneurs en potassium, et une

proportion plus forte en fer et en aluminium (**Tableau III.D.3**). Les productions de Carrade se différencient très nettement de celles de La Graufesenque par ces mêmes caractéristiques encore plus marquées, comme par exemple les teneurs en potassium qui sont quasiment deux fois plus faibles (**Figure III.D.3**). Il existe en revanche une zone de recouvrement entre les sigillées de Carrade et celles d'Espalion. Les trois échantillons attribués au Rozier présentent en moyenne un rapport Al/Si et des teneurs en potassium plus faibles que la plupart des fragments de La Graufesenque (**Tableau III.D.3**). Cette variation n'est cependant pas aussi importante que la dispersion observée entre les différents tessons attribués à ce grand centre millavois. Deux de ces trois fragments ne se distinguent donc pas du groupe de La Graufesenque (**Figure III.D.3**), et le troisième présente des teneurs en potassium très faibles qui le rapprochent des productions de Carrade. Ce qui différencie principalement les sigillées d'Aspiran de celles de La Graufesenque et de ces autres ateliers satellites, ce sont les teneurs en sodium de l'engobe qui sont nettement plus importantes pour cette fabrique et permet donc de les isoler facilement (**Figure III.D.5**).

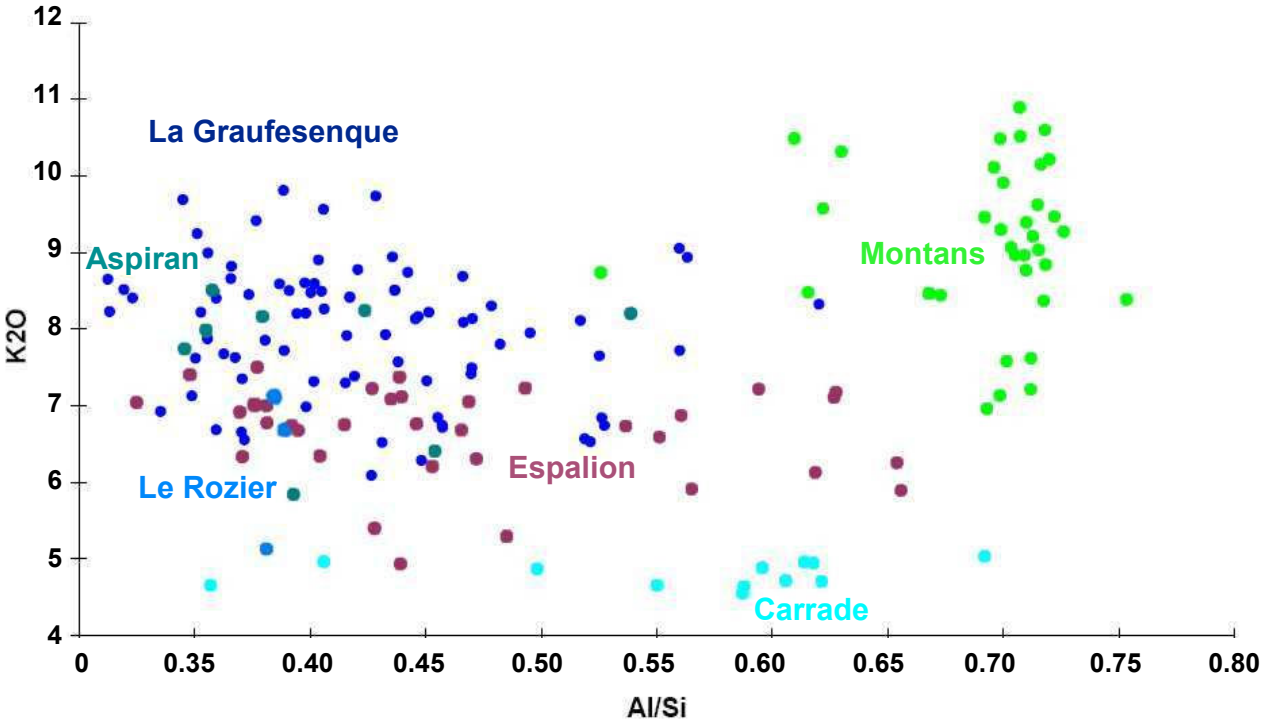


Figure III.D.3 : Diagramme de répartition des productions de sigillées sud-gauloises, en fonction des teneurs en potassium et du rapport aluminium sur silicium de leur engobe, déterminées par Microsonde électronique.

Chacun de ces ateliers présente donc des caractéristiques qui lui sont propres, cependant ces variations s'effacent devant les fortes différences qui existent entres ces productions et les sigillées de Montans. L'analyse en composante principale de la **Figure III.D.4**, réalisée à partir de la composition chimique de l'engobe de toutes les sigillées sud-gauloises étudiées, met bien en évidence la présence de deux groupes : l'existence de ces deux ensembles découlent d'une part de la proximité des ateliers satellites (Espalion, Carrade, Le Rozier et Aspiran) avec le centre principal de La Graufesenque, et d'autres part des fortes variations chimiques qui séparent ce groupe des productions montanaises. L'engobe des sigillées de Montans se caractérise en particulier par de fortes teneurs en aluminium pour une proportion de silicium plus faible (**Figure III.D.3**), ce qui conduit à un rapport Al/Si important (0.70), plus proches des argiles de type kaolinite (0.84) et du prélèvement **VPJ-2**, étudié au chapitre précédent (**Figure II.D.1**). Les sigillées de Montans sont donc nettement

différenciables par la composition chimique de leur engobe des productions du groupe de La Graufesenque.

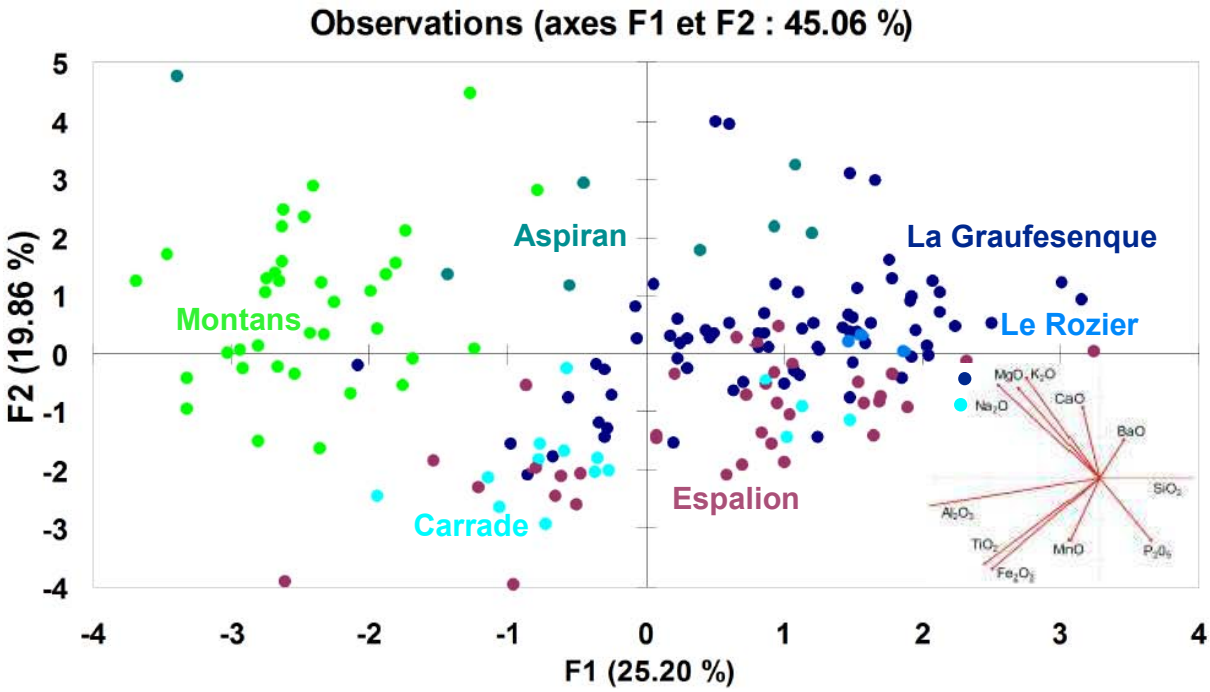


Figure III.D.4 : Analyse en composantes principales (ACP) de type Pearson (n), réalisée à partir de la composition chimique de l'engobe des sigillées sud-gauloises. Les onze principaux éléments chimiques (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Ba), sont pris en compte aussi bien pour la pâte que l'engobe, et la projection suivant les axes F1/F2 représentent 45.06 % de la variance totale.

Si l'on compare à présent les engobes des sigillées sud-gauloises à ceux des italiques, il est clair que quel que soit l'atelier considéré, les engobes des sigillées sud-gauloises se différencient des italiques par des teneurs plus faibles en sodium, mais surtout en magnésium : sur le diagramme de la **Figure III.D.5**, ces deux productions forment deux ensembles bien distincts et il n'existe aucune zone de recouvrement entre les deux. La grande majorité des couvertes sud-gauloises ne contiennent pas plus de 1.5 % de MgO, alors que pour les italiques, ces teneurs sont toujours supérieures à 2% et même à plus de 3% pour la plupart des fragments étudiés. De toutes les argiles illitiques prélevées à proximités des principaux ateliers sud-gaulois et analysées précédemment (cf. § **II.D.2**), l'échantillon espalionnais **ESP-4** est celui qui contient le moins de magnésium dans sa fraction fine (1.5%). Cependant même si les engobes de Montans et d'Aspiran en contiennent quasiment autant, les autres ateliers sud-gaulois se caractérisent par des teneurs en magnésium encore plus faibles (**Figure III.D.5**).

En ce qui concerne le sodium, les dispersions observées pour les engobes italiques sont plus importantes, toutefois ces teneurs sont toujours supérieures à 0.3%. À l'inverse pour la grande majorité des engobes sud-gaulois, cet élément est présent à l'état de traces. Sur le diagramme de la **Figure III.D.5**, les sigillées des ateliers de La Graufesenque, du Rozier, d'Espalion et de Carrade, forment un noyau concentré avec des teneurs en sodium très faibles (< 0.1%). La dispersion observée entre les fragments de ces différents ateliers est peu élevée : seuls trois tessons de la Graufesenque provenant de la fosse « Fronto » et attribuables au tout début des productions sud-gauloises, présentent des teneurs un peu plus fortes en sodium. Les

engobes de Montans et en particulier d'Aspiran, se distinguent en revanche des autres couvertes sud-gauloises étudiées, par une quantité de sodium plus élevée et une dispersion nettement plus marquée pour cet élément, entre les différents fragments.

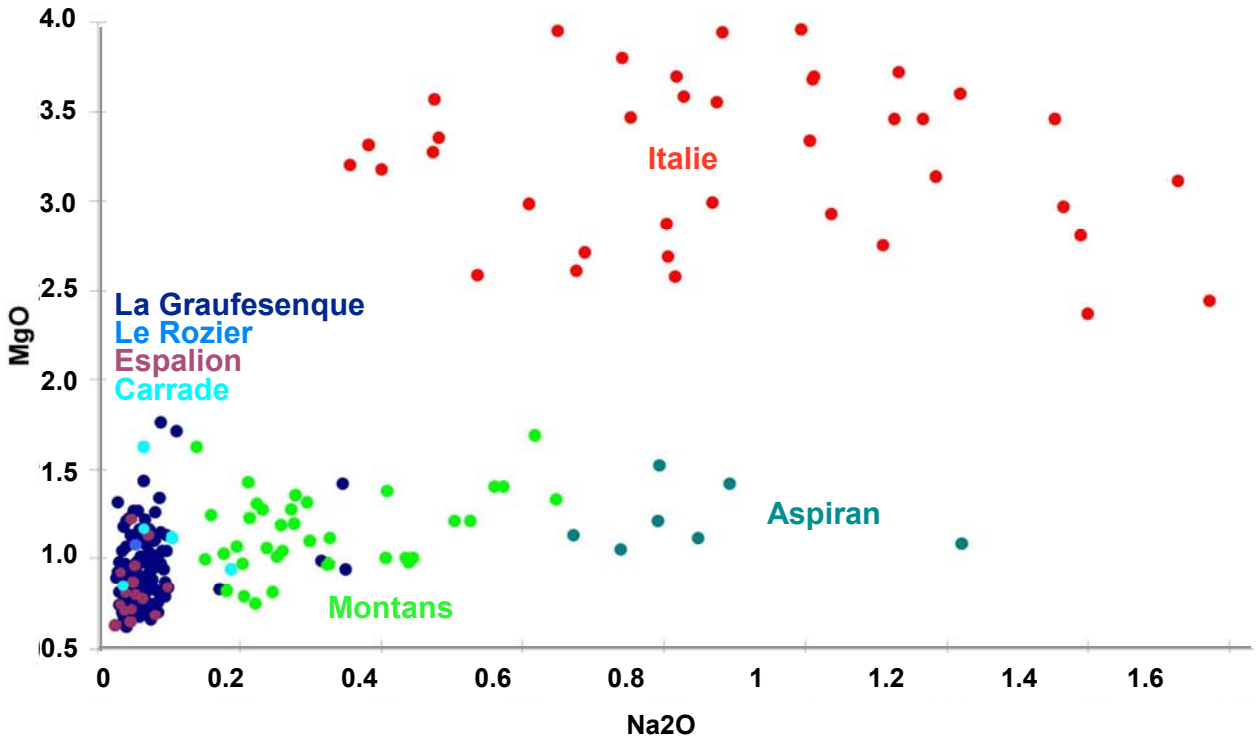


Figure III.D.5 : Diagramme de répartition des productions de sigillées italiques et sud-gauloises, en fonction des teneurs en magnésium et sodium de leur engobe, déterminées par Microsonde électronique.

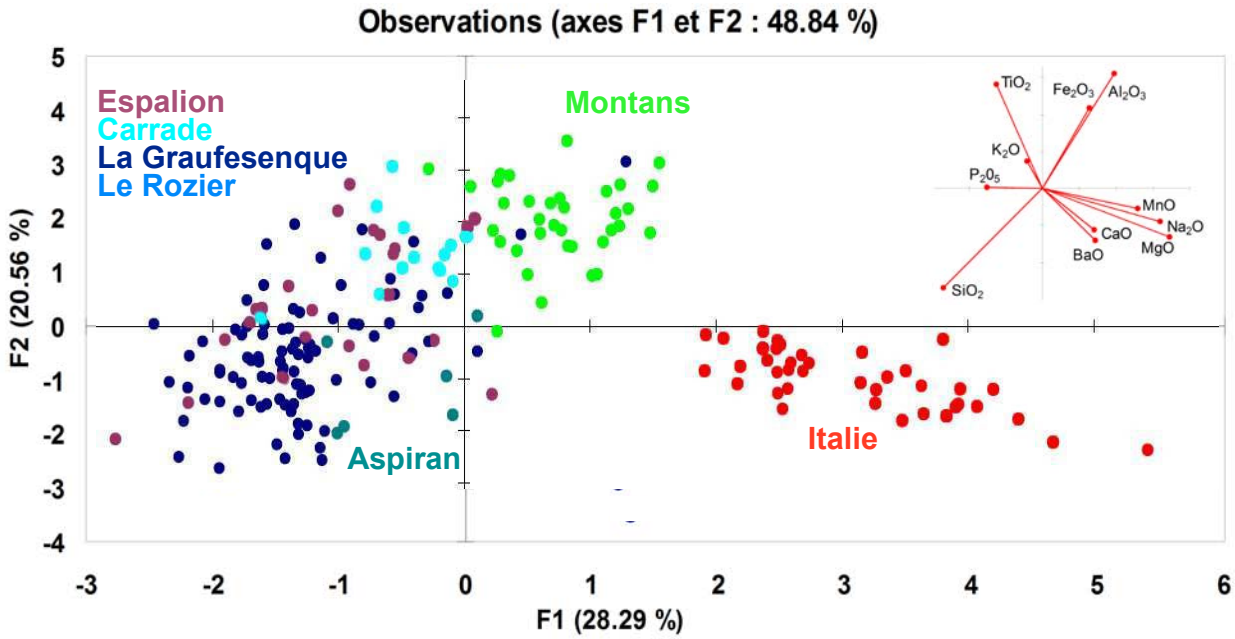


Figure III.D.6 : Analyse en composantes principales (ACP) de type Pearson (n), réalisée à partir de la composition chimique de l'engobe de sigillées italiques et sud-gauloises. Les onze principaux éléments chimiques (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe et Ba), sont pris en compte aussi bien pour la pâte que l'engobe, et la projection suivant les axes F1/F2 représentent 48.84 % de la variance totale.

Quoi qu'il en soit, les variations constatées précédemment entre les différents tessons italiques, ou entre les ateliers sud-gaulois (notamment en potassium, aluminium et sodium) s'effacent très largement face aux différences concernant le magnésium, qui existent entre ces deux groupes. Une analyse en composante principale, a été menée afin d'effectuer une comparaison quantitative de l'ensemble de ces données (**Figure III.D.6**). La projection suivant les axes F1/F2 des différents échantillons, met bien en évidence la différence entre les engobes des sigillées sud-gauloises et ceux des italiques : ces deux productions forment deux ensembles bien distincts et il n'existe aucune zone de recouvrement entre les deux.

III.D.2) Composition Minérale :

III.D.2.a) Analyse par Diffraction des rayons X sur Installation classique :

Comme nous l'avons vu au § **I.D.2.c** (p. 23), l'obtention, sur une installation classique, du diffractogramme d'un engobe de sigillée de qualité ne pose pas de difficulté particulière si ce n'est qu'il faut pouvoir disposer d'une surface plane suffisamment grande (de l'ordre du cm^2). L'épaisseur de l'engobe (de l'ordre de 15-20 µm) est en général suffisante pour s'affranchir, en grande partie, de la contribution de la pâte (**Vendier L. *et al.,* 2002**).

Comme les prélèvements argileux analysés précédemment (cf. § **II.D.3**), l'engobe de tous les fragments de sigillée analysés, se caractérise par une proportion importante d'hématite bien cristallisée qui présente des pics de diffraction relativement fins (**Figures III.D.7** à **III.D.11**). Ils contiennent également tous du quartz, dont la position des pics est toujours constante, ce qui permet de caler parfaitement les diagrammes de diffraction en ($\sin\theta/\lambda$). On peut ainsi constater un décalage systématique entre les raies de l'hématite contenue dans les engobes et celles du diagramme caractéristique d'une hématite pure. Comme pour les prélèvements argileux analysés précédemment, ce décalage se situe vers les grands angles, ce qui implique une diminution du paramètre de maille. Lors d'une étude publiée en 2006 sur les deux ateliers de La Graufesenque et de Montans (**Sciau Ph. *et al.,* 2006**), un traitement de type Rietvield ainsi que des analyses réalisées par EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons) sur les engobes de quelques fragments, ont mis en évidence la présence de cristaux d'hématite contenant environ 8 % d'aluminium et 5 % de titane dans leur structure.

La plupart de ces engobes ne contiennent qu'un faible taux de calcium (environ 1%), qui est cependant suffisant pour former de l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$), comme on a pu le constater pour les prélèvements argileux analysés précédemment (**II.D.3**). Toutefois, les trois raies caractéristiques du pyroxène apparaissent également sur quelques diagrammes de diffractions et ce quel que soit l'atelier considéré. Il semble peu probable que cette phase minérale se soit formée dans l'engobe, mais la pâte en contient en revanche une part importante. L'épaisseur de l'engobe de certains fragments (inférieure à 15 µm) n'est pas toujours suffisante pour permettre d'isoler complètement son signal de celui de la pâte. L'intensité de la raie principale de l'anorthite peut ainsi dépendre dans certain cas de l'épaisseur de l'engobe. Comme les préparations argileuses étudiées au chapitre précédent (**II.D.3**), ces engobes se caractérisent par la présence de spinelle et de corindon, dans des proportions cependant différentes selon le centre de production considéré.

Les engobes d'une quinzaine de tessons de sigillées italiques ont été étudiés par DRX. Quelle que soit leur provenance, d'un échantillon à l'autre, les diagrammes obtenus sont similaires et présentent les mêmes caractéristiques. Trois d'entre eux sont présentés dans la **Figure III.D.7**.

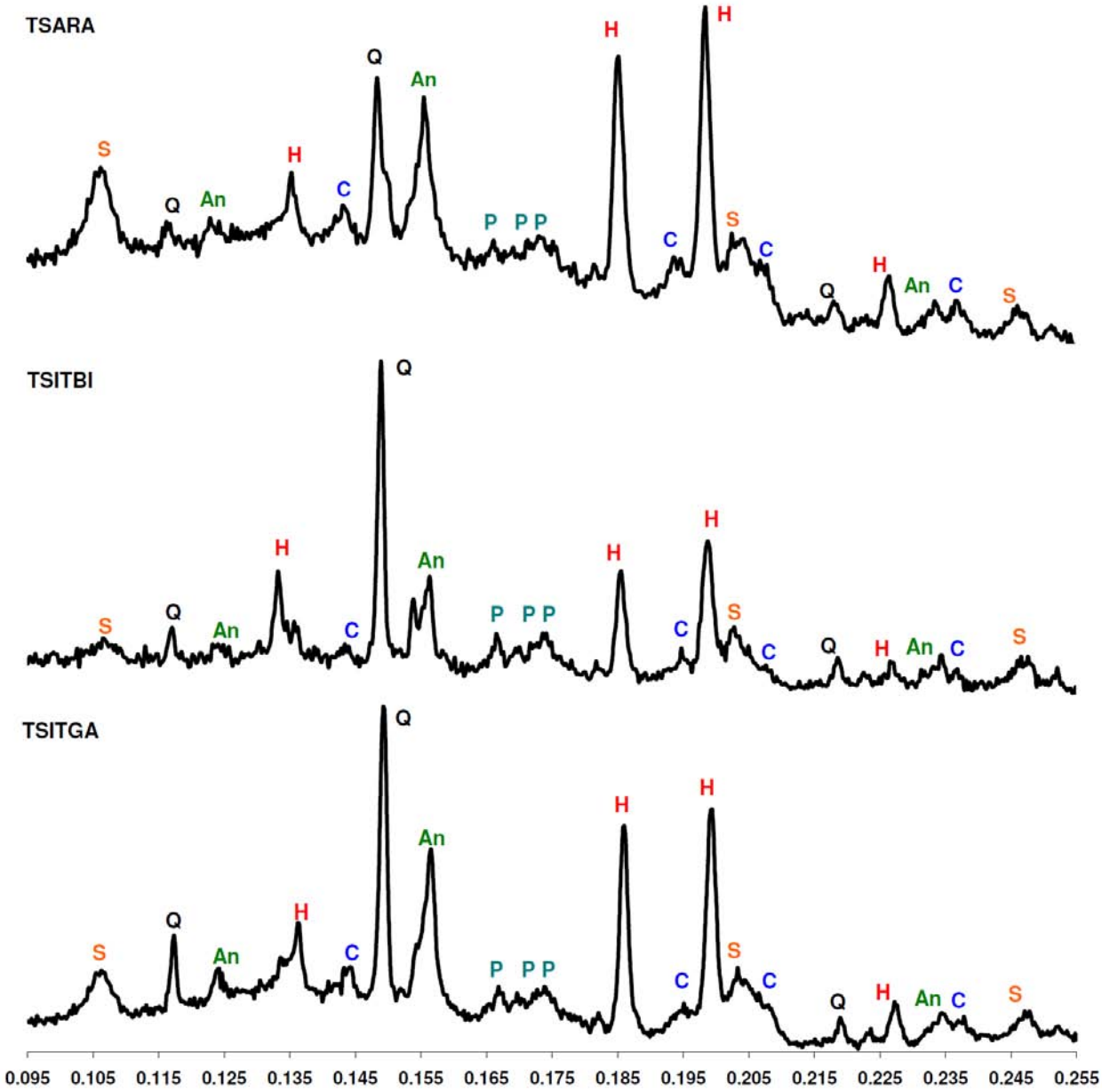


Figure III.D.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (λCuKα), réalisés au CEMES sur l'engobe de fragments de sigillées italiques retrouvés à Arezzo, Bram et La Graufesenque (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite et P : Pyroxène).

Ces engobes italiques se caractérisent par une forte proportion de spinelle et la quasi-absence de corindon. Les raies du spinelle sont relativement larges et les diagrammes obtenus présentent plus de similitudes avec les prélèvements d'argiles chauffés à 950°C, qu'à 1050°C (**Figure II.D.19**), ce qui est en accord avec les températures de cuisson évaluées à partir de la composition minérale des pâtes. Les raies principales du corindon se détachent à peine du bruit de fond. Des diagrammes de diffraction ont été réalisés sur trois tessons recuits à 1050°C, afin d'améliorer la cristallinité de ces deux phases et ainsi d'évaluer leur prépondérance l'une par rapport à l'autre. Après re-cuisson, ces engobes italiques présentent les mêmes caractéristiques minéralogiques que les prélèvements argileux les plus riches en magnésium et en particulier l'échantillon **Va-7**, qui à cette même température présente un rapport du signal corindon / spinelle similaire (**Figure II.D.4**).

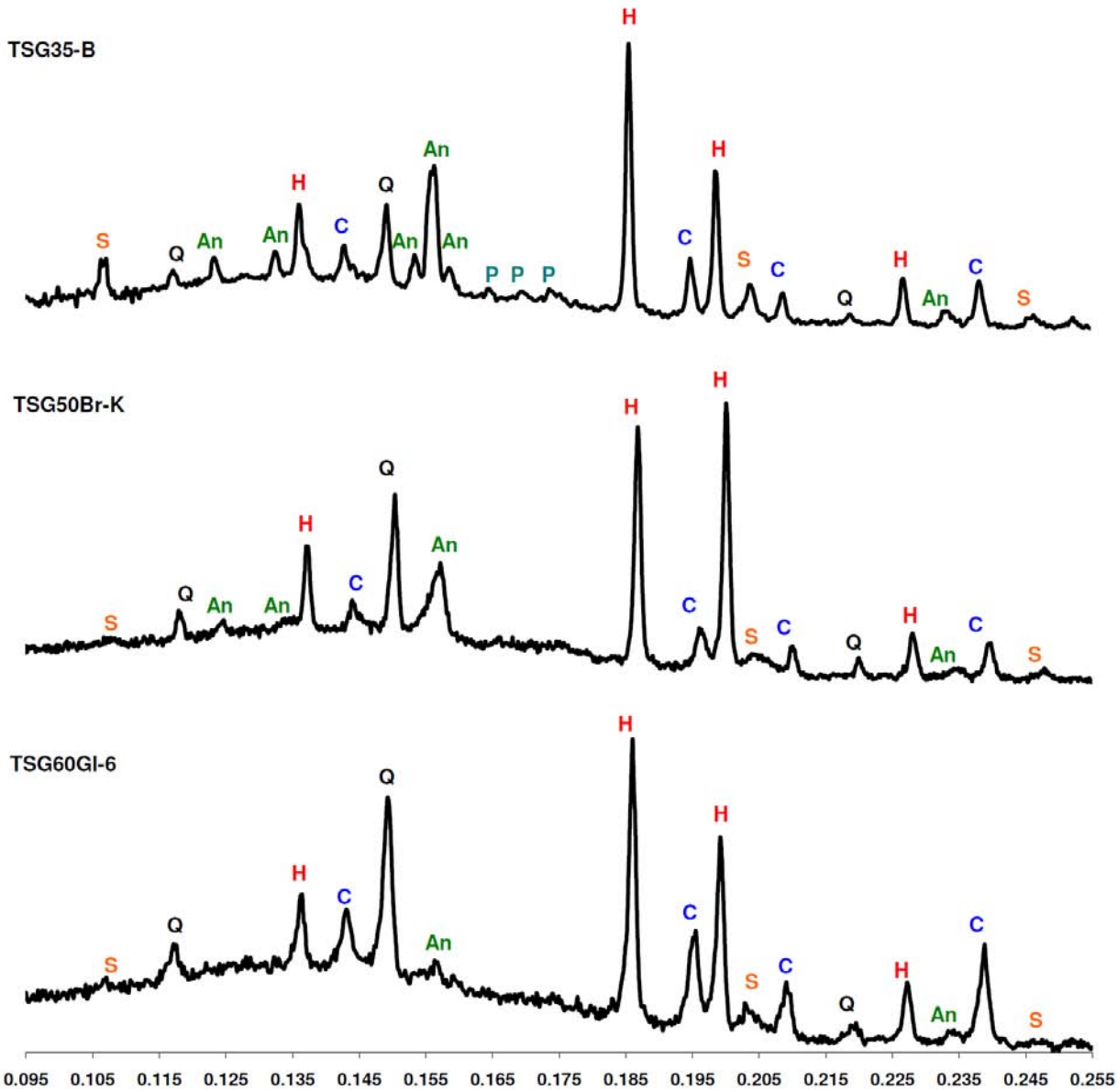


Figure III.D.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (λCuKα), réalisés au CEMES sur l'engobe de fragments de sigillées attribués à l'atelier de La Graufesenque et retrouvés sur ce site (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite et P : Pyroxène).

Les premières études réalisées sur les engobes des sigillées de La Graufesenque (**Sciau Ph. et Vezian A., 2002** et **Sciau Ph. *et al.*, 2005**), avait mis en évidence la faible variabilité de composition minérale existant entre les engobes des différents tessons et cela, quelle que soit la période de production. Les plus fortes variations d'un tesson à l'autre concernent le quartz, mais il suffit souvent de changer très légèrement la position de l'échantillon pour modifier de façon significative les rapports entre les intensités de ses pics de diffraction, ce qui atteste d'une répartition assez hétérogène des cristaux, à relier au degré de lavage des engobes. La **Figure III.D.8** présente les diffractogrammes de l'engobe de trois d'entre eux.

A la différence des sigillées italiques, ces engobes se caractérisent par la prépondérance du signal du corindon sur la phase spinelle. Le profil de ses raies témoigne d'une bonne cristallinité, ce qui, par analogie aux prélèvements argileux analysés au chapitre précédent (**II.D.3**), est en accord avec une cuisson aux alentours de 1050°C. Elles présentent toutefois un décalage constant vers les petits angles, signe d'un paramètre de maille plus grand

que celui du corindon pur. Comme pour l'hématite, d'après le traitement de type Rietvield réalisé en 2006 sur l'engobe de cinq fragments (**Sciau Ph. *et al.*, 2006**), ce décalage en 2theta se justifie par la présence d'environ 8% de fer dans la structure du corindon. D'après cette même étude, les cinq engobes étudiés contiennent 40% de corindon environ (en pourcentage d'oxyde), pour seulement 3 % de spinelle, la proportion d'hématite étant évaluée autour de 35% et le quartz à environ 20%. Parmi les phases minoritaires, le rutile a parfois également été détecté.

Les engobes d'Espalion présentent les mêmes caractéristiques minéralogiques que celles de La Graufesenque (**Figure III.D.9**). Pour ceux de Carrade et du Rozier (**Figure III.D.9**), le corindon est également prépondérant sur la phase spinelle, cependant les raies qui lui sont associées sont plus larges et moins intenses que pour les ateliers de La Graufesenque : c'est surtout le cas des engobes de Carrade pour qui le corindon a un signal très faible. La proportion de quartz est également plus importante pour ces deux ateliers. Il semble probable que les sigillées du Rozier, mais surtout de Carrade aient été cuites à des températures de cuisson moins élevées qu'à La Graufesenque ou à Espalion.

Les engobes d'Aspiran qui contiennent plus de magnésium que les autres, présentent des variations par rapport aux autres ateliers sud-gaulois. Le spinelle présente en effet un signal plus intense que celui du corindon.

Pour les engobes des sigillées de Montans, les modèles de diffraction montrent un peu plus de variations entre les échantillons (**Figure III.D.10**). Cependant ils présentent tous des caractéristiques similaires. Leur composition minérale est très proche de celle des engobes des ateliers de La Graufesenque, toutefois ils contiennent une plus forte proportion de corindon que ces derniers, en accord avec une quantité d'aluminium plus élevée. Un traitement de type Rietvield a également été réalisé en 2006 sur l'engobe de trois fragments attribués à Montans (**Sciau Ph. *et al.*, 2006**), et a mis en évidence la présence d'une proportion plus importante de corindon (46 %) et de quartz (23 %), mais une quantité plus faible d'hématite (30 %) et de spinelle (1.5%).

Il est clair que comme on l'a vu au chapitre précédent (**II.D.3**), le rapport Mg / Al influe directement sur le rapport spinelle / Corindon. Les engobes italiques se différencient ainsi nettement des sud-gaulois par la prépondérance de la phase spinelle et la quasi absence du corindon. Seuls les engobes de l'atelier d'Aspiran, qui contiennent plus de magnésium que ceux des autres centres, se rapprochent minéralogiquement parlant des sigillées italiques.

Comme cela avait déjà été constaté (**Dejoie C. *et al.,* 2005**), la matrice vitreuse contribue au diagramme de diffraction sous forme d'une bosse très large qui augmente le bruit de fond entre 0.10 et 0.17 en $\sin\theta/\lambda$. Même si elle est difficilement quantifiable, son intensité est proportionnelle à la quantité de phase amorphe. Or si l'on regarde les diagrammes obtenus pour ces différents ateliers on peut constater que cette large bosse est plus marquée pour les échantillons de la Graufesenque et de ces ateliers satellites (Le Rozier, Espalion et Aspiran), que pour tous les Italiques, ceux de Montans et également de Carrade, ce qui témoigne d'une plus forte proportion de la phase amorphe.

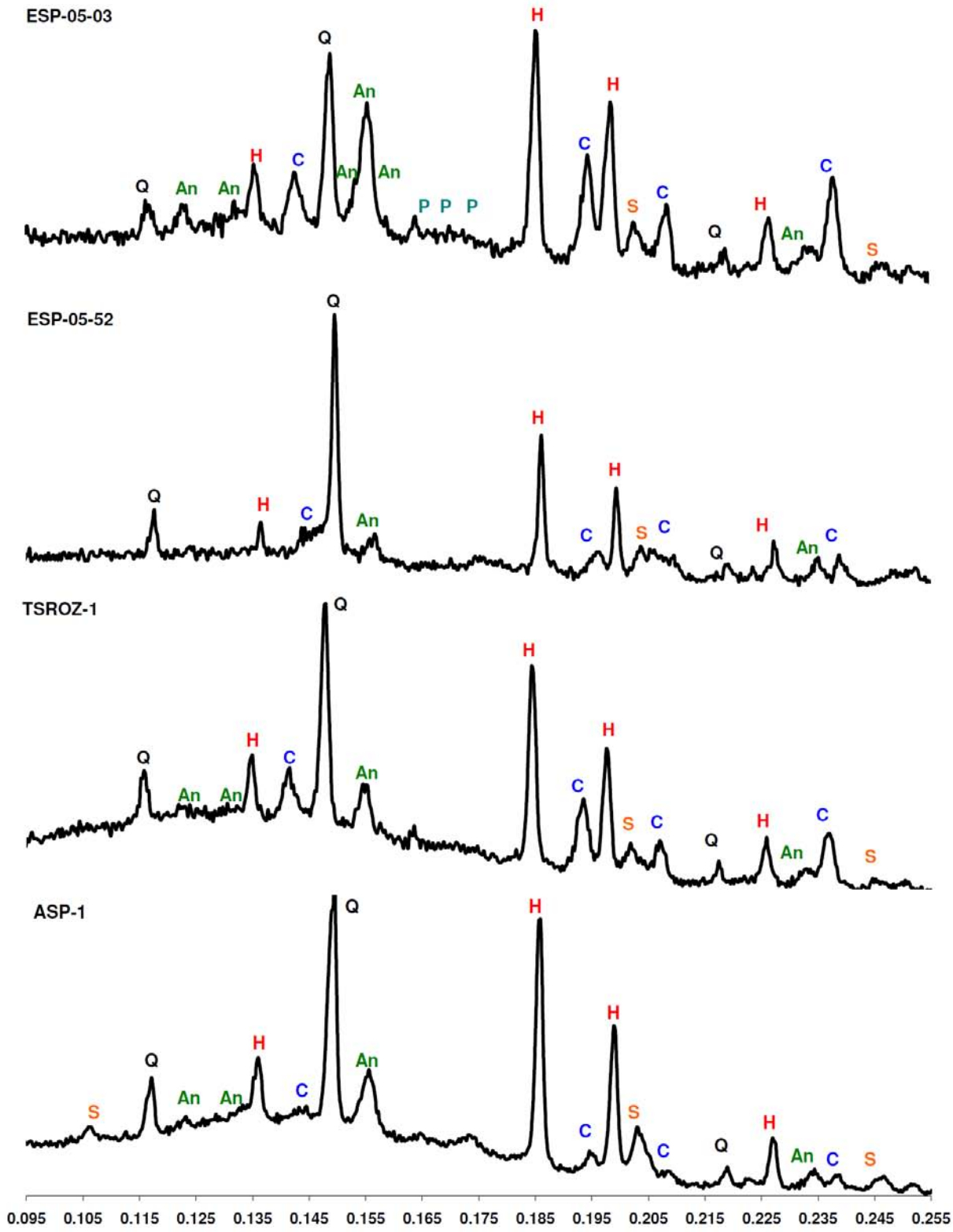


Figure III.D.9 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (λCuKα), réalisés au CEMES sur l'engobe de fragments de sigillées attribués aux ateliers d'Espalion, de Carrade, du Rozier et d'Aspiran (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite et P : Pyroxène).

Les études précédentes réalisées en 2005 et 2006 sur les engobes de sigillées de La Graufesenque et de Montans, ont permis d'estimer la proportion de phase vitreuse qu'ils contiennent : pour La Graufesenque, elle représente environ 85% de la masse totale de

l'engobe, mais seulement 75% environ pour Montans (**Dejoie C. *et al.* 2005** et **Sciau Ph. *et al.* 2006**). Les analyses réalisées par EELS (spectroscopie de perte d'énergie des électrons), lors de cette même étude (**Sciau Ph. *et al.* 2006**), ont également permis d'évaluer la composition chimique de cette matrice vitreuse. Elle est principalement constituée d'oxygène, de silicium et d'aluminium (dans un rapport relativement constant d'un atome d'aluminium pour quatre de silicium), mais également de potassium et de calcium en très faible proportion et répartis de façon hétérogène. Aucun métal de transition (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) n'a été détecté, ce qui implique une certaine transparence de la matrice vitreuse.

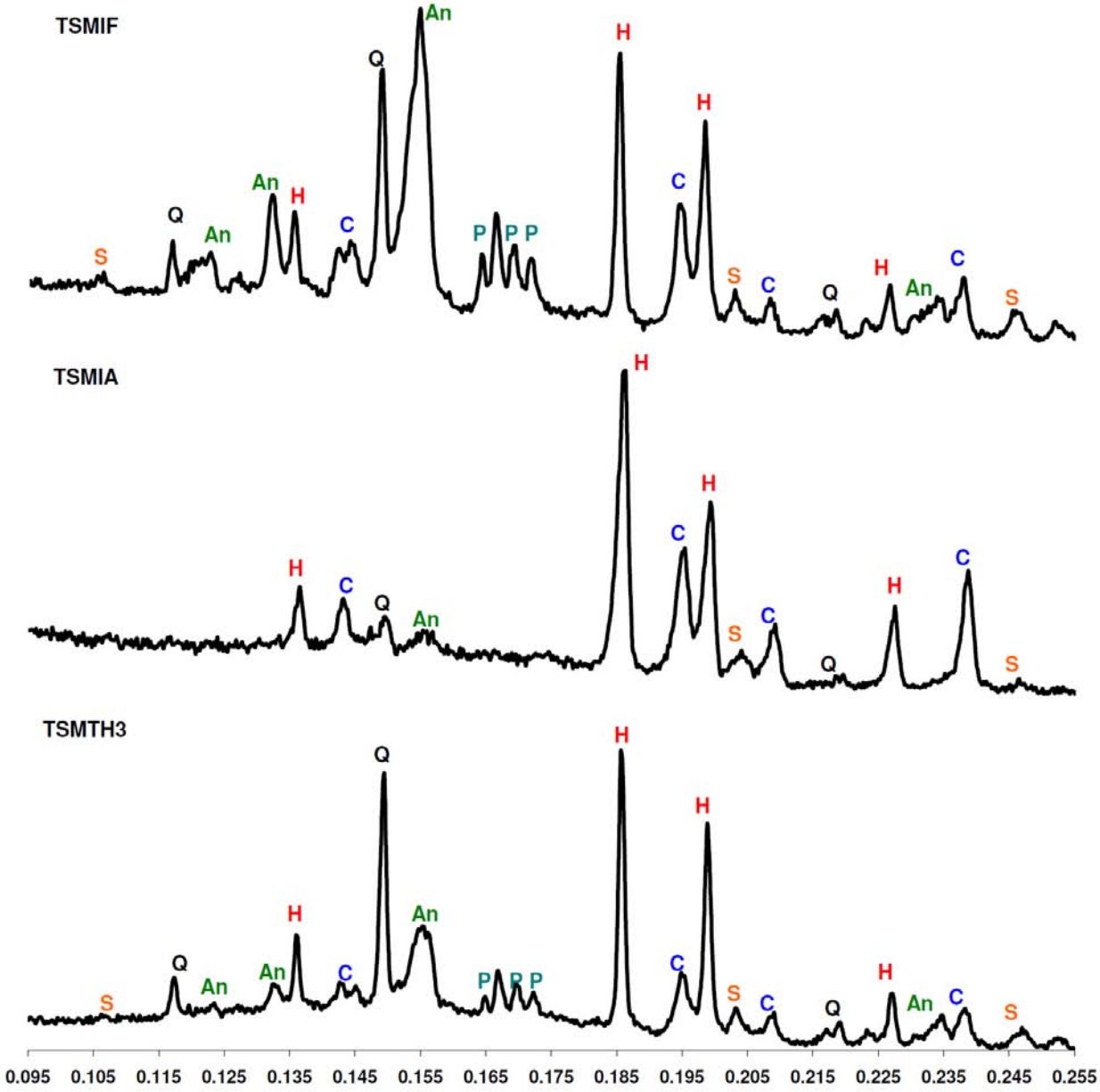


Figure III.D.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (λCuKα), réalisés au CEMES sur l'engobe de fragments de sigillées attribués à l'atelier de Montans et retrouvés sur ce site (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite et P : Pyroxène).

Ces résultats ont permis d'expliquer en partie pourquoi les engobes des productions de la Graufesenque présentent un aspect généralement plus brillant et de meilleure qualité que ceux de Montans. Ce sont les liaisons Si-O qui forment le squelette et donc la cohérence du

verre. Seule une quantité limitée d'atome de silicium peut donc être remplacée par de l'aluminium. Les engobes de Montans contiennent une plus faible proportion de silicium et une trop grande quantité d'aluminium qui ne leur permettent pas de former, même à haute température, autant de phase vitreuse qu'à la Graufesenque, d'où l'aspect plus terne de ces sigillées (**Dejoie C. *et al.* 2005**). Pour le fragment de la Graufesenque qui présente un engobe très brillant, la large bosse caractéristique de la phase amorphe est effectivement plus intense que pour les autres échantillons attribués à cet atelier (**Figure III.D.8**).

III.D.2.b) Analyse par microdiffraction des rayons X sur source synchrotron :

Afin de pouvoir relier composition chimique et composition minérale à une échelle adaptée, une ligne synchrotron (12.3.2) dédiée à la microdiffraction X (µXRD) a été utilisée. Ces analyses ont été réalisées à l'ALS (Advanced Light Source) à Berkeley (USA). La ligne utilisée est particulièrement adaptée à notre problématique et présente de nombreux avantages. Cette ligne nous permet de travailler en réflexion sur les mêmes échantillons préparés pour la microsonde, donc sur une coupe polie du tesson de sigillées. Il est ainsi possible d'étudier simultanément l'ensemble pâte-engobe et surtout de pouvoir isoler le signal de l'engobe de celui de la pâte. Le faisceau utilisé est relativement fin (environ $2x2\mu m^2$ sur l'échantillon) et permet de sonder avec précision un volume plus petit que ce que nous permet une installation classique. Cette ligne présente l'avantage d'être équipée d'un détecteur de fluorescence X nous renseignant également sur la composition chimique de la région analysée. Il nous est ainsi possible de relier les deux informations (chimique et minérale) à l'échelle du micron, sur une même zone.

Une dizaine d'échantillons aussi bien italiques que sud-gaulois ont été sélectionnés pour cette étude en fonction de la qualité et de l'épaisseur de leur engobe. Chacun de ces échantillons a été monté sur un support piézoélectrique XY, et scanné sous un microfaisceau monochromatique de rayons X de 6 KeV. Etant donné la profondeur de pénétration des rayons X (entre 5 et 10 µm en considérant l'énergie des photons, la géométrie du goniomètre et la composition des phases cristallines contenues dans ces échantillons), les informations obtenues ne concernent pas seulement la surface de l'échantillon, mais également un volume de matière. Un faisceau de 6 keV, a donc été choisi pour d'une part, limiter l'ampleur du bruit de fond lié à la fluorescence du fer (présent en forte quantité aussi bien dans l'engobe que dans la pâte), et d'autre part pour limiter au maximum la profondeur de pénétration du faisceau.

À chaque pas ($2x2\mu m^2$), le signal de la fluorescence X a été collecté à l'aide d'un détecteur germanium de haute pureté, et le signal de diffraction (pas de $2x4\mu m^2$) grâce à un détecteur CCD (Charge-Coupled Device) MAR TIFF. L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon était de 30°C, la position en 2theta de la caméra CCD a été fixée à 70°, et la distance entre la surface de l'échantillon et le détecteur était de 79 mm.

Les résultats obtenus sur cette ligne µXRD se présentent sous forme de diagrammes bidimensionnels (2θ ; X). L'un d'entre eux réalisé sur l'engobe d'un fragment italique attribué à l'atelier d'Arezzo est présenté dans la **Figure III.D.11**. Ils se caractérisent par des anneaux de diffraction de type Debye-Scherrer, qui permettent d'identifier les phases présentes, mais également d'évaluer la taille des cristallites en fonction de la taille du faisceau. La répartition des intensités le long de l'axe X, est en effet représentative de la taille des grains aussi bien que de leur orientation préférentielle, si elle existe (texture). Dans l'engobe les cristaux d'hématite, de spinelle et de corindon sont très petits (entre la dizaine de nanomètre à quelques dizaines de nanomètre) par rapport au volume sondé (une dizaine de μm^3). Beaucoup sont donc contenus dans ce volume et les anneaux caractéristiques de ces phases

sont continus. Au contraire, les grains de quartz sont pour la plupart de l'ordre de la taille du faisceau, voire plus gros. Dans ce cas, le volume analysé ne contient qu'un seul grain qui se manifeste par une simple tâche sur le diagramme. Pour les cristaux de taille intermédiaire, on obtiendra un anneau discontinu, composé de plusieurs tâches ponctuelles. En intégrant ces anneaux selon X, on perd cette information, mais on obtient un diagramme classique unidimensionnel (I(t)=f(2θ)), plus facile à indexer (**Figure III.D.11**).

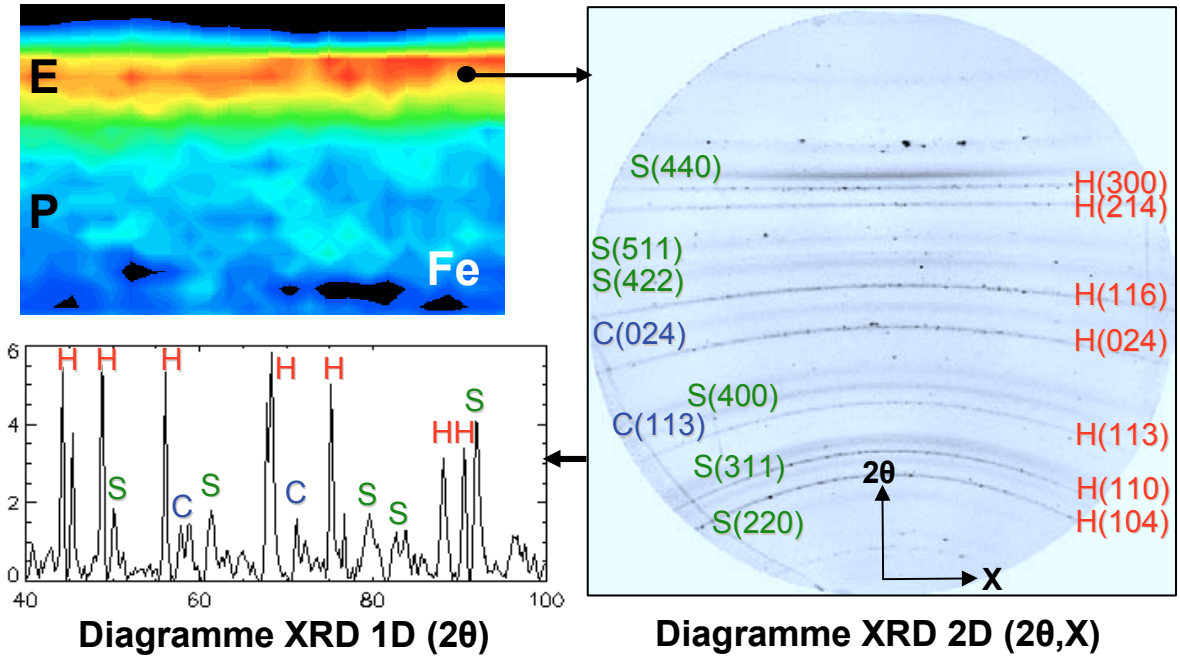


Figure III.D.11 : Diagramme XRD à 2 dimensions (2θ,X) enregistré à l'ALS et obtenu avec un microfaisceau RX monochromatique de 6 KeV, sur l'engobe du fragment arétin **TSAR-D** qui se caractérise sur la carte de fluorescence du fer, par une forte concentration (en rouge) en cet élément. L'intégration du diagramme selon X, permet d'obtenir un diagramme classique I=f(2θ).

Tous les diagrammes obtenus ont été calibrés à partir du quartz. Quel que soit l'échantillon considéré, les diagrammes de diffraction 2D réalisés sur l'engobe sont tous très similaires d'un point à l'autre, signe d'une bonne homogénéité à cette échelle. Ils se caractérisent par la présence des quatre espèces minérales précédemment identifiées par diffraction classique : l'hématite, le spinelle, le corindon et le quartz. Le Spinelle (S) et le corindon (C) se caractérisent par des anneaux continus qui impliquent la présence de cristaux de taille inférieure à quelques dizaines de nanomètres (**Figures III.D.11** et **III.D.12**). Pour les engobes italiques, le signal du spinelle est plus important que celui du corindon et les anneaux qui lui sont associés sont relativement larges par rapport aux autres phases, signe de grains de très petite taille. Contrairement à ce que l'on a pu observer en diffraction classique et ce que prévoit la théorie, l'anneau correspondant au plan 440 est toujours celui qui présente la plus forte intensité. C'est également le seul plan pour qui l'intensité n'est pas répartie pas de façon homogène sur l'anneau et se concentre autour de X=0 (**Figure III.D.11**), signe d'une texturation des cristaux de spinelle. L'échantillon étant observé en coupe, une orientation des cristaux parallèlement à la surface pourrait expliquer la plus forte intensité de l'anneau associé au plan 440.

Quel que soit l'échantillon étudié (italique ou sud-gaulois), les anneaux associés à l'hématite sont relativement fins et continus mais également parsemés de tâches ponctuelles, ce qui implique la présence d'un grand nombre de cristaux de taille submicrométrique ainsi que de quelques uns plus gros de l'ordre de quelques microns (**Figures III.D.11** et **III.D.12**).

Pour les engobes sud-gaulois qui présentent une granulométrie plus importante, sur le diagramme 2D, le nombre de tâches caractéristiques de grains d'hématite micrométriques, est plus élevé que pour les engobes italiques (**Figure III.D.12**). Dans l'engobe des sigillées Sud-gauloises, le quartz est associé à des tâches ponctuelles et isolées qui implique la présence de cristaux de taille micrométrique (micron). Ces tâches apparaissent plus rarement sur le diagramme 2D des engobes italiques, et pour ces vernis, le quartz est associé à des anneaux très fins (**Figure III.D.12**).

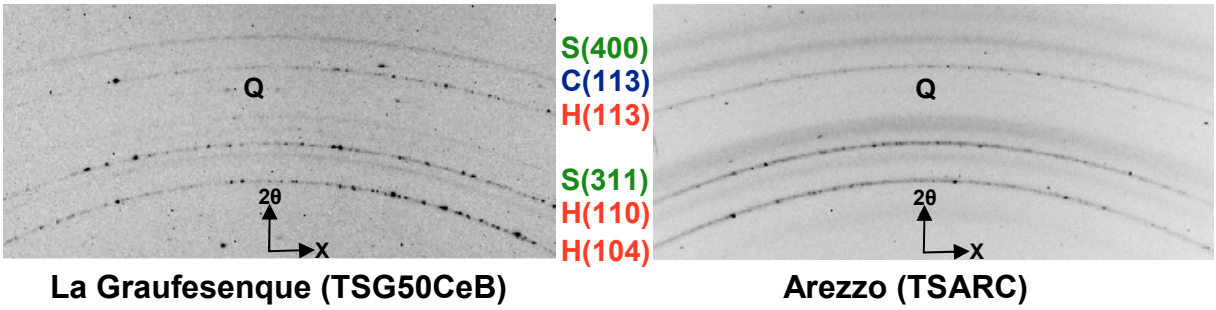


Figure III.D.12 : Diagrammes XRD à 2 dimensions (2θ,X) enregistré à l'ALS et obtenu avec un faisceau monochromatique de 6 KeV, sur l'engobe du fragment sud-gaulois **TSG50CeB**, et de l'échantillon arétin **TSAR-C**. Les segments des 6 anneaux représentés correspondent à l'hématite (H), au spinelle (S), au corindon (C) et au quartz (Q).

Les pâtes présentent une granulométrie beaucoup trop élevée pour la taille du faisceau. L'anorthite, le diopside, l'hématite et le quartz se caractérisent principalement par des pics isolés de forte intensité et seule la raie principale de l'anorthite et les anneaux de l'hématite forment presque un anneau discontinu.

En intégrant selon X, la ou une des raies principales de chaque phase (matérialisées par un anneau) pour chaque point enregistré, on obtient une cartographie minérale de la surface analysée, caractéristique de la répartition de la phase considérée selon le plan (hkl) choisi. Les cartes minéralogiques et les cartographies chimiques de fluorescence X réalisées sur la même surface d'analyse (d'environ 120 sur 180 μm^2), sont présentées ici pour trois échantillons : un fragment arétin **TSAR-D** (**Figures III.D.13** et **III.D.14**), un autre provenant de l'atelier de La Graufesenque **TSG50BrA** (**Figures III.D.15** et **III.D.16**), et un dernier attribué à Montans **TSMFEL-1** (**Figures III.D.17** et **III.D.18**).

Les cartographies chimiques mettent bien en évidence les différences de composition entre l'engobe et la pâte. En effet, contrairement à la pâte (**Figures III.D.13**, **III.D.15** et **III.D.17**), l'engobe (**Figures III.D.14**, **III.D.16** et **III.D.18**) se caractérise par une plus forte concentration en fer répartie de façon homogène, et une très faible quantité de calcium (Ca).

Notons que la carte minéralogique devient significative seulement pour des phases dont la taille moyenne des grains est très inférieure à celle du faisceau. Dans ce cas on obtient l'équivalent d'un diagramme de poudre et quel que soit l'anneau que l'on intègre, la répartition de cette phase est la même. C'est le cas du corindon qui est réparti de façon très homogène dans les engobes sud-gaulois et pour lequel on ne constate aucune variation entre les différentes cartographies qui lui sont associées (**Figures III.D.16** et **III.D.18**).

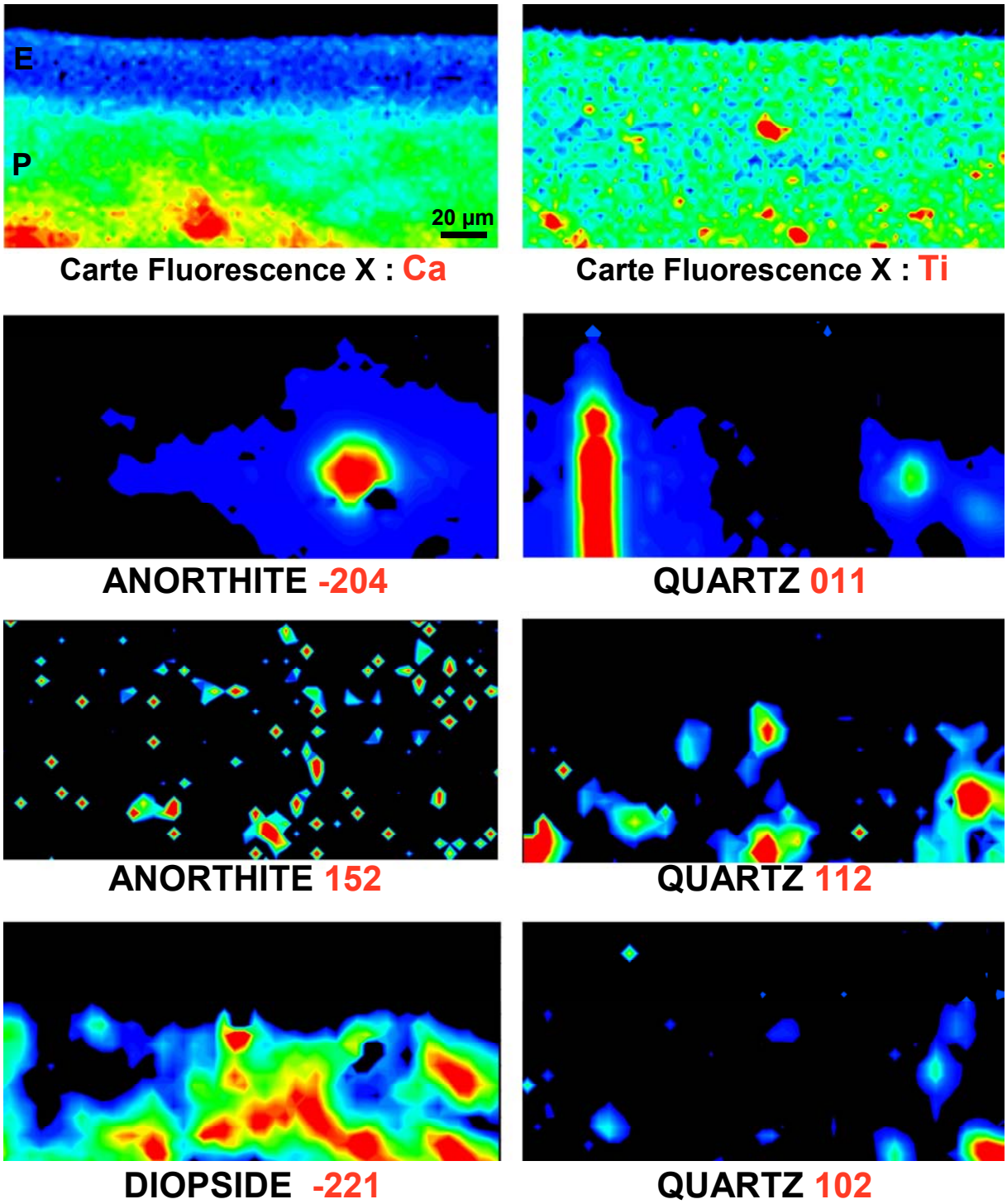


Figure III.D.13 : Cartographies µXRF (pas =2x2µm^2) du calcium et du titane, et cartographies minéralogiques associées (pas 4x4 µm^2) de l'anorthite, du diopside et du quartz obtenues en intégrant l'intensité d'un anneau de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment arétin **TSAR-D**. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

Pour le spinelle et l'hématite contenue dans l'engobe, le schéma est un peu différent. Même si tous les plans associés à l'hématite diffractent sur la quasi-totalité de la surface du vernis, certaines zones présentent un signal intense uniquement pour un seul plan et ce quel que soit l'échantillon considéré (**Figures III.D.14**, **III.D.16** et **III.D.18**). Ceci est lié à la présence de grains plus gros, de l'ordre du micron.

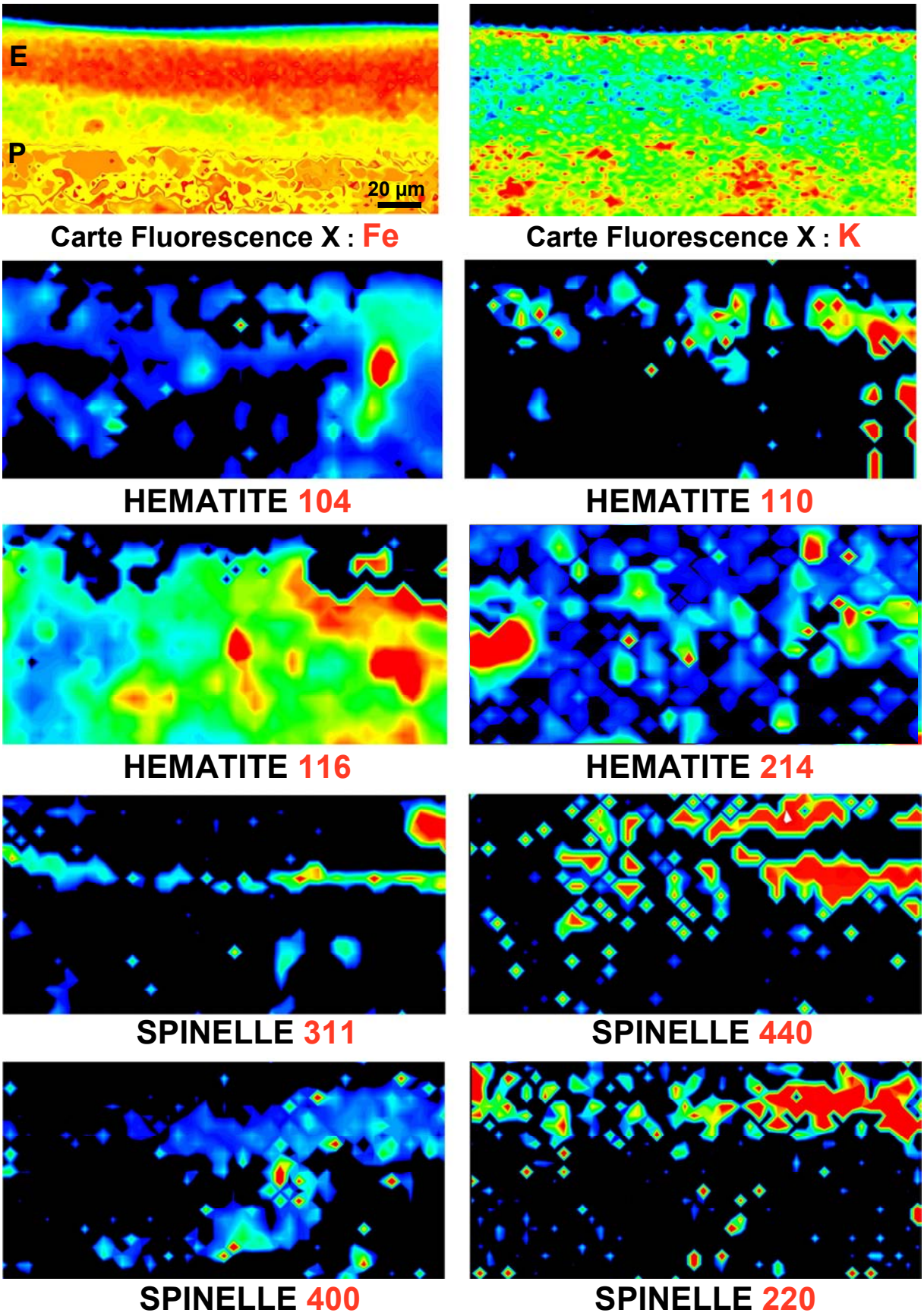


Figure III.D.14 : Cartographies µXRF (pas =2x2µm^2) du fer et du potassium, et cartographies minéralogiques associées (pas 4x4 µm^2) de l'hématite et du spinelle obtenues en intégrant l'intensité d'un anneau de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment arétin **TSAR-D**. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

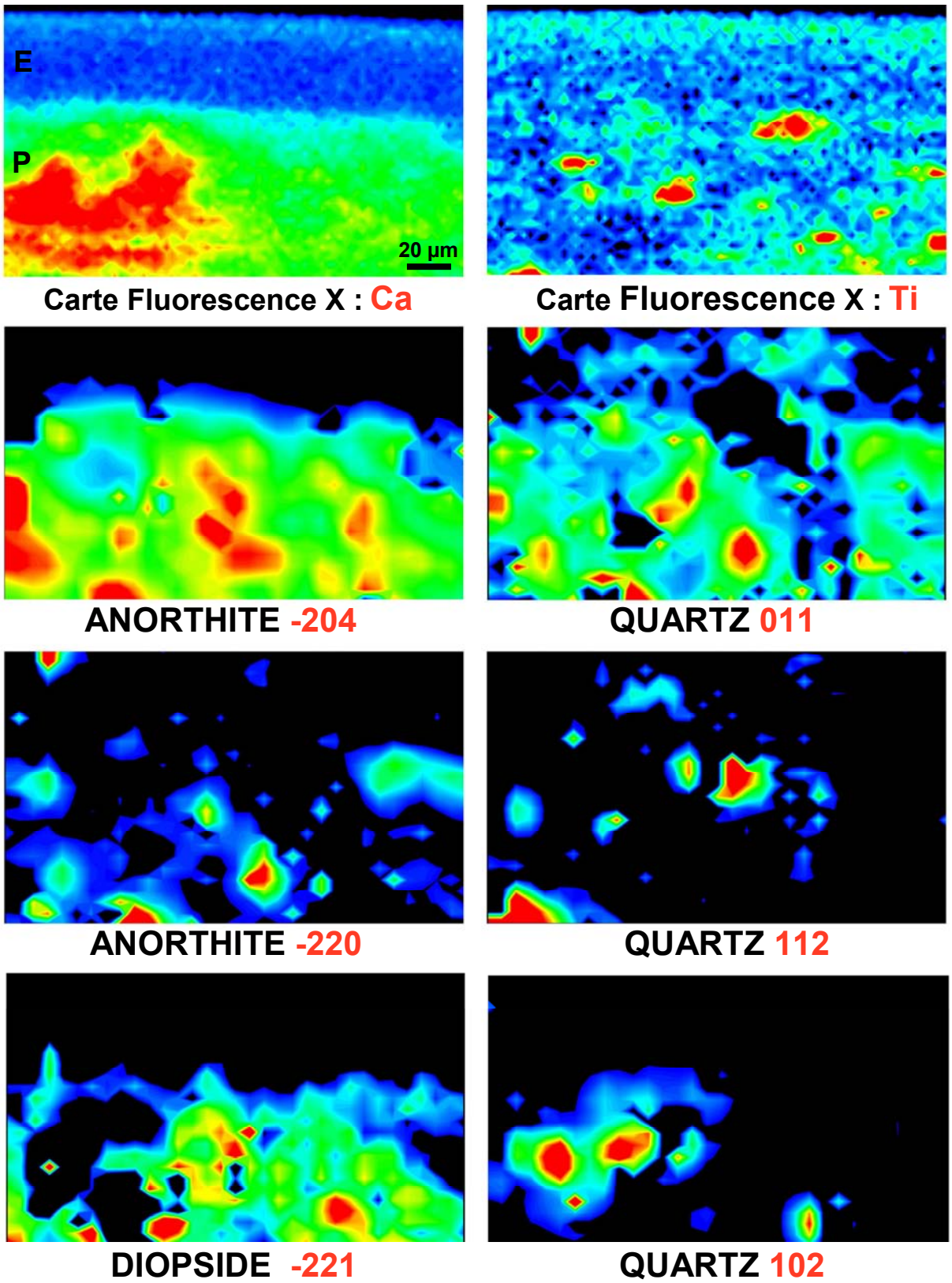


Figure III.D.15 : Cartographies µXRF (pas =2x2µm^2) du calcium et du titane, et cartographies minéralogiques associées (pas 4x4 µm^2) de l'anorthite, du diopside et du quartz obtenues en intégrant l'intensité d'un anneau de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment **TSG50BrA** attribué à l'atelier de La Graufesenque. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

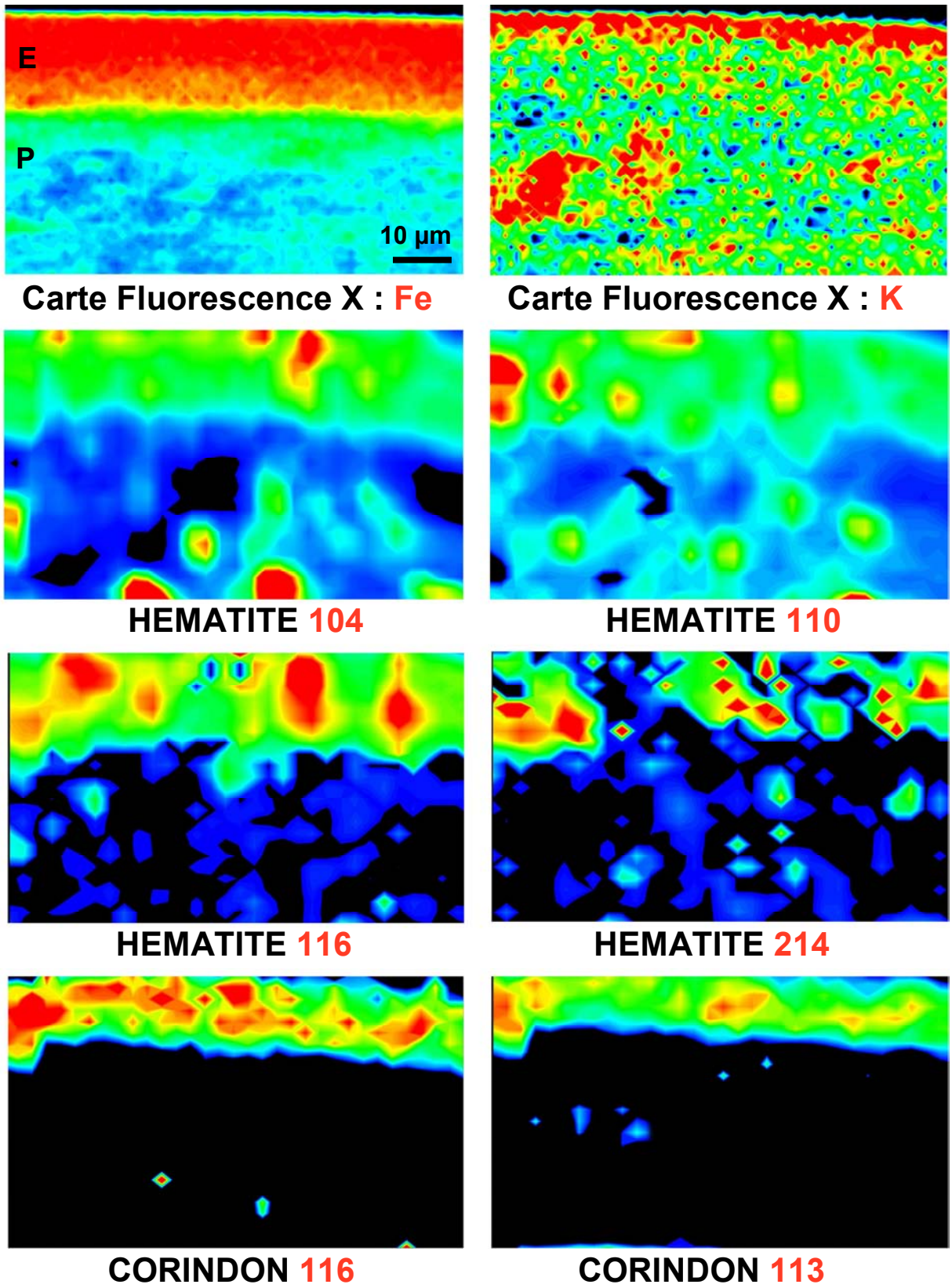


Figure III.D.16 : Cartographies µXRF (pas =2x2µm^2) du fer et du potassium, et cartographies minéralogiques associées (pas 4x4 µm^2) de l'hématite et du corindon obtenues en intégrant l'intensité d'un anneau de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment **TSG50BrA** attribué à l'atelier de La Graufesenque. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

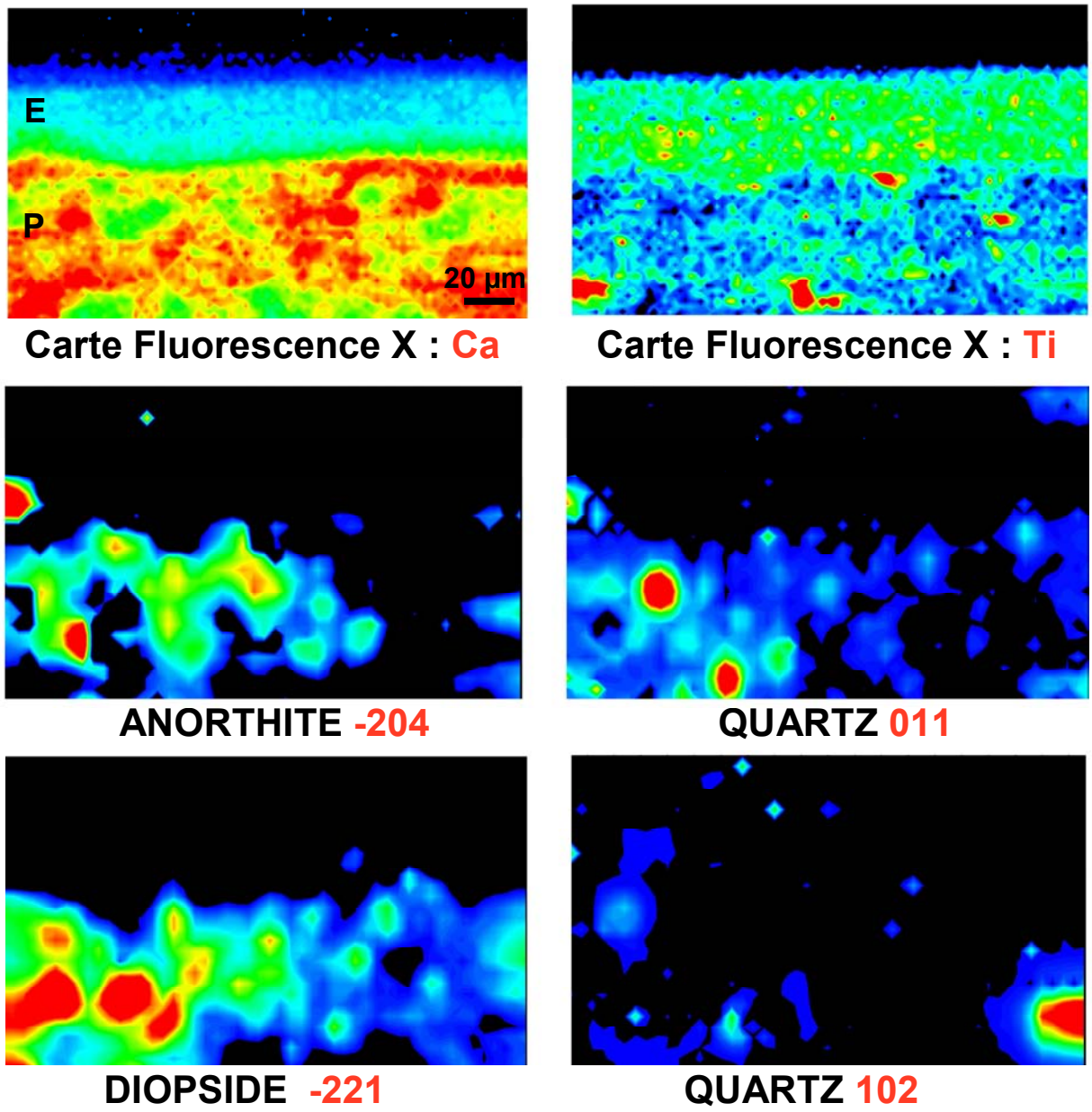


Figure III.D.17 : Cartographies µXRF (pas =2x2µm^2) du calcium et du titane, et cartographies minéralogiques associées (pas 4x4 µm^2) de l'anorthite, du diopside et du quartz obtenues en intégrant l'intensité d'un anneau de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment **TSMFEL1** attribué à l'atelier de Montans. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

Pour le spinelle des vernis italiques, seul le plan 440 diffracte sur toute la surface de l'engobe, ce qui implique comme on l'a vu, une orientation particulière des cristaux. Les grains contenus à l'interface pâte-engobe ne sont en revanche pas texturés et apparaissent clairement sur la cartographie associée au plan 311 (**Figure III.D.14**).

On peut également constater que la répartition des cristaux de spinelle, dans les engobes italiques, est plus hétérogène que celle des cristaux de corindon dans les sud-gaulois, pourtant du même ordre de grandeur (**Figures III.D.14**, **III.D.16** et **III.D.18**). Ceci est assez cohérent avec les conclusions obtenues au chapitre **II**. En effet, contrairement au corindon qui se forme dans la matrice vitreuse, les cristaux de spinelles apparaissent au sein des feuillets d'argiles à partir du magnésium contenu dans celle-ci. Si cet élément n'est pas réparti de façon homogène, les cristaux ne le seront pas non plus.

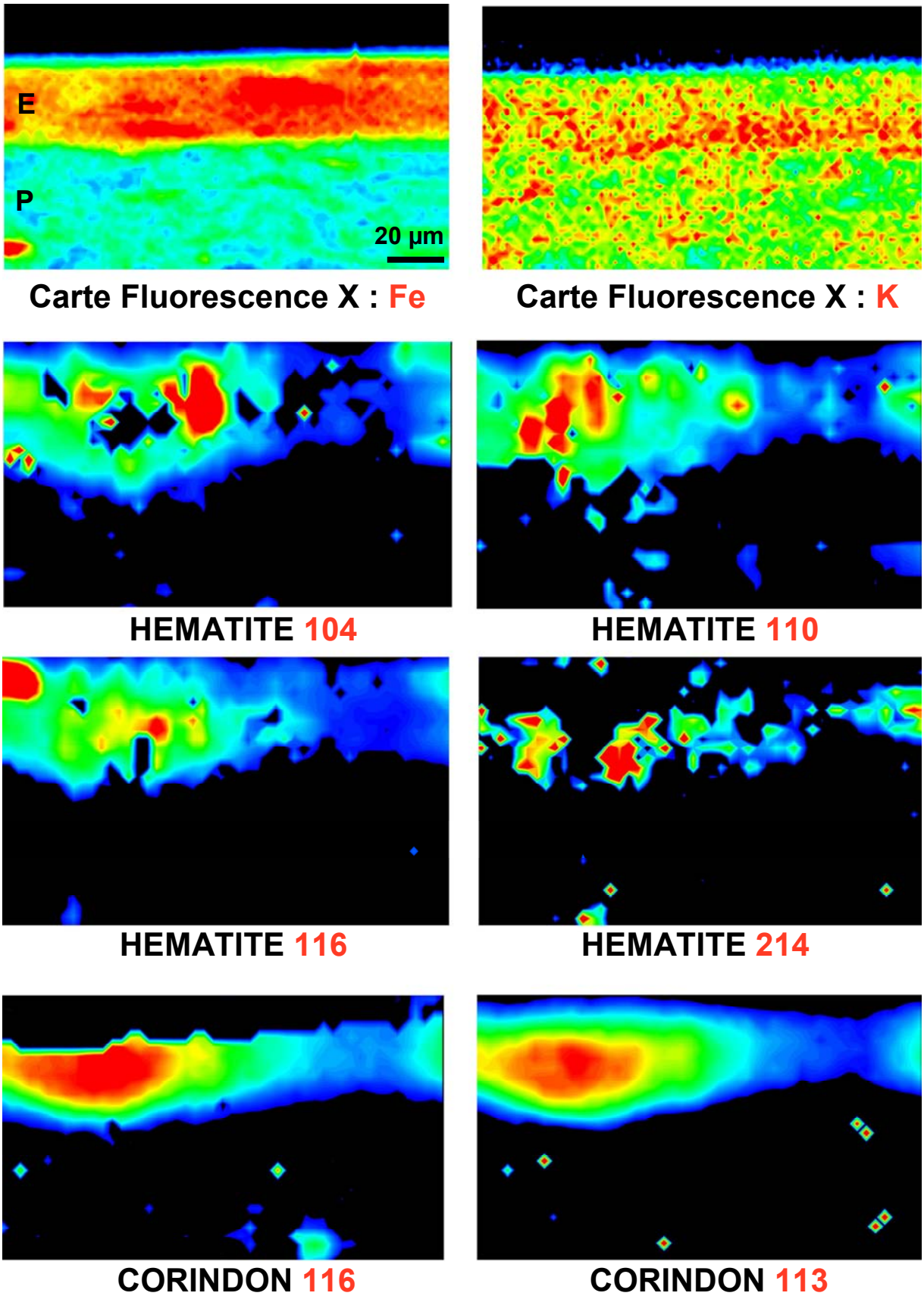


Figure III.D.18 : Cartographies µXRF (pas =2x2µm^2) du fer et du potassium, et cartographies minéralogiques associées (pas 4x4 µm^2) de l'hématite et du corindon obtenues en intégrant l'intensité d'un anneau de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment **TSMFEL1** attribué à l'atelier de Montans. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

Comme on l'a vu, les pâtes présentent une granulométrie beaucoup trop élevée pour la taille du faisceau, les cartes minéralogiques associées à l'anorthite, le diopside, l'hématite et le quartz sont donc différentes d'un plan à l'autre et ne sont donc pas caractéristiques de la répartition totale de ces phases décalage (**Figures III.D.13**, **III.D.15** et **III.D.17**). Ces cartes nous permettent quand même d'évaluer la taille de ces cristaux ainsi que leur répartition au sein de la petite parcelle de pâte analysée. Quel que soit l'échantillon considéré, ces quatre phases se répartissent de façon très hétérogène dans la pâte et la taille des cristaux s'étale du micron à quelques dizaines, la plupart ne dépassant pas les 20µm.

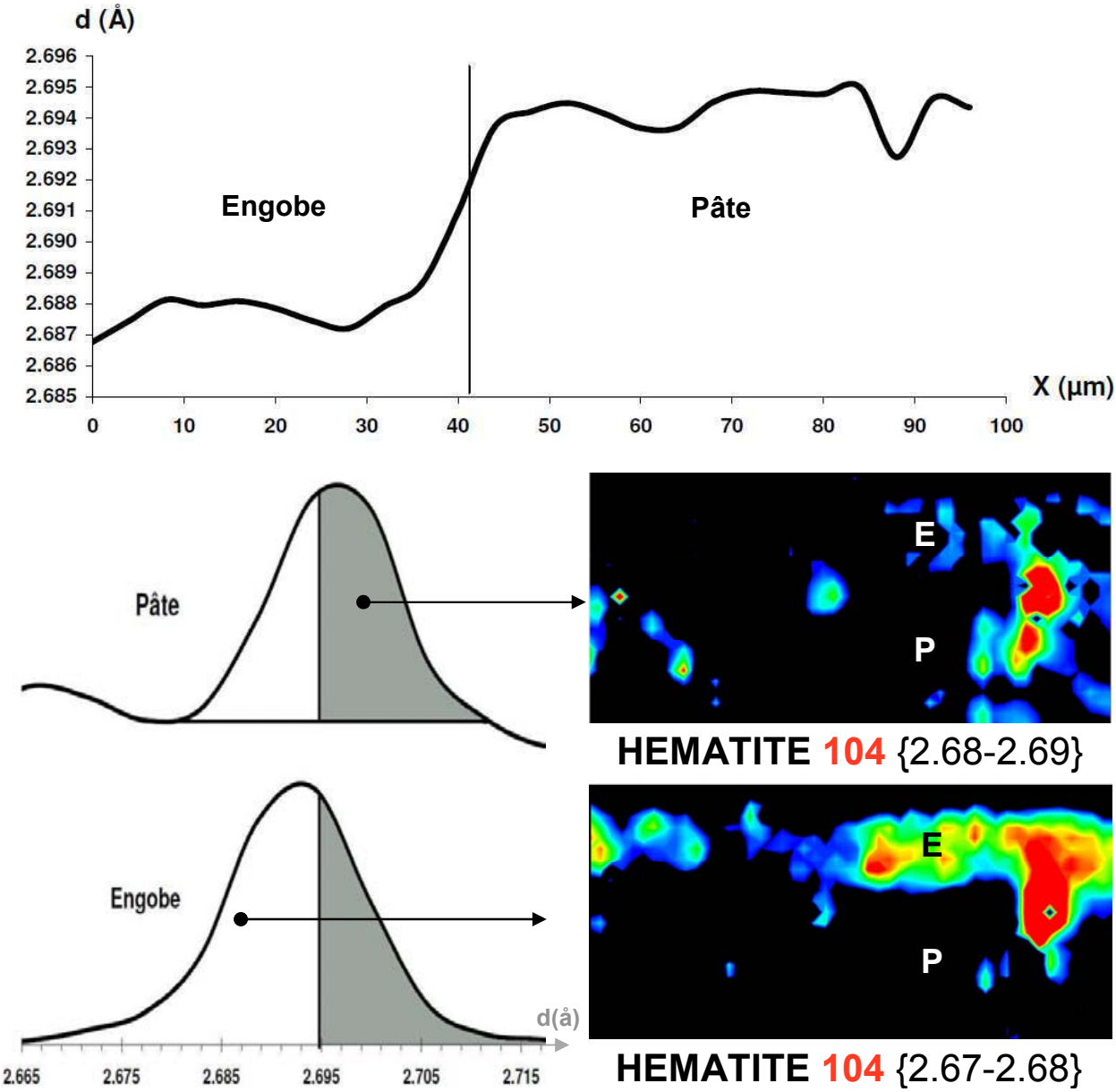


Figure III.D.19: Evolution de la distance inter-réticulaire d(104) de l'hématite, sur une ligne de profil pâte-engobe du fragment arétin **TSAR-D,** et cartographies minéralogiques (pas 4x5 µm^2) obtenues en intégrant sur deux fenêtres différentes, l'anneau (104), afin de mettre en évidence la variation du paramètre de maille qui existe entre l'hématite contenue dans la pâte de celle de l'engobe. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

Les pâtes des sigillées de Montans se différencient des autres par une faible proportion d'hématite (**Figure III.D.17**). Mais pour les sigillées italiques et celles de La Graufesenque dont les pâtes en contiennent plus, on observe un décalage systématique entre les raies de l'hématite contenue dans la pâte et celles de l'engobe. Les lignes de profil présentées dans les **Figures III.D.19** et **III.D.20**, montrent bien les variations de la distance inter-réticulaire des plans (104) qui existent entre la pâte et l'engobe.

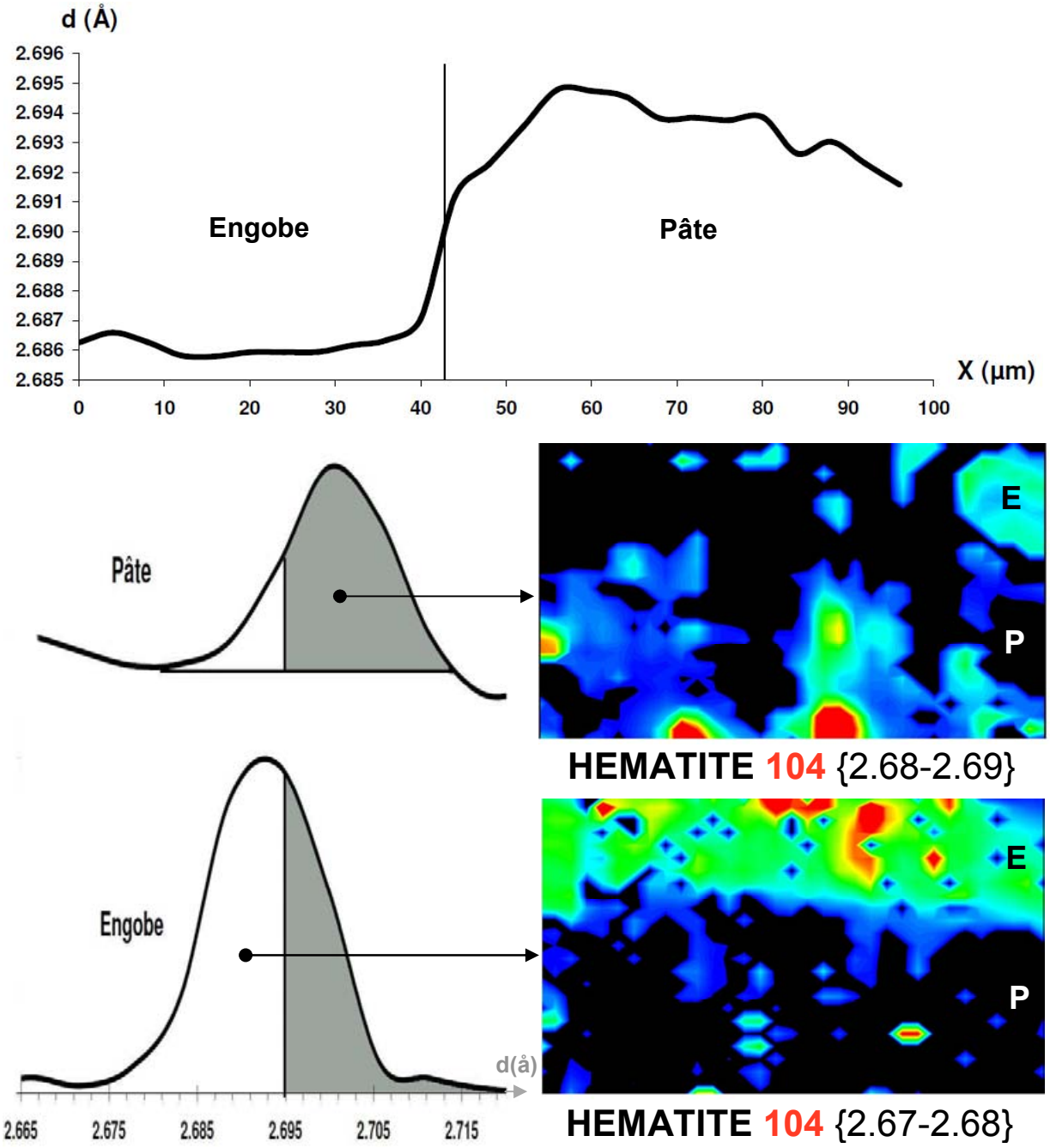


Figure III.D.20 : Evolution de la distance inter-réticulaire d (104) de l'hématite, sur une ligne de profil pâte-engobe du fragment **TSG50BrA** (La Graufesenque)**,** et cartographies minéralogiques (pas 4x5 µm^2) obtenues en intégrant sur deux fenêtres différentes, l'anneau (104), afin de mettre en évidence la variation du paramètre de maille qui existe entre l'hématite contenue dans la pâte de celle de l'engobe. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

Deux cartographies minérales obtenues en intégrant l'intensité de l'anneau associé au plan 104 de l'hématite, selon des fenêtres d'intégration légèrement différents (2.67-2.68 et 2.68-2.69), sont également présentées : tandis que l'hématite contenue dans la pâte se caractérise par des paramètres de mailles proches du cristal pur de référence, les cristaux de l'engobe s'en éloignent considérablement, en accord avec une substitution des atomes de fer par des atomes d'aluminium et de titane (**Figures III.D.19** et **III.D.20**). On perçoit toutefois, sur toutes les raies de l'hématite de l'engobe, un épaulement bien marqué à la position théorique de l'hématite pure (**Figures III.D.19** et **III.D.20**), ce qui pourrait indiquer la présence de cristaux non substitués. Les variations de la distance d(104) observées entre l'engobe et la pâte sont encore plus marquées pour les sigillées sud-gauloises, les cristaux d'hématite de leur engobe présentant un paramètre de maille apparemment plus petit que dans le cas des italiques.

III.D.2.c) Etude de la microstructure par Microscopie électronique en transmission :

Afin d'évaluer plus précisément la taille et la répartition des différentes phases contenues au sein de l'engobe, des lames minces ont été préparées à partir de différents fragments de sigillées italiques et sud-gauloises, puis observées par microscopie électronique en transmission en champ clair. A l'échelle nanométrique, les engobes des sigillées sont constitués d'une matrice vitreuse dans laquelle sont dispersés de très petits cristaux de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

Les engobes des sigillées italiques se caractérisent principalement par la présence d'hématite et de spinelle. Comme on a pu le constater pour les prélèvements d'argiles illitiques analysés précédemment (cf § **II.D**), le spinelle se présente sous forme de petits cristaux de formes aciculaires (en baguettes) de quelques nanomètres seulement, qui parsèment la matrice vitreuse. Ces cristaux sont tous orientés parallèlement à la surface de l'engobe, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur synchrotron. C'est également tout à fait en accord avec ce qui a pu être établi au chapitre précédent (cf § **II.D**), à savoir que les cristaux de spinelle se forment au sein des feuillets d'argile à partir du magnésium et de l'aluminium qu'elle contient et gardent cette orientation après la disparition de celle-ci.

Les cristaux d'hématite de taille plus importante se répartissent de façon plutôt hétérogène au sein de l'engobe. La grande majorité ont une forme angulaire, plutôt carrée voir parallélépipédique, et leur taille ne dépasse pas les 100 nm (**Figure III.D.21**). On peut constater que certain d'entre eux sont plus ou moins alignés parallèlement à la surface de l'engobe. Comme pour les cristaux de spinelle, ces observations seraient en bon accord avec la formation de cristaux d'hématite au sein même des feuillets d'argile, lors de la décomposition de cette dernière. Les quelques cristaux d'hématite de taille plus importante (supérieure à 200 nm) qui apparaissent ponctuellement, présentent une forme plus arrondie : leurs arrêtes semblent effectivement plutôt émoussées (**Figure III.D.21**).

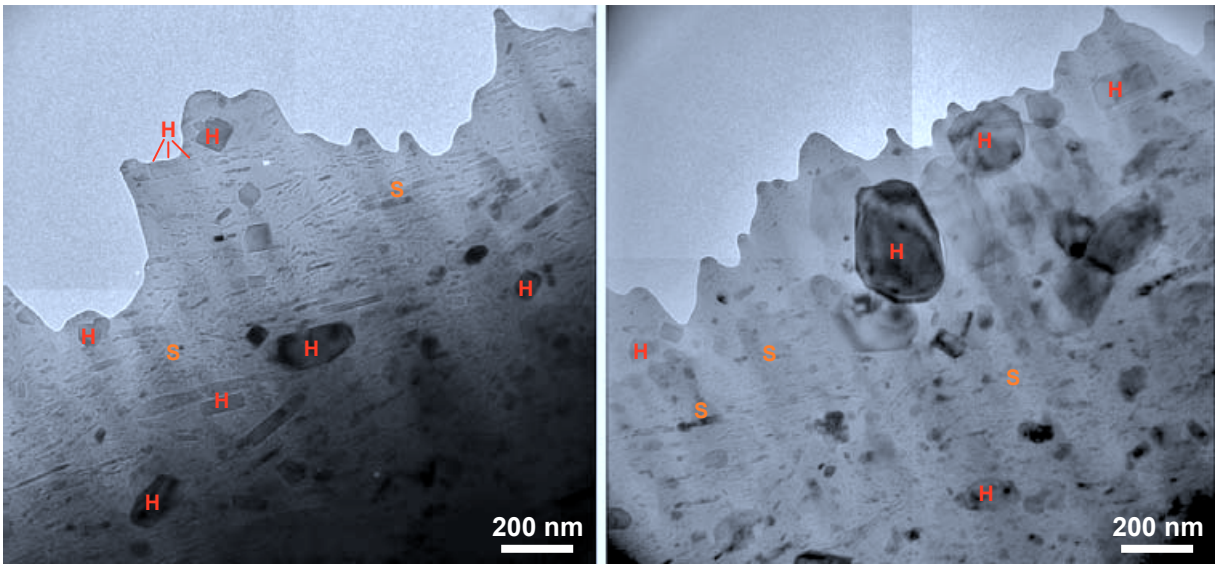


Figure III.D.21 : Image en champ clair (microscopie électronique à transmission) de l'engobe du fragment de sigillée italique attribué à l'atelier d'Arezzo, **TSAR-A** (S : spinelle, H : hématite).

En ce qui concerne les engobes des sigillées sud-gauloises, aussi bien de La Graufesenque que de Montans, ils se caractérisent tous par la prépondérance de l'hématite et du corindon (**Figure III.D.22** et **III.D.23**).

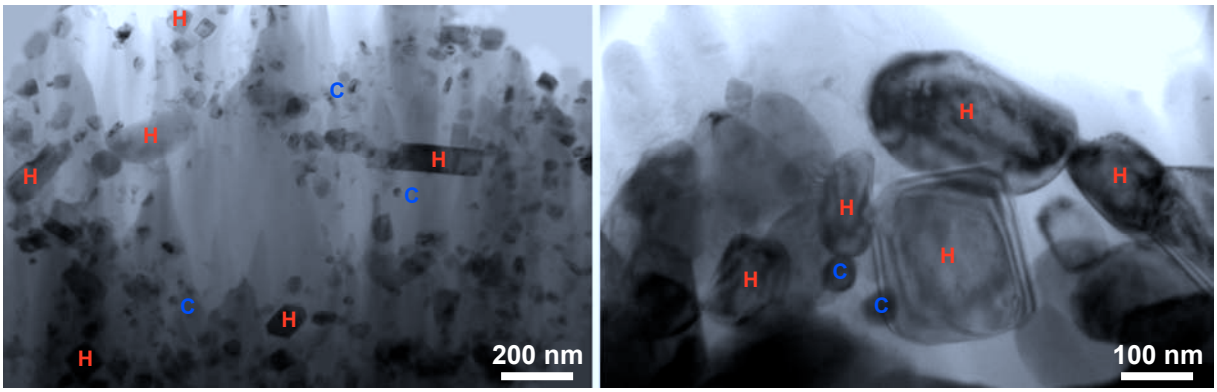


Figure III.D.22 : Image en champ clair (microscopie électronique à transmission) de l'engobe du fragment de sigillée italique attribué à l'atelier de La Graufesenque, **TSG50Gl-1** (C : corindon, H : hématite).

Les cristaux de corindon ne dépassent jamais les 50 nm et sont toujours de forme sphérique en accord avec leur formation au sein de la matrice vitreuse dans laquelle ils sont répartis aléatoirement. On ne constate en effet aucune orientation ou organisation particulière des différents cristaux présents. Comme pour les sigillées italiques, la grande majorité des cristaux d'hématite répartis de façon hétérogène dans la matrice, ont une forme angulaire et leur taille ne dépasse pas les 100 nm. D'autres, plus rares mais de taille plus importante (supérieure à 200 nm) sont plus émoussés.

Ponctuellement quelques cristaux d'orthose (feldspath potassique) et de mullite ont pu être identifiés, dans l'engobe de certains fragments de sigillées de Montans (**Figure III.D.23**). Comme l'étude des prélèvements argileux nous a permis de le démontrer, la formation de

mullite à ces températures, implique nécessairement la présence, au départ, de kaolinite ne serait-ce qu'à l'état sporadique, ce qui est cohérent avec les fortes teneurs en aluminium mesurées dans les vernis de Montans.

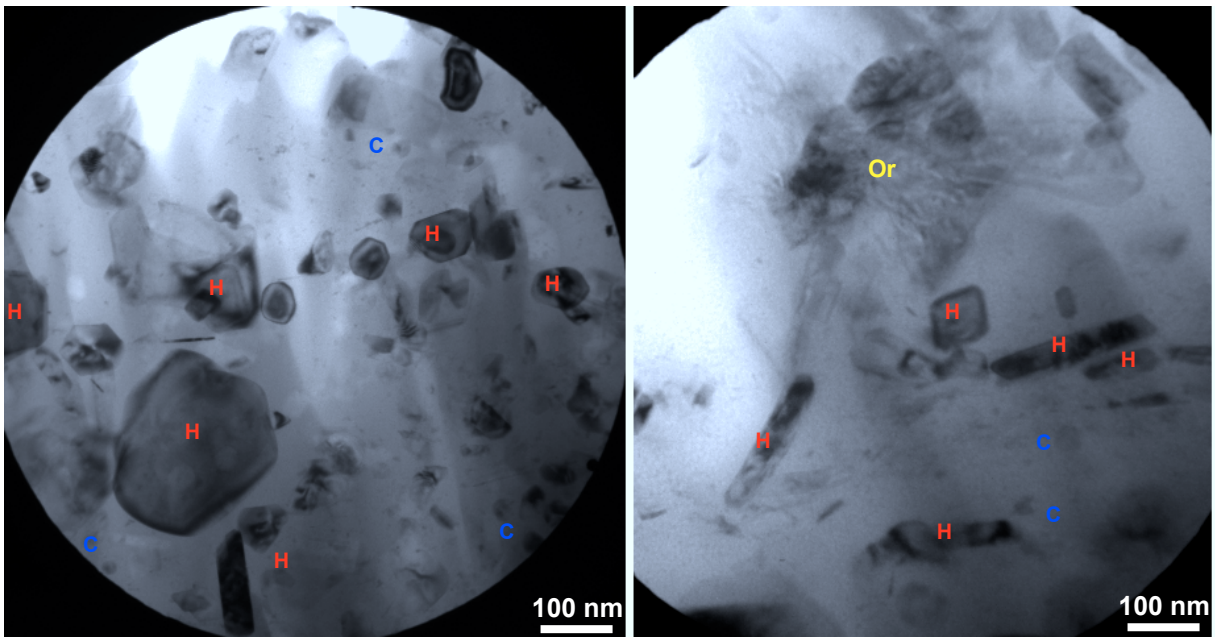


Figure III.D.23 : Image en champ clair (microscopie électronique à transmission) de l'engobe du fragment de sigillée italique attribué à l'atelier de Montans, **TSMI-F** (C : corindon, H : hématite, Or : Orthoclase).

III.D.2.d) Etude de la microstructure par spectroscopie Raman :

Les premiers résultats obtenus par spectroscopie Raman sur les engobes des sigillées sud-gauloises, avaient permis de mettre en évidence la forte contribution du spectre de l'hématite et l'impossibilité de pouvoir détecter les autres phases de faible polarisabilité comme le corindon (**Zoppi A. *et al.*, 2006**). Cette même publication (**Zoppi A. *et al.*, 2006**) a en revanche montré que le spectre de l'hématite observé dans les engobes ne correspondait pas exactement à celui de l'hématite pure. Les raies présentaient en effet un élargissement et un décalage en fréquence systématique et une bande supplémentaire était également observée vers 680 cm^{-1}.

L'étude de l'évolution en température du spectre Raman des différents prélèvements argileux sélectionnés, nous a permis de confirmer que cette bande était directement associée à l'hématite, et que, quel que soit l'échantillon considéré, son apparition coïncidait avec l'amplification et le décalage vers les hautes fréquences du signal de cette phase (cf § **II.D.4.b**). Nous avons également pu démontrer que cette modification du spectre Raman correspondait aux changements observés en DRX (diminution du volume de la maille et augmentation de la cristallinité), nous confortant ainsi dans l'hypothèse que cette bande à 685 cm^{-1} était directement liée à un phénomène de substitution des atomes de fer dans la structure de l'hématite. La substitution du fer par des atomes d'aluminium, entraîne bien l'apparition d'une bande à 685 cm^{-1}, mais d'intensité beaucoup plus faible que ce que l'on observe dans le cas des engobes de sigillées (**Zoppi A. *et al.*, 2008**). Les études par EELS (**Sciau Ph. *et al.*, 2006**), ayant montré que les cristaux d'hématite contenaient de l'aluminium et du titane ($(Fe_{0.88}Al_{0.08}Ti_{0.04})_2O_3$), l'hypothèse de la double substitution comme origine de la bande intense à 685 cm^{-1}, s'impose à présent de façon évidente. La liaison Ti-O présente, de plus, une forte polarisabilité (**Wang A. *et al.*, 2004***),* et de nombreux oxydes de fer et de titane

comme l'ulvospinelle (Fe_2TiO_4) ou encore la pseudobrookite (Fe_2TiO_5) se caractérisent par une bande très intense à cette même fréquence.

Dans le cadre de cette nouvelle étude, l'engobe d'un peu plus d'une centaine de fragments de sigillées (quarante italiques, quarante attribués à La Graufesenque, quinze à Montans et quinze autres à Espalion) a été analysée par spectroscopie Raman dans les même conditions que les prélèvements argileux (cf § **II.D.3.c**). Les spectres obtenus pour trois d'entre eux (un italique, un de La Graufesenque et un de Montans) sont présentés dans la **Figure III.D.24**.

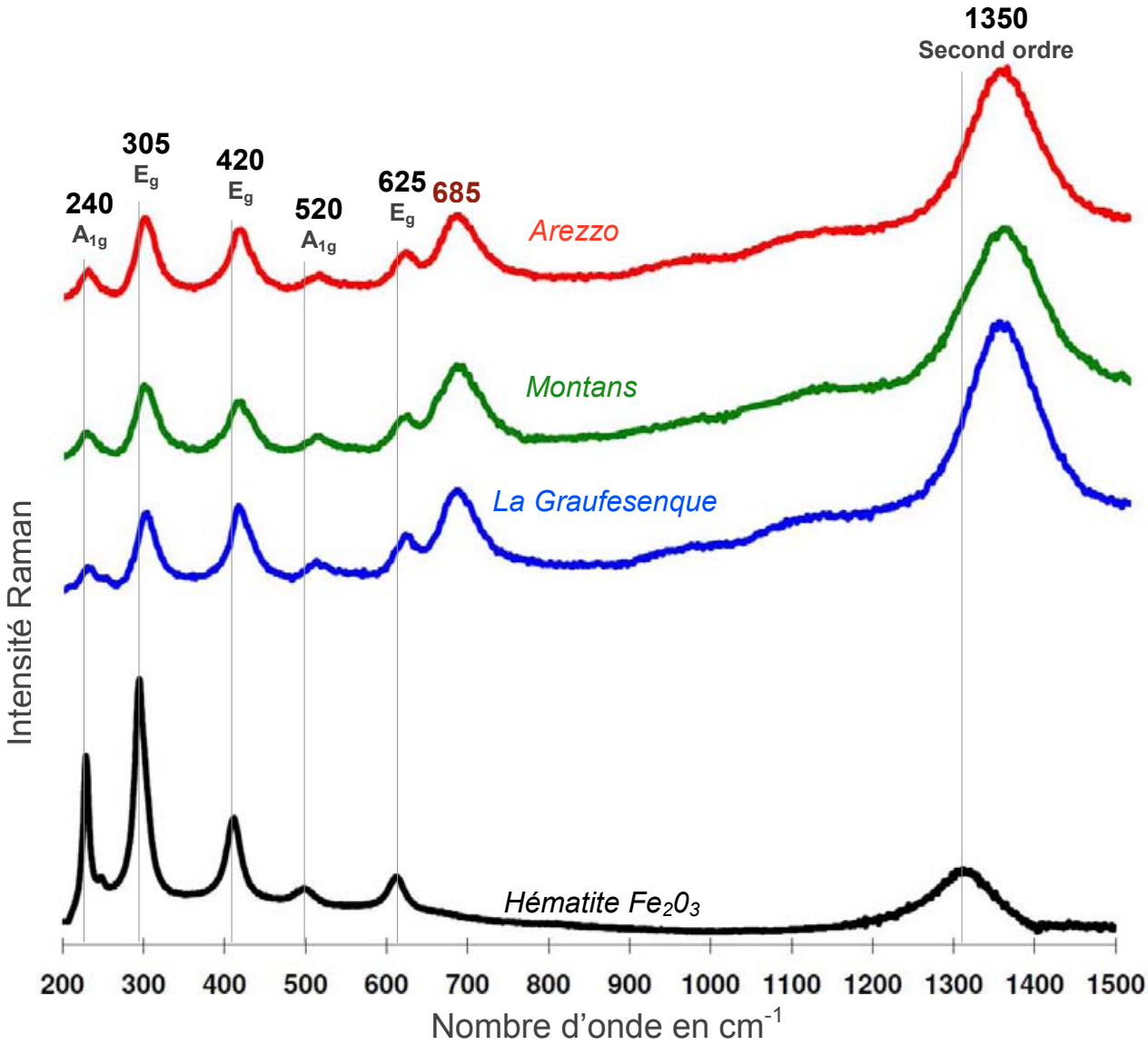


Figure III.D.24 : Spectres Raman normalisés obtenus à température ambiante sur le fragment de sigillée arétine **TSAR-D**, les deux échantillons sud-gaulois **TSGBD29D** de La Graufesenque et **TSMIV** de Montans et sur un cristal d'hématite pur.

Les spectres enregistrés sur les engobes italiques présentent de grandes similitudes avec ceux des sud-gaulois, et ce malgré les variations minéralogiques qui les différencient (spinelle / corindon). Seul le signal de l'hématite apparaît : le spinelle, comme le corindon dans les engobes sud-gaulois, n'est jamais détecté sur aucun spectre, quelle que soit la puissance ou la longueur d'onde du laser utilisé. L'hématite a en effet une réponse Raman très forte par rapport à ces deux phases et la très petite taille de leurs cristaux (quelques dizaines

de nanomètres) entraînent de plus un élargissement des pics, qui les rend difficilement dissociables du bruit de fond, et donc identifiables. Parfois sur quelques spectres, un léger pic attribuable au quartz, apparaît autour de 460 cm^{-1}. Ces spectres sont également très proches de ceux enregistrés sur les fractions fines des prélèvements argileux étudiés précédemment, et sont caractéristiques d'une hématite doublement substituée : les raies présentent en effet un élargissement et un décalage en fréquence par rapport au spectre d'hématite de référence (**Figure III.D.24**) et une bande de forte intensité apparaît systématiquement à 685 cm^{-1}.

L'étude des argiles nous a permis de mettre en évidence que l'intensité de la bande à 685 cm^{-1} et du rapport I(685) / I(625), dépendait du degré de substitution des cristaux d'hématite et donc de la température de cuisson (cf § **II.D.3.c**). L'étude de la composition minérale des pâtes et des engobes, met en évidence une température de cuisson plus faible pour les sigillées italiques que pour les sud-gauloises et en particulier celles de La Graufesenque. Les analyses réalisées par microdiffraction (cf § **III.D.2.b**) montrent également que les cristaux d'hématite des engobes italiques présentent des paramètres de maille plus grands que ceux des sud-gaulois, ce qui implique un degré de substitution plus faible, cohérent avec une température de cuisson moins élevée. Si l'intensité de la bande à 685 cm^{-1} dépend directement de ce facteur, le rapport d'intensité I(685) / I(625) des spectres Raman de l'engobe, devrait pouvoir permettre de différencier ces deux productions entre elles. Le graphique de la **Figure III.D.25** présente l'évolution de ce rapport I(685) / I(420) en fonction du rapport I(685) / I(625), pour les engobes des sigillées italiques et ceux de La Graufesenque.

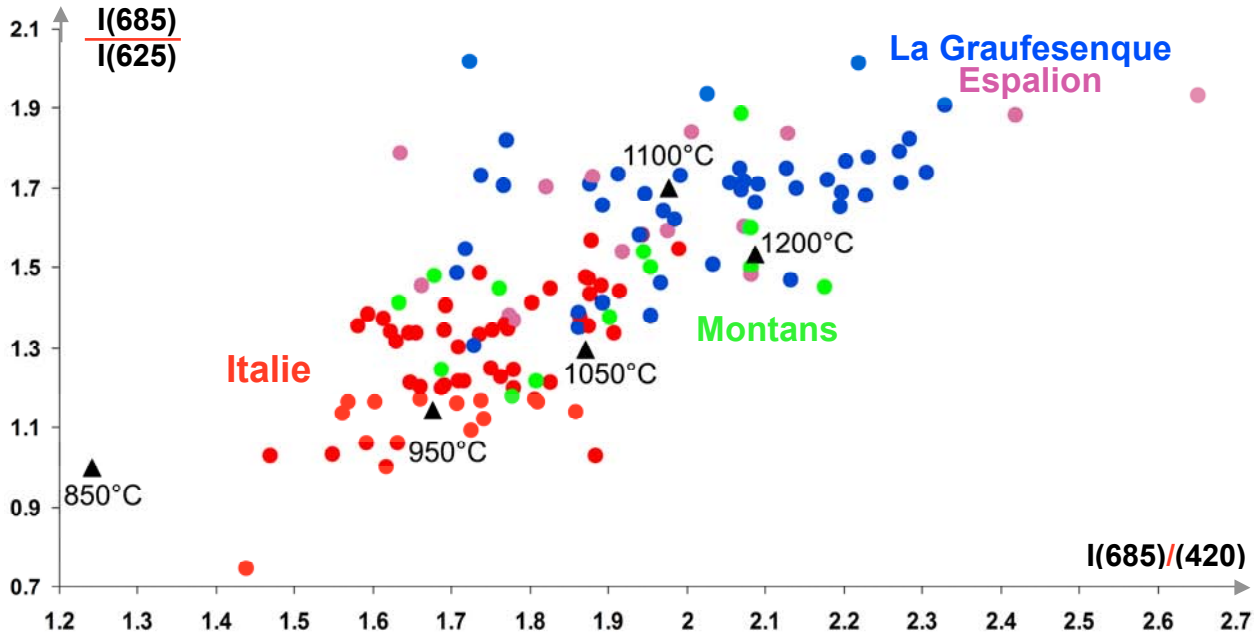


Figure III.D.25 : Diagramme de répartition des productions de sigillées italiques et sud-gauloises, en fonction des deux rapports d'intensité I(685)/I(420) et I(685)/I(625) du spectre Raman de l'hématite enregistré sur leur engobe. Les deux raies de l'hématite les mieux définis et les plus intenses (à 420 et 625 cm^{-1}) ont été choisies pour être comparés à la raie à 685 cm^{-1}. Les valeurs moyennes de ces rapports obtenues pour les prélèvements argileux analysés précédemment (cf § **II.D.4.b**), sont également présentées à titre comparatif, pour différentes températures de cuisson.

Même s'il existe bien une zone de recouvrement entre les deux productions, la majorité des engobes des sigillées de La Graufesenque (en bleu sur la **Figure III.D.25**) et

d'Espalion (en violet), se différencient effectivement de leurs homologues italiens (en rouge) par une bande à 685 cm^{-1} plus intense, qui se traduit par des valeurs plus importantes pour les deux rapports considérés. Les fragments de sigillées attribués à Montans se répartissent entre les deux groupes des Italiques et de La Graufesenque, au niveau de la zone de recouvrement. Aucun de ces tessons montanais ne présente cependant des rapports aussi élevés que les points extrêmes attribués à La Graufesenque, et aussi faibles que ceux des italiques.

Quelle que soit la période de production ou la fabrique considérée, aucun sous-ensemble ne se dessine entre les sigillées de chaque centre de production. En effet bien que des variations chimiques aient été constatées au niveau des pâtes et des engobes des différents ateliers arétins et des sigillées italiques retrouvées à Bram, tous se répartissent aléatoirement dans le nuage de points sans rapport avec leur fabrique d'origine.

A titre comparatif, les valeurs moyennes des deux rapports (I(685)/I(420) et I(685)/I(625)), obtenues pour les quatre prélèvements argileux les plus proches des engobes antiques (**ESP-4**, **Va-7**, **Mo-4** et **Mo-7**) (cf § **II.D.4.b**), sont également présentées pour différentes températures de cuisson. Comme on a pu le constater l'intensité de la bande à 685 cm^{-1} ne dépend pas seulement de la température de cuisson mais également de la nature de l'argile. Cependant, il est clair que les points associés aux sigillées italiques (en rouge) se rapprochent plus des prélèvements argileux cuits entre 950°C et 1050°C, tandis que les sigillées de La Graufesenque et d'Espalion se rapprochent plus des hautes températures, en accord avec leurs températures de cuisson respectives évaluées par la composition minérale de leur pâte. Notons qu'aucun des prélèvements argileux analysées, même cuits à hautes températures (1200°C), ne présente une bande à 685 cm^{-1} aussi intense que la grande majorité des sigillées de La Graufesenque. Il est évident dans ce cas, que la nature de l'argile joue un rôle important et qu'aucune des argiles prélevées aux alentours des sites de productions sud-gaulois n'est vraiment compatible avec celle qui fut utilisée à La Graufesenque.

La spectroscopie Raman ne nous permet donc pas de séparer les productions italiques des sud-gauloises en fonction des variations minérales qu'elles présentent, cependant l'intensité de la bande à 685 cm^{-1} caractéristique de la double substitution Al/Ti de l'hématite, permet de les distinguer par leur température de cuisson respective. Cette étude a donné lieu à une publication dans « Journal of Raman Spectroscopy » (**Leon Y., Lofrumento C. *et al.*, 2010)**.

III.D.2.e) Etude de la couleur et de la brillance par colorimétrie en mode SCI et SCE (avec ou sans réflexion spéculaire) :

La surface d'une centaine d'échantillons a ensuite été étudiée par colorimétrie, dans les mêmes conditions que les prélèvements argileux analysés précédemment (**II.D.3.d)**. Les données obtenues dans le mode SCE, qui donne une évaluation de la couleur proche de celle perçue par l'œil, sont présentées dans le **Tableau III.D.4**. Ces valeurs sont très similaires à celles obtenues pour les échantillons d'argiles cuits à 1050°C. La longueur d'onde dominante est d'environ 593 nm, ce qui correspond dans le domaine visible à la transition jaune orange. Le rapport entre les paramètres +a (rouge) et +b (jaune) est proche de 1, avec une valeur de a* toujours supérieure à celle de b*, et la Clarté est là encore relativement faible et tourne autour de 40. Seule la pureté d'excitation (vivacité de la teinte) de ces sigillées les différencie des prélèvements argileux, avec des valeurs nettement plus élevées.

Paramètres Colorimétriques (D65)		λd (SCE)	Pe (SCE)	L* (SCE)	a* (SCE)	b* (SCE)	Pe (SCE) / Pe (SCI)
Montans (21)	Moyenne	**593.08**	**49.21**	**40.65**	**23.86**	**22.18**	**1.07**
	Ecart-type	1.17	4.01	1.51	1.62	2.26	0.07
Espalion (12)	Moyenne	**593.15**	**53.29**	**39.54**	**25.05**	**23.91**	**1.12**
	Ecart-type	0.44	4.53	1.75	1.33	1.91	0.11
Graufesenque (21)	Moyenne	**593.95**	**52.67**	**39.26**	**25.48**	**23.31**	**1.11**
	Ecart-type	0.97	2.96	2.02	0.96	1.06	0.10
Graufesenque Brillant (8)	Moyenne	**594.47**	**55.70**	**36.53**	**25.88**	**23.73**	**1.22**
	Ecart-type	0.52	3.96	1.15	1.34	1.83	0.09
Italique (35)	Moyenne	**592.17**	**51.34**	**41.54**	**24.26**	**23.82**	**1.09**
	Ecart-type	0.83	2.88	1.05	1.53	1.52	0.05

Tableau III.D.4 : Données colorimétriques obtenues pour les sigillées italiques et sud-gauloises en mode SCE. Les données sont représentées dans l'espace CIELab* et le blanc de référence utilisé correspond à l'illuminant D65.

On observe là encore des différences systématiques entre les sigillées Italiques et sud-gauloises, qui sont en accord avec ce que l'on observe visuellement. La longueur d'onde dominante est plus importante pour les productions sud-gauloises, et la clarté plus faible (**Tableau III.D.4**). Les sigillées de La Graufesenque et en particulier les huit fragments visuellement très brillants (**TSGBr.)**, sont ceux qui présentent la plus forte longueur d'onde dominante et qui tendent donc le plus vers le rouge (**Figure III.D.26**).

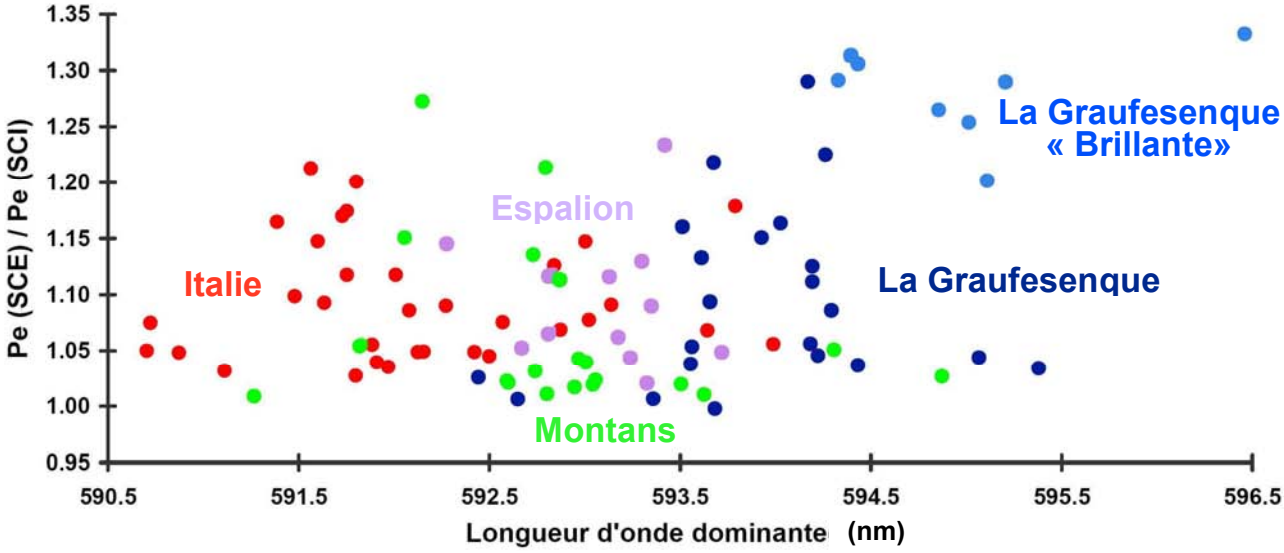


Figure III.D.26 : Diagramme de répartition des productions de sigillées italiques et sud-gauloises, en fonction de la longueur d'onde dominante mesurée en mode SCE et de la variation de la pureté d'excitation entre les deux modes (brillance). Le blanc de référence utilisé correspond à l'illuminant D65.

Comme on l'a vue précédemment l'inclusion de la variable spéculaire en mode SCI, n'induit pas de modifications importantes sur la teinte elle-même. C'est la pureté d'excitation qui est la plus affectée et qui présente les plus fortes variations entre le mode SCE et le mode SCI. Elle est donc plus sensible à la brillance du prélèvement, et nous permet donc d'évaluer ce critère. Qu'ils soient italiques ou sud-gaulois, les fragments provenant des sites de consommation sont en général plus brillants que ceux retrouvés directement au sein des

ateliers. Il est en effet assez logique que les pièces exportées présente une meilleure qualité que les rebus des ateliers. Les sigillées sud-gauloises présentent plus de variations à ce niveau que les sigillées Italiques. Ce sont cependant celles qui atteignent le plus haut degré de brillance. Les huit fragments attribués à La Graufesenque qui présentent le plus bel engobe (**TSGBr.)**, se caractérisent en particulier par un niveau de brillance deux fois plus élevé que la grande majorité des échantillons analysés (**Figure III.D.26**).

Le diagramme de la **Figure III.D.26**, montre clairement que les ateliers de La Graufesenque ont produit une sigillée de meilleure facture que les centres Italiens. Leur engobe est en effet plus rouge et peut atteindre, pour certain un niveau de brillance deux fois plus important. Les produits d'Espalion sont intermédiaires entre ces deux centres. Ils sont en effet moins rouges que ceux de La Graufesenque et n'atteignent pas le brillant de ces derniers. Comme on a déjà pu le constater, les sigillées de Montans présentent un aspect plus variable, aussi bien sur un critère que sur l'autre. La plupart ont une teinte intermédiaire entre La Graufesenque et les italiques et une réflexion spéculaire très faible. Certains apparaissent plus rouges, ou plus brillants, mais rarement les deux. Aucun n'égale donc le degré de qualité esthétique des productions millavoises.

III.E) Conclusion - Sigillées italiques et sud-gauloises :

- La détermination de la composition chimique des pâtes et des engobes de ces différents fragments de sigillées, ont permis d'évaluer, dans un premier temps les dispersions et variabilités qui existent au sein de chaque atelier et donc de mieux cerner l'organisation de chacun. Les analyses réalisées par PIXE et microsonde sur la pâte et l'engobe des échantillons arétins (**Tableau III.B.1**) mettent bien en évidence des variations chimiques systématiques entre les productions signées « Ateius » et les plus anciennes de « Perrenius ». Sur les trois fragments attribués à « Cornelius », deux se rapprochent des productions anciennes, tandis que le troisième présente de fortes similitudes avec les sigillées d'« Atéius ». Ces différents résultats sont cohérents avec les conclusions de **G. Schneider et M. Daszkiewicz** (**2005**), quant à la présence de deux groupes arétins A et B, mis en évidence par la composition chimique des pâtes. Il existe bien une corrélation entre les différentes marques ou officines et les variations chimiques mesurées aussi bien au niveau des pâtes que des engobes.

Le centre de production sud-gaulois de La Graufesenque se différencie sur ce point des ateliers arétins. En effet quelle que soit la période, aucune corrélation n'a pu être établie entre officine et composition chimique. Durant toute la période de production de sigillées, des années +20 jusqu'au début du deuxième siècle de notre ère, les potiers de La Graufesenque ont utilisé la même pâte, mais surtout la même préparation d'engobe. Il est, de plus, parfois difficile de différencier les produits des ateliers satellites du Rozier et d'Espalion de ceux de La Graufesenque, tant la composition chimique de leur vernis présente des similitudes. On constate en effet une zone de recouvrement importante entre ces différentes productions et ce quel que soit l'élément considéré. Ces résultats mettent bien en évidence une différence dans l'organisation des ateliers d'Arezzo et ceux de La Graufesenque. Pour ce dernier, toutes les officines sont concentrées sur le même site et fonctionnent de manière beaucoup plus collective : les différents potiers utilisent tous la même argile pour les pâtes, la même préparation d'engobe, et les pièces sont cuites lors de cuisson commune, contrôlée par l'établissement de bordereaux d'enfournement. Les officines Arétines semblent fonctionner avec plus d'indépendance et de liberté, profitant d'une organisation déjà établie bien avant la mise en place de la production de sigillées.

• Qu'elles soient italiques ou sud-gauloises, les sigillées présentent toujours les mêmes caractéristiques qui leur sont propres et qui sont cohérentes avec leur mode de cuisson oxydant. Des argiles calcaires étaient utilisées pour les pâtes. Les engobes étaient préparés à partir d'une argile différente, non calcaire avec des teneurs en CaO inférieures à 2 %, et non sodiques puisque leur pourcentage en Na_2O n'excède pour aucun 1.5 % et reste même bien inférieur à cette valeur. Ces couvertes se caractérisent en revanche par des teneurs importantes en fer (entre 8 et 12%) et surtout en potassium. Elles présentent en général un rapport Al/Si proche des argiles de type illitique, cependant dans le cas de l'atelier de Montans, de fortes teneurs en aluminium ont été mesurées, ce qui laisse supposer que cet atelier ait utilisé une argile qui, en plus de contenir de l'illite, contenait une bonne proportion de kaolinite. L'épaisseur du vernis varie de 20 à 40 µm aussi bien pour les productions sud-gauloises, qu'italiques. L'engobe de tous les fragments analysés se caractérise par une proportion importante de cristaux d'hématite submicroniques responsables de la couleur rouge. D'après les différentes analyses minérales réalisées par microdiffraction et spectroscopie Raman, les cristaux d'hématite contenus dans tous ces engobes présentent des paramètres de maille plus petits que l'hématite pure de référence, et se distinguent ainsi nettement des grains contenus dans la pâte. Cette diminution de la maille est cohérente avec la présence d'atomes d'aluminium et de titane au sein de la structure de l'hématite. La présence d'aluminium et la petite taille de ces cristaux ont un effet analogue et entraînent un éclaircissant de la couleur.

Le degré de substitution dépend de la nature de l'argile mais également de la température de cuisson, ce qui nous permet de différencier les productions italiques des sud-gauloises. En effet l'étude microstructurale des pâtes et des engobes des différents fragments étudiés, met en évidence une température de cuisson plus faible pour les sigillées italiques que pour les sud-gauloises et en particulier celles de La Graufesenque. Mais ces deux productions sont différenciables par d'autres aspects. Quelles que soient les variabilités chimiques ou minérales mesurées au sein des différents ateliers, elles s'effacent devant celles qui existent entre ces deux types de productions.

D'un point de vue granulométrique, les engobes italiques sont plus homogènes et plus fins que les engobes sud-gaulois qui contiennent des cristaux de quartz et d'hématite de plusieurs microns. Si l'on compare leur composition chimique, il est clair que quel que soit l'atelier considéré, les engobes sud-gaulois se différencient des italiques par des teneurs plus faibles en sodium, mais surtout en magnésium. En accord avec l'étude des argiles du chapitre précédent, ces variations chimiques entraînent une différence de microstructure entre ces deux productions.

Les engobes italiques se caractérisent par la prépondérance de nanocristaux de spinelle de type $MgAl_2O_4$ de forme aciculaire, alignés et orientés parallèlement à la surface, tandis que les engobes sud-gaulois se distinguent par une proportion importante de nanocristaux de corindon (Al_2O_3) de forme arrondie, répartis aléatoirement dans la matrice vitreuse. Le corindon présente des propriétés intéressantes : il permet d'augmenter la tension superficielle et la résistance des matériaux vitrifiés et confère donc à ces engobes une bonne résistance mécanique aux frottements. Contrairement aux cristaux de spinelle, ils diminuent en revanche la translucidité du matériau.

Comme nous avons pu le constater lors de l'étude des argiles, les engobes de type italique, riches en magnésium se vitrifient plus tôt et nécessitent donc une température de cuisson plus faible. En revanche, ce type d'argile, n'atteint pas le degré de qualité esthétique (couleur et brillance) des vernis pauvres en magnésium. L'étude colorimétrique réalisée sur les différents fragments, montre clairement que les ateliers de La Graufesenque ont produit une sigillée de meilleure facture que les centres Italiens, avec un engobe plus rouge qui peut atteindre un niveau de brillance deux fois plus important. Les produits des autres ateliers sud-gaulois ont une teinte intermédiaire entre les sigillées de La Graufesenque et les italiques, et

témoignent d'une cuisson moins bien maîtrisée. Aucun n'égale le degré de qualité esthétique des productions millavoises.

Les préparations d'argiles pauvres en magnésium permettent la production d'un vernis de meilleure qualité que les autres, mais nécessitent cependant des températures de cuisson plus élevées. Ces différences de température vont également entraîner des variations au niveau de l'interface. Les observations de la texture pâte/engobe réalisées par MEB mettent en évidence une très faible vitrification de la pâte des sigillées italiques, et une interface bien marquée. L'engobe grésé et la pâte non vitrifiée présentent des différences de coefficient de dilatation, qui sont à l'origine de contraintes mécaniques : ces contraintes, en se relaxant au niveau de l'interface, peuvent entraîner un décollement de l'engobe, constaté sur la plupart des fragments italiques étudiés.

Pour les productions sud-gauloises, l'adhérence de l'engobe sur la pâte est forte, ce qui constitue un critère de solidité et de qualité. Étant donné la vitrification partielle de la pâte, la relaxation des contraintes s'exerce différemment entre l'engobe et cette dernière, et engendre l'apparition de microfissures perpendiculaires au plan de l'interface. Ces microfissures sont présentes dans tous les échantillons que nous avons observés, y compris ceux de très bonne qualité. Ce phénomène est donc général à toutes les sigillées, dont la pâte est partiellement vitrifiée.

Le démarrage des productions sud-gauloises s'est donc accompagné d'une modification au niveau de la composition des vernis, qui a entraîné des variations de leur microstructure. Ces modifications influent directement sur la qualité esthétique et la résistance mécanique des engobes, mais également indirectement sur leur adhérence avec la pâte. Tandis que les productions italiques se singularisent par un engobe qui se décolle facilement, les vernis des productions sud-gauloises plus résistants, et pour la plupart, plus rouges et brillants, présentent toutefois des microfissures en surface pouvant parfois en altérer l'aspect.

Pour tous les ateliers de sigillées sud-gaulois étudiés, on constate l'emploi systématique d'un engobe pauvre en magnésium. Pourtant toutes les argiles prélevées dans des niveaux compatibles (permo-triasiques), aux environ des ateliers de La Graufesenque, d'Espalion et de Montans, présentent des teneurs en magnésium plus importantes, plus proches des engobes italiques. Se pose alors la question de l'origine de ce déficit en magnésium. Deux hypothèses sont envisageables : soit cette caractéristique est naturelle et propre à certains gisements, soit c'est une conséquence directe du processus adopté pour la préparation des engobes. Dans le premier cas, cela implique une recherche systématique d'argiles exemptes de magnésium qui, si on se base sur nos investigations géologiques, semblent très rares. On aurait alors affaire à une sélection adoptée volontairement par tous, et basée sur des critères difficilement identifiables. La deuxième supposition impliquerait plutôt une spécificité dans la préparation des engobes, commune à tous les ateliers sud-gaulois. Nous reviendrons sur ces hypothèses et leur implication dans le contexte historique dans la conclusion générale, l'étude des productions précoces de La Graufesenque et de Montans, évoquée au chapitre **V** (p 213), apportant des éléments de réponse. Elle montre, en effet, que leurs engobes aussi différentes soit-elles, se caractérisent également par de faibles teneurs en magnésium.

Quelle que soit l'origine de ce déficit en magnésium, il est clair, en tout cas, qu'un procédé ou une sélection particulière a bien été adopté par tous les ateliers de sigillées sud-gaulois, cette modification par rapport aux produits italiques conduisant à la fabrication d'un produit de meilleure qualité.

IV. Les sigillées Marbrées de La Graufesenque :

IV.A) Introduction :

Bien que la plupart des céramiques sigillées soit recouverte d'un engobe rouge, cette couleur ne peut pas être considérée comme une caractéristique constante de cette production. En effet, les ateliers de La Graufesenque ont également fabriqué, un type de sigillées dite « marbrée » à cause des marbrures que dessinent deux engobes intimement mêlées, l'un rouge et l'autre jaune (**Figure IV.A.1**).

Figure IV.A.1 : Photographies de quelques un des fragments de sigillée marbrée produite à La Graufesenque, étudiés (de gauche à droite et de haut en bas : **TSGM-V**, **TSGM-O**, **TSGM-G**, **TSGM-U**, **TSGM-X**, **TSGM-Y** et **TSGM-T**.

Ce type particulier de sigillées, identifié comme une spécialité de l'atelier de La Graufesenque, suscite, depuis de nombreuses années, l'intérêt des archéologues (**Oswald F. et al., 1920** et **Génin M. et al., 2007**). Considérée en premier lieu, comme un épiphénomène caractéristique de la période de grande production de cet atelier (période de splendeur +40 / +60), les études récentes tendent à démontrer que la sigillée marbrée aurait été fabriquée des années +30 jusqu'à la fin du premier siècle de notre ère (**Génin M. et al., 2007**).

Bien qu'elle ne représente seulement qu'un pour cent du volume global des produits retrouvés à La Graufesenque, plusieurs officines ont été impliquées dans sa fabrication. Un inventaire réalisé par M. Génin, d'après les différentes sources d'information disponibles, lui ont permis d'obtenir un corpus de 80 marques attestées sur sigillée marbrée. D'après cet auteur, bien que le mobilier retrouvé ne soit pas forcément représentatif de la production totale, il semblerait qu'il n'existe pas de rapport entre la taille supposée d'une officine et le fait qu'elle produise ou non de la marbrée (**Génin M. et al., 2007**). Ceci serait d'ailleurs assez cohérent avec l'organisation plutôt collective de ces ateliers, mise en évidence par la présence de bordereau d'enfournement, mais également par la grande homogénéité en composition des engobes rouges, constatée tout au long de la production, et ce quelle que soit la fabrique

considérée. Comme la cuisson, l'engobage pouvait tout aussi bien être une opération commune à toutes les officines, auxquels cas certains vases seraient alors enduits de ces deux engobes en fonction des besoins de la production globale et non de leurs différentes fabriques d'origine.

La diffusion de la sigillée marbrée fut pratiquement aussi étendue que celle des sigillées à engobe rouge, avec cependant une plus forte représentation dans la cuvette méditerranéenne (Fréjus, Narbonne, Pompéi, Ostie, Belo…). Son absence dans quelques régions, qui pour **M. Génin et al.** (**2007**) n'est pas due au hasard des découvertes, est cependant à souligner : dans les provinces du nord en particulier, la sigillée marbrée est absente aux Pays-Bas et très rare en Angleterre ou en Allemagne.

De très belles pièces ont été cependant retrouvées sur différents sites de consommation, et ont apparemment inspiré d'autres ateliers comme en témoigne la céramique marbrée produite à Bavai (Nord Pas-de-Calais) entre les années 40 et 70 de notre ère (**Boucly J.-L. et Carmelez J.-C., 1980**). Bien que cette poterie belge présente effectivement des marbrures, elle se caractérise néanmoins par des couleurs très variables et différentes des vernis jaunes et rouges des productions de La Graufesenque.

Lors des premières investigations menées par M. Picon sur ces sigillées marbrées, peu de doutes subsistaient quant à l'origine du vernis rouge, probablement issus de la même préparation argileuse que celle utilisée pour les autres sigillées de cet atelier, mais la nature de l'engobe jaune soulevait déjà de nombreuses interrogations. La première série d'analyses, réalisée à l'Université de Louvain-la-Neuve (Belgique) sur les zones jaunes de quelques fragments (**Picon M., 1997**), ont permis à M. Picon de mettre en évidence la présence d'une quantité importante de titane, sans pouvoir toutefois identifier la phase minérale responsable de la coloration.

Nous avons donc entrepris d'étudier plus précisément la microstructure de ces vernis, dans le but de comprendre comment les potiers de La Graufesenque ont pu produire ce type particulier de sigillée et surtout comment cette couleur jaune, peu courante, a pu être obtenue à partir d'une préparation argileuse.

IV.B) Etude de l'engobe des sigillées marbrées :

Selon la même démarche suivie précédemment pour les sigillées, une combinaison de différentes techniques a été utilisée pour étudier la coupe transverse de quelques fragments, à une échelle appropriée.

IV.B.1) Présentation du matériel :

Une série de fragments de sigillée marbrée nous a été confiée par Alain Vernhet. Une douzaine d'entre eux, notés **TSGM-**, ont été sélectionnés et préparés pour cette étude (enrobés dans une résine, puis polis). Ces échantillons proviennent de différentes zones d'excavation datées entre les années +40 et +60 de notre ère. Des analyses réalisées par PIXE sur la pâte de certains d'entre eux, ont au préalable permis de confirmer avec certitude leur attribution à ce centre (cf. § **III.B.1.b**, **Tableau III.B.3**). L'analyse en composante principale présentée au chapitre **III** (**Figure III.B.6**) montre d'ailleurs que les fragments de sigillée marbrée se situent au cœur du groupe que constitue la grande majorité des productions de cet atelier dont les tessons de sigillées rouges de meilleure qualité dites « brillantes ».

IV.B.2) Détermination de la composition chimique par microsonde électronique :

La principale difficulté que pose l'étude de ces vernis, est de pouvoir analyser la partie jaune sans être contaminé par la rouge. Une première sélection visuelle des régions les plus jaunes de la surface de ces douze fragments a été réalisée avant leur découpe et leur préparation. Cependant l'observation par microscopie optique de leur coupe transverse met en évidence la forte promiscuité des deux engobes à l'échelle de la sonde, et la présence de zones rouges dans ces régions qui semblaient pourtant uniformément jaunes à l'œil (**Figure IV.B.1**).

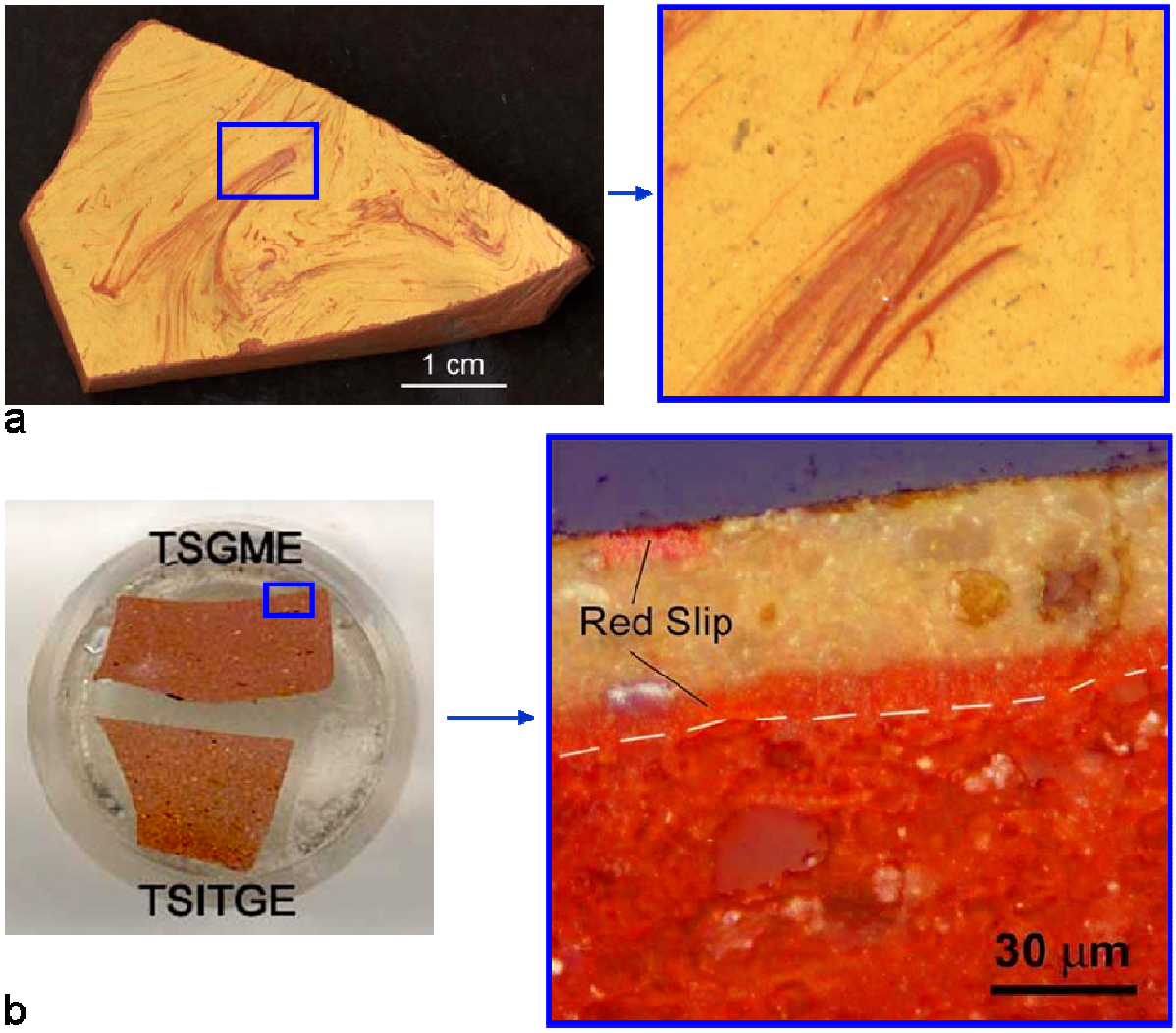


Figure IV.B.1 : Observation par microscopie optique de la surface (a) et de la coupe transverse polie (b) d'un fragment de sigillée marbrée produite à La Graufesenque.

Le **Tableau IV.B.1** donne les valeurs obtenues dans les régions les plus jaunes de onze tessons, ainsi que dans les zones rouges de deux d'entre eux. A titre comparatif, la composition moyenne de l'engobe des sigillées rouges de cet atelier est également présentée dans ce tableau.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'analyse publiée par **M. Picon** (**1997**) et confirment la forte concentration en titane des régions jaunes. Elles se distinguent également des rouges, par des teneurs élevées en magnésium et, dans une moindre mesure en calcium (**Tableau IV.B.1**).

Ces analyses mettent en évidence une très grande hétérogénéité de ces régions jaunes à l'échelle micrométrique de la sonde, qui se caractérise par des valeurs d'écart type relativement importantes pour le fer, le titane, le silicium et l'aluminium. Ces variations ne sont cependant liées qu'en partie à la présence ponctuelle de la composante rouge. L'analyse des résultats complets met effectivement en évidence de très fortes variations en titane et en fer, d'un point de mesure à l'autre (respectivement de 0 à 20% pour l'un et de 0 à 15% pour l'autre), mais ces teneurs évoluent toujours de la même façon et le rapport Fe/Ti est relativement constant avec une valeur moyenne proche de 1 (**Figure IV.B.2**).

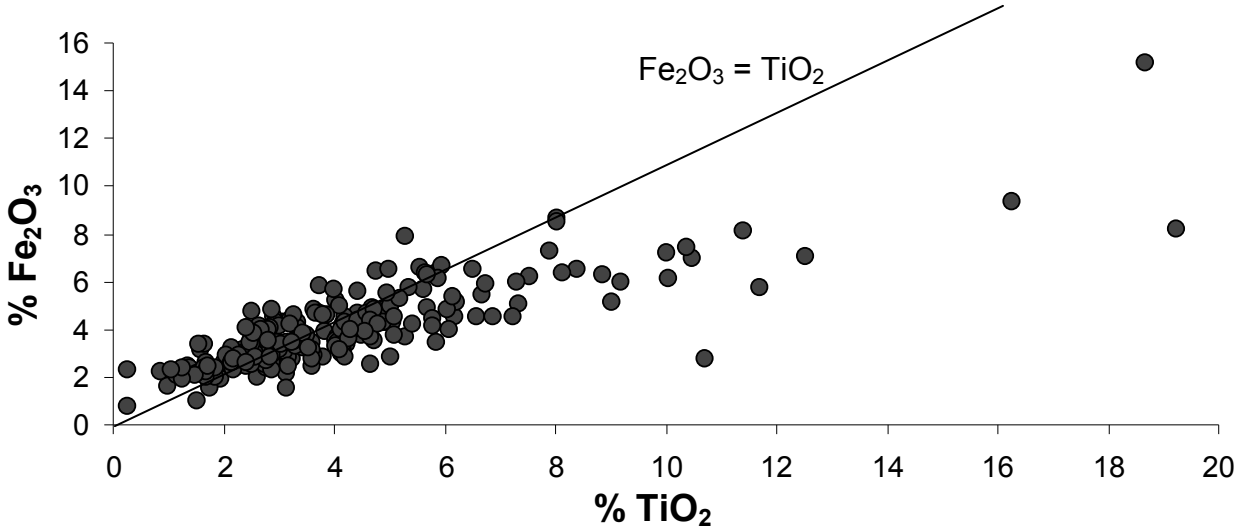


Figure IV.B.2 : Diagrammes de répartition de différents points d'analyses réalisés par microsonde électronique dans l'engobe jaune de quelques fragments de sigillées marbrées, en fonction des teneurs en titane et en fer mesurées.

On peut donc facilement distinguer par l'analyse, les zones rouges, qui se caractérisent par de fortes teneurs en fer mais des taux de titane très faibles, et ainsi les exclure du calcul de la valeur moyenne. Ainsi malgré les variations élevées de la composante jaune en titane et en fer, il est possible de différencier les deux engobes par le rapport Fe/Ti mesuré : celui-ci n'excède jamais 3 pour le vernis jaune mais atteint une valeur supérieure à 13 pour le rouge. Pour les autres éléments mesurés dans les zones jaunes, les valeurs évoluent respectivement en fonction des teneurs variables en fer et titane, mais restent dans l'ensemble relativement constantes, hormis pour le silicium. D'un point d'analyse à l'autre, on constate en effet des variations importantes en silicium, qui se traduisent par des écarts types relativement élevés pour cet élément mais également, indirectement, pour les autres éléments majeurs comme l'aluminium ou le potassium (**Tableau IV.B.1**). Ces variations sont liées à la présence d'un nombre important de cristaux de quartz de taille équivalente ou supérieure à celle de la sonde, c'est-à-dire de quelques microns. De la même façon, les teneurs variables en fer et en titane qui évoluent conjointement, mais indépendamment des autres éléments, laissent suggérer la présence de nodules d'oxydes de titane et de fer répartis de façon très hétérogène dans la matrice vitreuse. Cette matrice présente cependant une composition homogène, qui se caractérise par un rapport Al/Si et des teneurs en potassium élevés, cohérente avec une argile de type illitique riche en magnésium. Le prélèvement **LV-7** riche en chlorite, analysé au

chapitre **II**, présente également des teneurs en potassium élevées. Ce type d'argile n'est donc pas non plus à exclure. Comme dans le cas des vernis rouges, certains points, plus rares, présentent des taux d'aluminium plus élevés et donc un rapport Al/Si également plus important. Il est donc possible que, comme la plupart des prélèvements que nous avons été amenés à analyser, les terres utilisées par les potiers soient constituées de différents minéraux argileux, que la préparation et la cuisson n'ont pas réussi à mélanger à l'échelle du micron.

Les mesures réalisées sur les régions rouges de l'engobe de deux fragments, mettent en évidence une composition très proche du vernis rouge traditionnel qui enduit les sigillées, avec cependant des teneurs en magnésium et en titane plus importantes (**Tableau IV.B.1**). Ces variations sont probablement liées à la présence de l'engobe jaune à proximité, plus riche en titane et en magnésium et intimement mélangé au vernis rouge. On peut, par analogie, se demander à quel point les autres zones considérées par leur composition comme caractéristiques du vernis jaune ne sont pas quand même, dans une moindre mesure, polluées par une petite quantité d'engobe rouge difficile à mesurer. Il est donc bien évident que l'on ne peut avoir accès qu'à une composition approchée du constituant jaune. Si l'on considère que les zones analysées ne sont pas totalement exemptes d'un mélange de couleurs, on peut supposer que l'on sous-estime les taux de titane, de magnésium et de calcium de la composante jaune.

Engobe	Référent	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO	Somme
Jaune	TSGMA-1 (34)	**0.08**	**2.20**	**23.42**	**55.83**	**0.09**	**7.33**	**1.65**	**4.20**	**0.03**	**5.11**	**0.14**	**100.00**
		0.04	1.21	4.43	9.94	0.06	1.21	0.99	7.31	0.03	4.18	0.12	1.52
	TSGMA-2 (30)	**0.08**	**2.19**	**23.21**	**56.40**	**0.08**	**7.90**	**2.23**	**3.19**	**0.04**	**4.50**	**0.17**	**100.00**
		0.05	0.88	4.35	7.20	0.07	1.23	1.28	2.42	0.03	2.20	0.11	1.72
	TSGMB (25)	**0.05**	**2.58**	**21.32**	**57.00**	**0.15**	**8.04**	**2.27**	**3.65**	**0.05**	**4.74**	**0.14**	**100.00**
		0.04	0.82	2.39	3.59	0.05	0.62	1.02	1.70	0.04	1.98	0.15	0.95
	TSGMC-1 (28)	**0.05**	**2.67**	**22.58**	**56.80**	**0.11**	**7.71**	**2.25**	**3.42**	**0.03**	**4.24**	**0.14**	**100.00**
		0.04	1.11	3.58	6.01	0.06	0.70	1.23	2.13	0.04	1.85	0.11	1.02
	TSGMC-2 (37)	**0.05**	**2.93**	**22.78**	**56.55**	**0.09**	**7.65**	**2.08**	**3.22**	**0.05**	**4.48**	**0.14**	**100.00**
		0.03	0.87	1.60	3.35	0.05	0.58	0.97	2.00	0.04	1.73	0.04	1.06
	TSGMD (54)	**0.05**	**2.42**	**20.99**	**57.13**	**0.11**	**9.34**	**1.69**	**3.61**	**0.03**	**4.49**	**0.14**	**100.00**
		0.03	0.83	2.54	5.44	0.06	0.74	0.46	2.58	0.03	2.03	0.14	1.30
	TSGME (26)	**0.06**	**2.52**	**21.21**	**57.94**	**0.09**	**7.83**	**1.65**	**3.75**	**0.04**	**4.73**	**0.17**	**100.00**
		0.04	0.43	1.42	3.59	0.04	0.45	0.47	2.11	0.04	1.87	0.14	0.96
	TSGMF (40)	**0.10**	**2.90**	**22.49**	**56.30**	**0.11**	**8.73**	**1.85**	**3.81**	**0.03**	**3.51**	**0.16**	**100.00**
		0.06	0.63	2.07	3.46	0.09	0.69	1.01	2.04	0.03	1.31	0.11	0.92
	TSGMI (40)	**0.04**	**2.93**	**23.60**	**57.61**	**0.16**	**7.40**	**1.64**	**2.95**	**0.03**	**3.36**	**0.28**	**100.00**
		0.04	0.81	4.93	6.95	0.12	0.86	0.85	1.52	0.03	1.48	0.22	1.07
	TSGMK (40)	**0.04**	**2.70**	**24.78**	**54.69**	**0.10**	**7.39**	**1.67**	**4.66**	**0.04**	**3.78**	**0.16**	**100.00**
		0.04	0.65	5.38	7.96	0.05	0.89	0.98	3.00	0.03	1.74	0.15	1.11
	TSGMQ (40)	**0.04**	**2.83**	**23.07**	**55.52**	**0.12**	**8.09**	**1.55**	**3.38**	**0.03**	**5.16**	**0.20**	**100.00**
		0.02	0.55	3.66	4.17	0.09	0.61	0.50	2.20	0.03	2.31	0.15	1.47
	TSGMS (40)	**0.04**	**2.58**	**21.74**	**56.94**	**0.19**	**7.74**	**1.41**	**4.79**	**0.03**	**4.33**	**0.22**	**100.00**
		0.03	0.68	3.52	7.72	0.16	1.21	0.56	3.74	0.03	2.26	0.14	1.36
	TSGMY (80)	**0.03**	**2.90**	**22.82**	**57.99**	**0.13**	**7.36**	**1.08**	**3.56**	**0.03**	**3.86**	**0.25**	**100.00**
		0.03	0.59	3.51	4.90	0.07	0.59	0.18	2.28	0.03	2.06	0.22	1.79
Rouge	TSGMI (40)	**0.03**	**1.77**	**24.87**	**55.38**	**0.19**	**7.10**	**1.19**	**1.42**	**0.05**	**7.86**	**0.15**	**100.00**
		0.02	0.78	2.31	3.05	0.07	0.49	0.34	1.21	0.04	2.42	0.20	1.09
	TSGMW (22)	**0.03**	**1.85**	**25.70**	**52.76**	**0.22**	**6.89**	**1.60**	**1.56**	**0.04**	**9.26**	**0.15**	**100.00**
		0.02	0.82	2.76	4.24	0.06	0.60	0.62	0.80	0.03	2.31	0.20	1.09
Moyenne engobe rouge La Graufesenque (N=42)		**0.08**	**0.95**	**23.22**	**55.70**	**0.17**	**8.02**	**1.39**	**0.72**	**0.05**	**9.63**	**0.08**	**100**
		0.06	0.22	2.37	2.79	0.04	0.85	0.87	0.10	0.01	1.00	0.02	

Tableau IV.B.1 : Composition chimique de l'engobe jaune et de l'engobe rouge de quelques fragments de sigillée marbrée produite à La Graufesenque, déterminée par microsonde électronique et donnée en pourcentage de masse d'oxyde (11 éléments principaux normalisés à 100).

D'après la composition chimique mesurée, les éléments susceptibles de participer à la coloration de cet engobe sont principalement le fer et le titane, toujours associés et répartis de façon hétérogène. A ce stade de l'étude, on peut d'ores et déjà suggérer la présence d'oxydes de fer et de titane contenus dans l'engobe jaune sous forme de nodules et formés sous atmosphère oxydante.

IV.B.3) Répartition chimique et minérale des engobes de sigillée marbrée obtenue par microfluorescence X et microdiffraction des rayons X sur source synchrotron :

Parce que les deux engobes sont intimement mélangés, il est difficile d'obtenir la composition précise de l'un sans être perturbé par le signal de l'autre. Dans le but d'obtenir une corrélation précise entre la couleur et la distribution chimique et minérale de ce vernis composite à une échelle appropriée, la même zone de la coupe d'un fragment de sigillée marbrée a été analysées à la fois par spectrométrie de microfluorescence X et par microdiffraction des rayons X, en réflexion. Deux lignes synchrotron ont été utilisées : la première (12.3.2) dédiée à la microdiffraction X (µXRD) est installée à l'ALS (Advanced Light Source) à Berkeley (USA) et la deuxième (2.3) dédiée à la microfluorescence X est située au Standford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, Standford, U.S.A).

Pour pouvoir réaliser une comparaison entre les cartographies chimiques obtenues sur une ligne et les cartes minéralogiques réalisées sur l'autre, trois marques de platine micrométriques ont été déposées par FIB (Focus Ion Beam) sur une zone délimitée de l'échantillon, permettant ainsi de se repérer et d'effectuer les deux types d'analyse sur cette même zone. Etant donné la forte promiscuité des deux engobes à l'échelle du micron, un faisceau du même ordre est nécessaire pour distinguer clairement les deux par leurs différences de composition. Le faisceau utilisé à l'SSRL est relativement fin (environ 2 × 2 μm^2 sur l'échantillon) et permet de sonder avec précision un volume plus petit que ce que nous permet une installation classique. À chaque pas de 2 µm, le signal de fluorescence X a été collecté, nous permettant d'obtenir la répartition chimique des différents éléments principaux dont le fer, le potassium, le calcium et le titane, sur la zone délimitée par les plots de platine. Sur la **Figure IV.B.4**, la carte chimique présentée est une combinaison des trois cartographies de répartition du calcium (en violet) qui caractérise la pâte, du fer (en rouge) qui se concentre particulièrement dans l'engobe rouge et du titane (en vert) présent dans le vernis jaune. Comme nous pourrons le constater au Chapitre **V** (**V.C.4.c**), cette ligne présente un intérêt considérable puisqu'elle nous permet de travailler à différentes énergies. Nous avons donc comme précédemment pu réaliser des mesures de seuils XANES pour le fer et le titane, qui montrent que ces deux éléments sont principalement présents sous leur forme oxydée (Fe^{III} et Ti^{IV}), en accord avec une cuisson en atmosphère oxydante typique des ateliers de sigillées.

Comme cela a été décrit au chapitre **III** (**III.D.2.b**), les résultats obtenus sur la ligne µXRD avec un faisceau de 6 KeV (ALS, Berkeley), se présentent sous forme de diagrammes bidimensionnels (2θ ; X). Ils se caractérisent par des anneaux de diffraction de type Debye-Scherrer qui permettent d'identifier les phases présentes, mais également d'évaluer la taille des cristallites en fonction de la taille du faisceau. En intégrant ces anneaux selon X, on perd cette information, mais le diagramme classique unidimensionnel (I(t)=f(2θ)) obtenu est plus facile à indexer (**Figure IV.B.3**). Les diagrammes réalisés dans la pâte du fragment **TSGM-A**, sont caractéristiques des sigillées de cet atelier et mettent en évidence la présence d'un feldspath plagioclase de type anorthite, d'hématite et de quartz (**Figure IV.B.3c**). Les deux constituants de l'engobe présentent une composition minérale très différente. Sur la zone analysée, le vernis rouge est présent en petite quantité au niveau de l'interface (**Figure**

IV.B.4). Les diagrammes de diffraction obtenus dans cette région sont donc fortement perturbés par le signal de l'anorthite présent dans la pâte à proximité. Les résultats confirment cependant que la composante rouge est similaire à l'engobe standard des sigillées de cet atelier et se caractérise par la présence d'hématite bien cristallisée, de corindon et de quartz (**Figure IV.B.3b**).

Les analyses réalisées au niveau du vernis jaune nous ont permis d'identifier l'oxyde de fer et de titane probablement responsable de la couleur jaune : il s'agit de la pseudobrookite (Fe_2Ti0_5), phase minérale considéré dans la littérature comme un pigment céramique stable (**Dondi M. *Et al.*, 2007** et **Dondi M. *Et al.*, 2008**) mais qui peut présenter différentes stoechiométries. Le rapport Ti / Fe peut en effet varier et le fer apparaître ainsi sous des degrés d'oxydation différents. D'autres éléments comme le magnésium peuvent également s'insérer dans la structure ($Fe^{3+}_{1.5}Fe^{2+}_{0.4}Mg_{0.1}Ti_{0.75}Fe^{2+}_{0.25}O_5$). Ces régions jaunes analysées se caractérisent également par la présence d'une quantité importante de spinelle et dans une moindre mesure d'anorthite (**Figure IV.B.3a**), cohérente avec les teneurs en magnésium et en calcium mesurées par microsonde électronique.

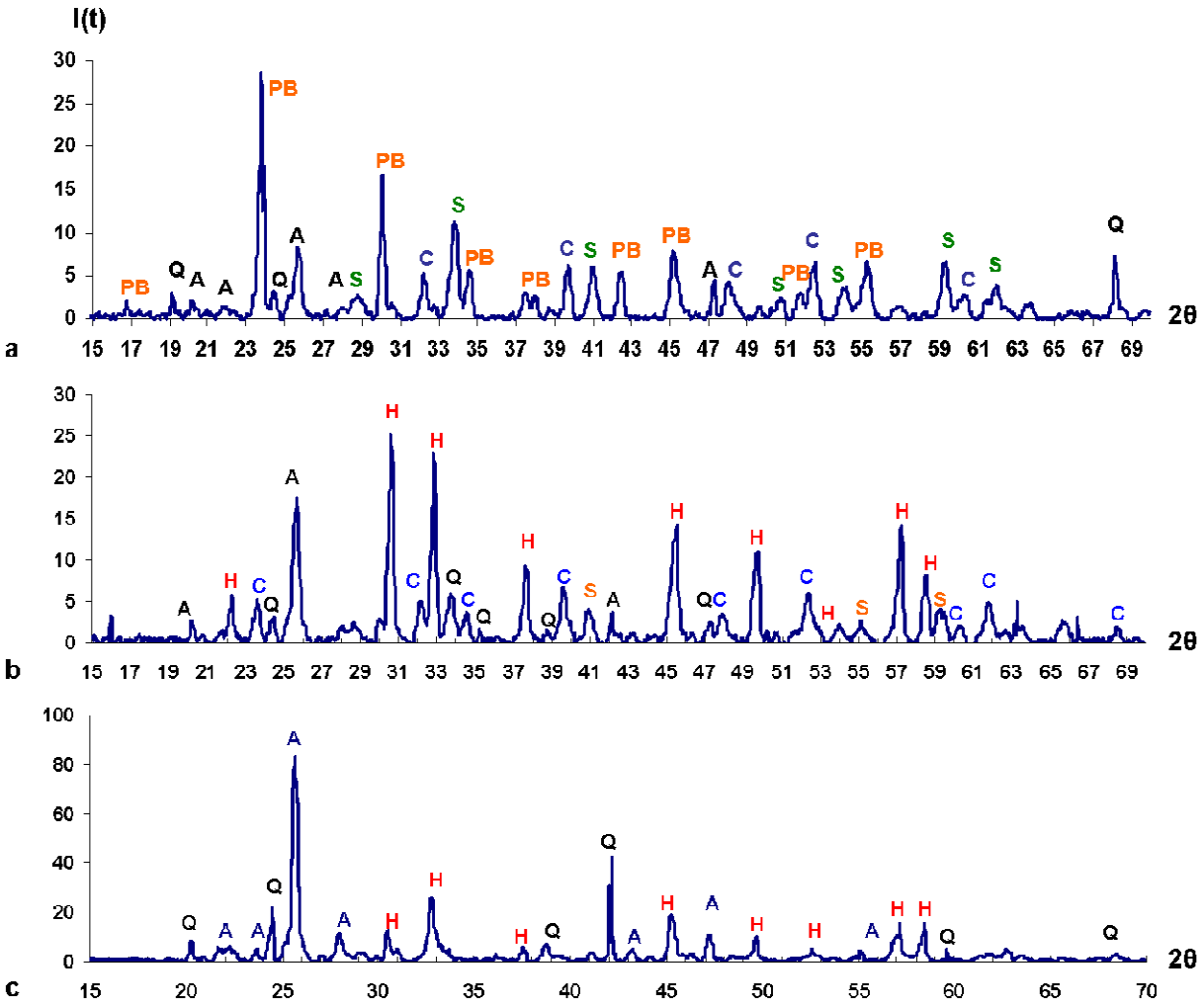


Figure IV.B.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (λCuKα), réalisés au CEMES sur la coupe d'un fragment de sigillée marbrée, a) au niveau de l'engobe jaune, b) au niveau de l'engobe rouge et c) au niveau de la pâte (Q : quartz, H : Hématite, S : Spinelle, C : Corindon, An : Anorthite et PB : Pseudobrookite).

Cependant les mesures XANES montrent que le fer est essentiellement présent sous forme de fer III, ce qui impliquerait pour la pseudobrookite, une stœchiométrie de type ($Ti^{4+}(Fe^{3+})_2O_5$) ou ($(Fe^{3+}Mg)_2(Ti,Fe^{3+}O_5$). Le magnésium qui a tendance à s'insérer naturellement dans cette structure, est en effet présent en quantité non négligeable et réparti de façon homogène dans la totalité de la composante jaune. Dans ce cas, la formation de pseudobrookite favorisée par la présence d'une quantité importante de fer et de titane, devrait limiter, localement du moins, la formation de spinelle, et ainsi permettre la conservation de l'hétérogénéité de cette préparation argileuse.

Les cristaux de corindon contenus dans l'engobe rouge, comme les cristaux de spinelle dans le vernis jaune, sont très petits (entre la dizaine de nanomètre à quelques dizaines de nanomètre) par rapport au volume sondé (une dizaine de μm^3). Beaucoup sont donc contenus dans ce volume et les anneaux caractéristiques de ces phases sont continus. Au contraire, les grains de quartz sont pour la plupart de l'ordre de la taille du faisceau, voire plus gros. Pour les cristaux d'hématite et de pseudobrookite, de taille intermédiaire (nanométrique à submicronique), on obtient un anneau discontinu, composé de plusieurs tâches ponctuelles.

La majorité de ces cristaux sont en tout cas suffisamment petits par rapport à la taille du faisceau, pour nous permettre d'obtenir un diagramme équivalent à un diagramme de poudre. Ainsi en intégrant selon X la ou une des raies principales de chaque phase (matérialisée par un anneau), pour chaque point enregistré, on obtient une cartographie minérale représentative de la surface balayée et caractéristique de la répartition de la phase considérée selon le plan (hkl) choisi. Ces cartes minérales et la cartographie chimique de fluorescence X réalisées sur la même surface d'analyse (d'environ 120 sur 80 μm^2), sont présentées ici pour le fragment **TSGM-A** (**Figure IV.B.4**).

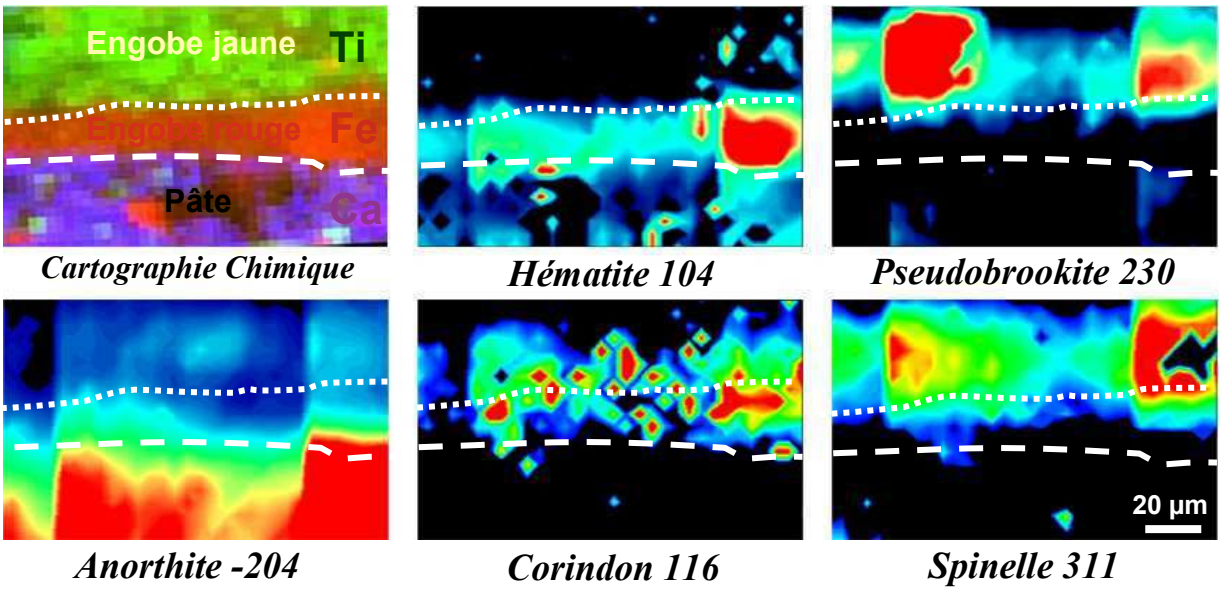


Figure IV.B.4 : Cartographie µXRF combinée du titane (en vert), du fer (en rouge) et du calcium en violet (pas =2x2μm^2) et cartographies minéralogiques associées (pas=4x4 μm^2) de l'hématite, de la pseudobrookite, de l'anorthite, du corindon et du spinelle obtenues en intégrant l'intensité d'un anneau de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment de sigillée marbrée **TSGM-A**. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

Ces cartographies chimiques mettent bien en évidence les différences de composition entre l'engobe et la pâte qui se caractérise par une forte concentration en calcium et donc en anorthite. Ces cristaux de plagioclase sont relativement gros par rapport à la taille du faisceau

(de 2µm de diamètre), tous les plans ne sont donc pas représentés. Seul l'anneau principal correspondant au plan -204, toujours très intense, a été intégré pour obtenir la carte minérale présentée dans la **Figure IV.B.4**.

Les deux engobes se différencient également nettement sur ces cartes minérales (**Figure IV.B.4**), comme sur les lignes de profil obtenues sur la coupe du fragment **TSGM-B** (**Figure IV.B.5**).

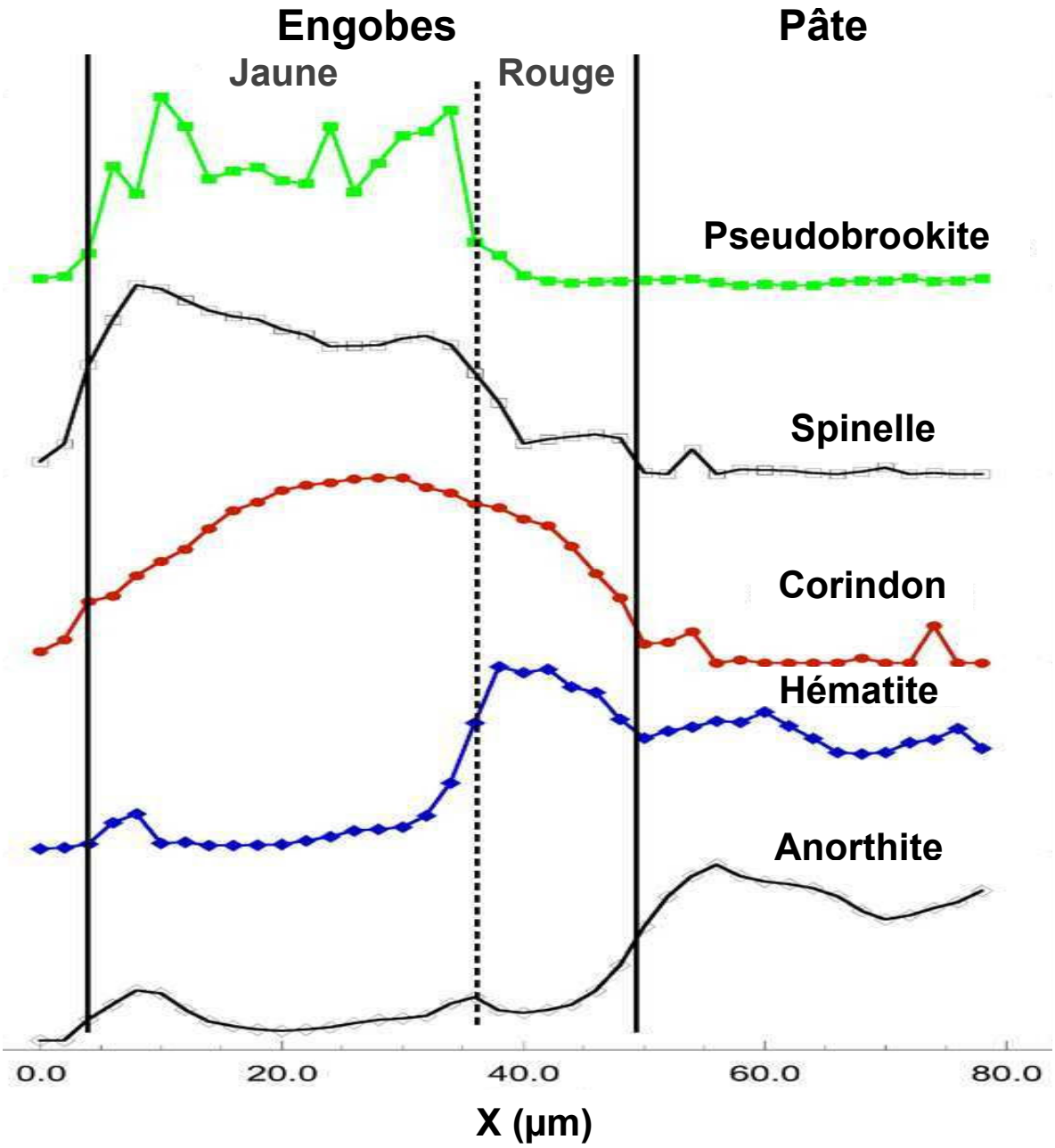


Figure IV.B.5 : Lignes de profil obtenues par microdiffraction sur la coupe transverse du fragment de sigillée marbrée **TSGM-B** qui mettent en évidence la répartition de chaque phase dans l'engobe et dans la pâte.

Les zones fortement concentrées en titane, caractéristiques de la composante jaune, sont effectivement riches en pseudobrookite, spinelle et anorthite. Tandis que l'anorthite et le spinelle semblent répartis de façon assez homogène dans cet engobe jaune, les cristaux de

pseudobrookite au contraire, sont distribués aléatoirement dans la matrice sous forme de nodules, en accord avec les mesures réalisées par microsonde électronique. Il semble clair que le fer et le titane n'étaient pas non plus au départ distribués de façon uniforme dans l'argile, mais en revanche toujours associés ensemble dans les mêmes zones. Il est donc fort probable que la terre argileuse sélectionnée par les potiers de La Graufesenque pour confectionner le vernis jaune ait été constituée d'une argile riche en potassium et en magnésium et pourvue de nodules d'oxydes de fer et de titane de quelques microns à plusieurs dizaines, répartis aléatoirement. Sur ces cartes (**Figure IV.B.4**), l'engobe rouge situé à l'interface est effectivement peu épais, mais il se caractérise cependant par une plus forte concentration de fer et d'hématite (**Figure IV.B.5**).

Le corindon que contiennent normalement les vernis rouges sud-gaulois, ne semble pas associé à un engobe plus qu'à l'autre (**Figure IV.B.4** et **Figure IV.B.5**). Il est en effet également présent de façon ponctuelle dans la composante jaune, dans des zones cependant moins riches en spinelle et en pseudobrookite. Comme l'étude des prélèvements argileux (cf. § **II.D.3.a**, p 53) a permis de le démontrer, cette phase est caractéristique des argiles dont le rapport Mg / Al est suffisamment faible pour qu'un excédent d'aluminium permette sa formation au sein de la matrice vitreuse. Les mesures réalisées par microsonde électronique ont permis de montrer, qu'à cette échelle (le micron), certaines régions se caractérisaient en effet par de plus fortes teneurs en aluminium et pouvaient également être plus pauvres en magnésium. Tout se passe comme si la préparation argileuse était au départ constituée de différents minéraux, ou qu'elle présente en tout cas une certaine hétérogénéité à l'échelle du micron, qui reste inchangée durant la préparation et la cuisson du vernis. Chaque micro-zone de composition homogène semble effectivement se comporter comme un système chimiquement hermétique et plus ou moins indépendant de la matrice environnante. C'est ainsi que certain des diagrammes de diffraction réalisés dans les régions jaunes, se distinguent des autres par un signal plus faible de la pseudobrookite ou du spinelle, mais plus élevé pour le corindon ou l'anorthite, cohérents avec les variations des teneurs en aluminium, fer et titane mesurées à l'échelle du micron par microsonde électroniques sur les mêmes préparations.

IV.B.4) Etude de la microstructure par Microscopie électronique en transmission :

Afin d'évaluer plus précisément la taille et la répartition des différentes phases contenues au sein de la composante jaune des engobes de sigillées marbrées, des lames minces ont été préparées à partir de différents fragments, puis observées par microscopie électronique en transmission en champ clair. À cette échelle, ces régions, comme les engobes rouges des sigillées, sont constituées d'une matrice vitreuse dans laquelle sont dispersés de très petits cristaux de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres (**Figure IV.B.6**). Les cristaux de spinelles de forme aciculaire qui parsèment cette matrice vitreuse, sont pour la plupart de taille nanométrique, mais certains peuvent être plus gros. Un cliché de diffraction a été réalisé sur l'un d'entre eux confirmant d'ailleurs son identification (**Figure IV.B.6**). Ces images mettent bien en évidence la forte hétérogénéité de ce vernis jaune à cette échelle. Les cristaux de pseudobrookite submicroniques et de forme arrondie, sont en effet regroupés sous forme de nodules de l'ordre du micron, répartis de façon hétérogène dans la matrice (**Figure IV.B.6**). Les zones qui n'en contiennent apparemment pas sont plus riches en spinelles et parsemées de part et d'autre de cristaux d'anorthite plus gros, parfois de quelques microns. La présence de corindon a également pu être confirmée sur quelques clichés de diffraction électronique réalisés dans ces régions.

Ces observations nous confirment que cet engobe jaune a conservé une certaine hétérogénéité à l'échelle du micron et qu'il se comporte bien comme un ensemble de petits

systèmes indépendants, qui permettent d'expliquer la coexistence de différentes phases qui ne peuvent normalement pas se former ensemble dans un milieu stable et homogène.

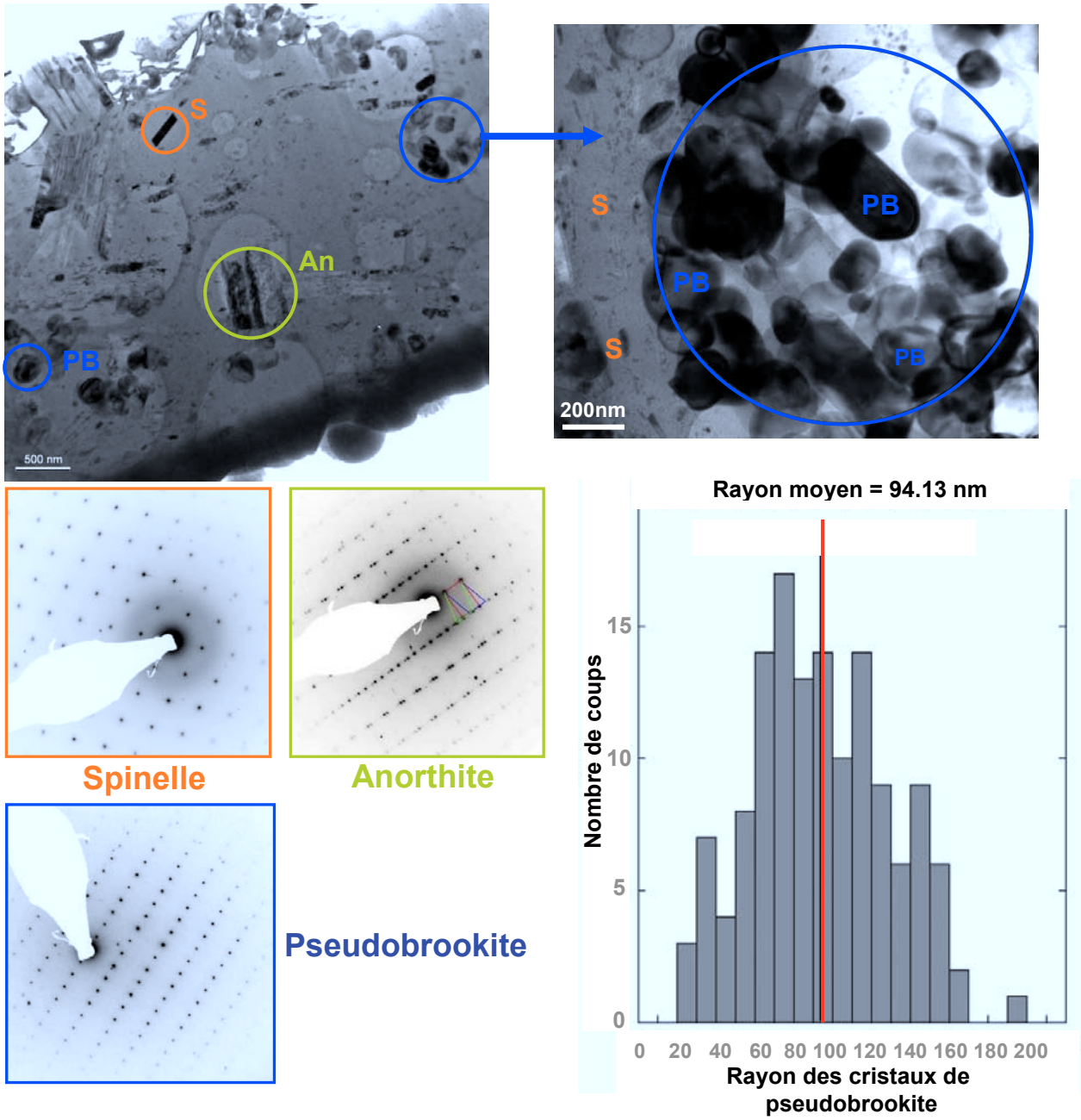


Figure IV.B.6 : Images en champ clair (microscopie électronique à transmission) de l'engobe du fragment de sigillée marbrée de La Graufesenque **TSGM-A** (PB : Pseudobrookite et S : Spinelle), et clichés de diffraction correspondant à un axe de zone particulier d'un monocristal de spinelle, de pseudobrookite et d'anorthite, encerclés sur l'image. L'histogramme représente la distribution du rayon de 137 cristaux de pseudobrookite observés, le rayon moyen étant de 94 nm.

Chaque micro-zone de composition chimique constante peut être considérée comme un ensemble hermétique plus ou moins indépendant de la matrice environnante. Ainsi dans les zones certainement, au départ, riches en oxydes de fer et de titane (comme l'ilménite), des cristaux de pseudobrookite vont se former et s'agglutiner. Dans les autres régions, la présence de calcium va favoriser la formation d'anorthite, tandis que le magnésium va entraîner

l'apparition de cristaux de spinelle. Ponctuellement un rapport Mg / Al suffisamment faible peut ainsi également permettre la formation du corindon.

IV.B.5) Etude de la microstructure par spectroscopie Raman :

Dans les mêmes conditions que précédemment (cf. § **II.D.3.c** et § **III.D.2.d**), différents spectres Raman ont été réalisés sur les zones de couleur jaune de la surface de quelques fragments de sigillées marbrée. Les spectres obtenus sur une zone jaune du tesson **TSGM-V** et sur une région rouge du fragment **TSGM-U**, sont présentés dans la **Figure IV.B.7**. Les deux composantes de ce vernis se distinguent ainsi nettement par spectroscopie Raman : pour la rouge, on obtient sans surprise, le spectre typique des engobes de sigillée soit d'une hématite substituée bien cristallisée. Les spectres réalisés sur le vernis jaune présentent tous, quant à eux, les raies caractéristiques de la pseudobrookite, dont les principales se situent à 200, 230, 340 et 660 cm^{-1} (**Bersani D. *et al.***, **2000**). Ce pigment est donc facilement identifiable par cette technique non destructive.

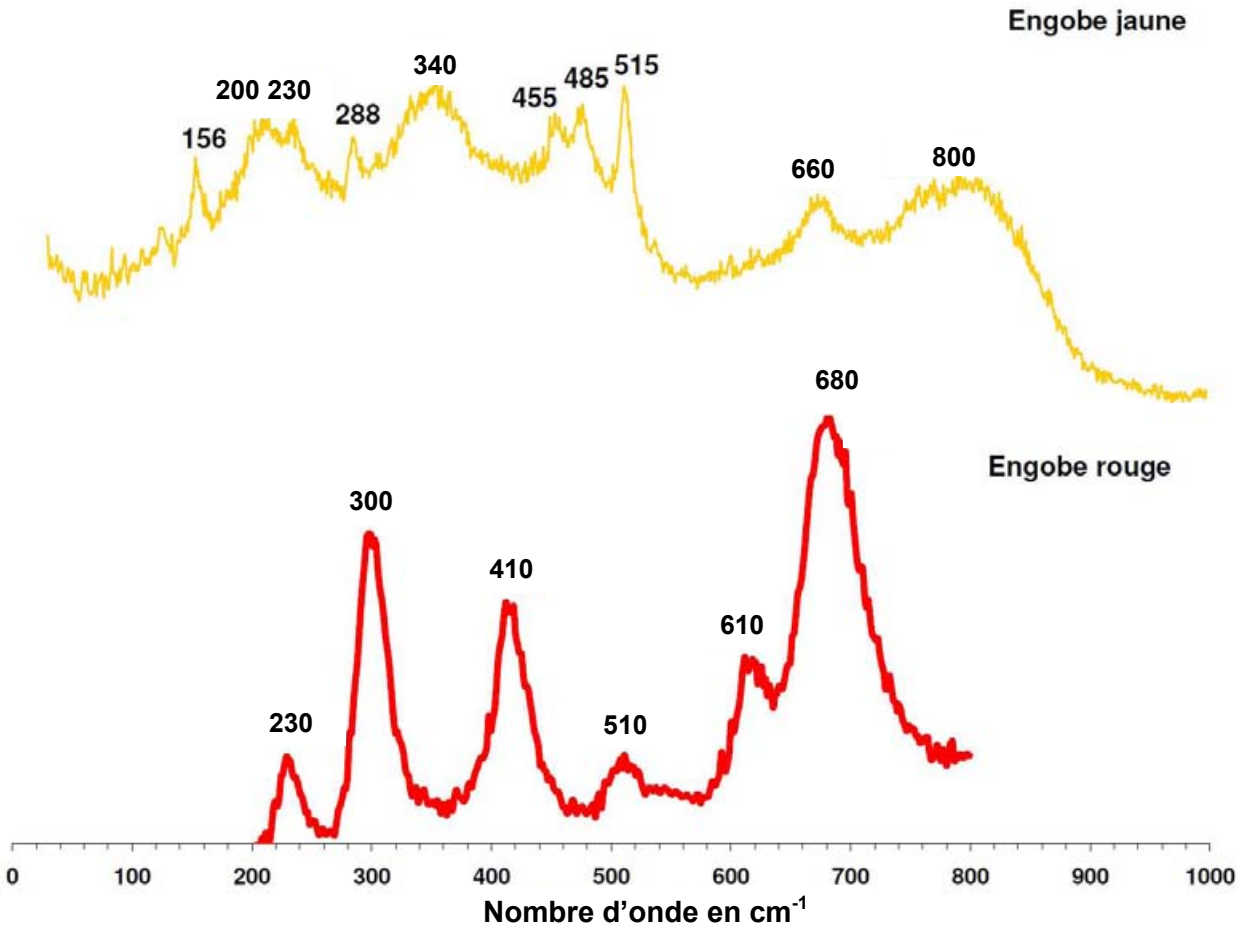


Figure IV.B.7 : Spectres Raman normalisés obtenus à température ambiante sur l'engobe jaune et l'engobe rouge du fragment de sigillée marbrée **TSGM-V**.

IV.B.6) Recherche des argiles ayant pu servir à la confection des engobes jaunes des sigillées marbrées :

Des les premières analyses réalisées sur les engobes jaunes des sigillées marbrées, des études ont été menées afin d'identifier les matériaux ayant pu être utilisés pour leur confection (**Picon M.**, **1998c**). La même démarche que pour l'étude des vernis rouges fut donc adoptée. Ce qui caractérise les engobes jaunes et les différencie des rouges, ce sont des teneurs plus importantes en magnésium mais surtout en titane. Or dans la région des grands Causses, des pourcentages aussi importants en titane n'ont jusqu'à présent été rencontrés que dans des argiles résultant de l'altération de matériaux volcaniques : celles-ci sont assez bien représentées dans la région, avec des systèmes effusifs à l'air libre, des intrusions souterraines dégagées par l'érosion, et des mises en place sous-marines. Différents prélèvements ont donc été réalisés par Maurice Picon sur deux sites volcaniques particuliers : le premier est celui du volcan plio-quaternaire d'Azinières (coulée à l'air libre et projection) située entre Millau et Saint- Beauzély, à proximité justement de la voix romaine conduisant à Rodez. Le second est celui de la coulée sous marine des vignes, d'âge jurassique moyen. D'autres formations volcaniques plio-quaternaires ont ponctuellement été étudiées notamment à Eglazine dans les gorges du Tarn. L'analyse de ces différents prélèvements a tout d'abord mis en évidence l'importante hétérogénéité de ces argiles volcaniques. Elle a également démontré que seules les argiles de la formation volcanique sous-marine des vignes présentaient les mêmes particularités de composition que les engobes jaunes des sigillés de La Graufesenque, avec notamment des teneurs importantes en potassium, titane et magnésium. Il s'agirait d'argiles proches des Glauconies qui sont des silicates (phyllite dioctaédrique ferrifère) de couleur verte (par la présence de Fe^{2+}) et qui du point de vue cristallochimique, s'apparentent aux micas ou à l'illite. Ces minéraux se forment exclusivement en milieu marin peu profond, et le volcanisme des Vignes est pour la région, le seul qui soit dans ce cas.

Ces différentes études menées par **M. Picon** (**1998c**) nous ont conduit à nous intéresser à ces formations volcaniques plio-quaternaires dont celles en particulier de la coulée sous marine des vignes, d'âge jurassique moyen (**Figure II.B.4**). Des prélèvements ont donc été réalisés au niveau et à la base de cette coulée de basalte en « pillow lava » (cf. § **II.B.5**). Malheureusement les analyses réalisées sur ces échantillons (**LV-5, LV-6 et LV-7**) et présentées au § **II.D.3** (**Tableau II.D.1**, p 50), mettent en évidence une composition chimique très différente des vernis jaunes, puisque ces argiles riches en chlorite contiennent peu de fer et de titane mais en revanche une quantité de magnésium très importante. Les niveaux que nous avons prélevés dans cette coulée basaltique ne sont donc pas compatibles avec les argiles ayant pu servir à la confection des engobes. Il serait nécessaire d'élargir les recherches sur une zone plus importante.

N'ayant pas trouvé de sources argileuses suffisamment riches en titane et compatibles avec les engobes jaunes des sigillées marbrées, des échantillons ont été préparés à partir d'un des prélèvements argileux affinés étudiés au chapitre **II**, riches en potassium et en fer (**ESP-4**), mélangé à 15% de son poids (en poids d'oxyde) d'oxyde de titane sous forme d'anatase. Après un broyage et un mélange poussé de la préparation, différentes pastilles ont été réalisées, cuites à différentes températures, puis analysées par DRX. Les diagrammes obtenus montrent que la pseudobrookite se forme naturellement entre 950 et 1050°C en atmosphère oxydante à partir du fer contenu dans le prélèvement **ESP-4**, et l'oxyde de titane ajouté en excès par rapport à ces teneurs en fer. À 1050°C, tout le fer a réagi avec le titane pour former des cristaux de pseudobrookite, et l'excès de titane a réagi pour former du rutile. On constate la présence de corindon, dans cet échantillon cuit à 1050°C, mais le spinelle est absent du

diagramme de diffraction, le magnésium ayant certainement été entièrement consommé par la formation de pseudobrookite. Le prélèvement **ESP-4** contient en effet une quantité plus faible de magnésium que les vernis jaunes des sigillées marbrées.

IV.B.6) Conclusion :

Nos résultats confirment que la composante rouge du vernis marbré est issue de la même préparation que l'engobe rouge standard des sigillées de l'atelier de La Graufesenque. La corrélation entre la composition chimique et la composition minérale de ce vernis marbré à l'échelle du micron, nous a permis de déterminer la nature du composant jaune. Il se caractérise par la présence de cristaux de pseudobrookite submicroniques (autour de 200 nm) de forme plutôt arrondie et regroupés en paquets. Ces clusters qui dépassent rarement le micron, sont répartis aléatoirement dans la matrice vitreuse. La combinaison de différentes méthodes, dont la microscopie électronique à transmission, nous a permis de constater que cet engobe jaune se comporte, à l'échelle du micron, comme un ensemble de petits systèmes chimiquement homogènes et indépendants de la matrice environnante. Cette microstructure nous permet d'expliquer la coexistence de différentes phases comme la pseudobrookite, l'anorthite, le spinelle et le corindon, qui ne peuvent normalement pas se former ensemble dans un milieu stable et homogène. Ainsi dans les zones riches en oxydes de fer et de titane, des cristaux de pseudobrookite vont se former et s'agglutiner. Dans les autres régions, la présence de calcium va favoriser la formation d'anorthite, tandis que le magnésium va entraîner l'apparition de cristaux de spinelle. Ponctuellement un rapport Mg/Al suffisamment faible peut également permettre la formation du corindon.

Cette étude est intéressante d'un point de vue archéologique, mais également d'un point de vue des matériaux et procédés céramiques. La pseudobrookite intéresse depuis quelques temps, certains spécialistes du domaine de l'industrie céramique décorative, par ses propriétés remarquables qui en font un bon pigment céramique, stable dans ce type de matrice et à ces températures (**Dondi M. *Et al.*, 2007** et **Dondi M. *Et al.*, 2008**). Elle présente en effet un indice de réfraction élevé et un point de fusion plus haut que la plupart des silicates utilisés habituellement comme pigments céramiques, ce qui est un critère déterminant pour ce genre d'applications. Cependant, les différentes études ont montré que la couleur de ce pigment peut varier selon de nombreux paramètres difficiles à contrôler, suivant le traitement thermique mais surtout selon la composition chimique de la matrice environnante (**Dondi M. *Et al.*, 2007** et **Dondi M. *Et al.*, 2008**). Dans la plupart des cas, une coloration plus ou moins brune est obtenue, mais le jaune semble difficile à obtenir. Cette phase peut en effet, d'après M. Dondi, présenter des différences de stœchiométrie qui modifient considérablement son spectre d'absorption, et peut ainsi arborer une palette de couleur variable. La sigillée marbrée est donc d'un point de vue des sciences des matériaux un bon exemple d'application, qui met parfaitement en évidence les remarquables propriétés de la pseudobrookite en tant que pigment céramique jaune, stable dans une matrice argileuse adaptée.

Cette étude a donné lieu à une publication dans Applied Physics A (**Leon Y., Sciau Ph., *et al.*, 2010**).

V. Les productions de sigillées à engobe non grésé (imitations, pré- ou proto-sigillées) :

Comme cela a été défini dans le chapitre **I** (§ **I.A.4.c**), il s'agit d'une vaisselle de table fabriquée antérieurement à la sigillée sud-gauloise dans les zones de romanisation précoce (Narbonne, Bram) ainsi que dans les ateliers de sigillée, à leur phase initiale (La Graufesenque, Montans). Il est actuellement difficile de classer ces productions et elles sont souvent présentées par les archéologues sous différentes appellations, qui dépendent de la caractéristique qu'ils cherchent à mettre en avant : relation avec les sigillées italiennes (imitations), situation chronologique (présigillées), phase de développement (proto-sigillées) ou caractéristiques techniques (sigillées à engobe non grésé). Cette céramique peut aborder des aspects très différents en raison de son engobe qui présente des caractéristiques variables, au niveau de la brillance mais également de la couleur, allant du rouge au noir. La caractéristique principale des vernis rouges est l'absence quasi générale de grésage qui les différencie singulièrement des productions de sigillées. Ces variabilités au niveau de l'engobe ont permis aux céramologues de proposer pour ces productions un mode de cuisson différent. En effet, ces imitations dérivent dans leur aspect et leurs formes de la sigillée italique, cependant elles s'en éloignent totalement par leur mode de cuisson plus traditionnel. Comme les campaniennes B ou encore la plupart des céramiques communes, elles étaient cuites dans des fours à flamme directe.

V.A) La cuisson à flamme directe :

Techniquement, passer de la céramique à vernis noir à la sigillée ne représentait pas un saut technologique très important. Le seul obstacle technique se situe dans la méthode de cuisson. L'obtention d'un engobe rouge vitrifié nécessite une cuisson en environnement oxydant, donc riche en oxygène, et par conséquent si possible totalement exempt de gaz de combustion et de fumées, ce que **M. Picon** définit comme une cuisson en mode C (**2002a**). La cuisson en mode C, qui implique aussi bien une montée en température qu'un refroidissement en atmosphère oxydante, nécessite l'utilisation de fours particuliers (à tubulures) à faible rendement thermique. La production de sigillées de grande qualité qui allie couleur rouge, brillance et étanchéité du vernis implique une maîtrise parfaite de ce mode de cuisson.

Les céramiques à vernis noir au contraire, nécessitent une atmosphère de cuisson réductrice, exempte d'oxygène et riche en monoxyde de carbone voire en méthane issu des gaz d'une combustion incomplète. Dans ces conditions (atmosphère réductrice), les engobes deviennent gris ou noirs à cause de la formation d'oxydes contenant du fer II (Fe_3O_4 et $FeAl_2O_4$), ou du carbone déposé dans leurs pores. Au cours de la cuisson, de l'oxyde ferreux FeO se forme et agit comme un fondant, ce qui permet l'obtention des vernis noir grésés à des températures plus basses que leurs homologues rouges. M. Picon distingue en particulier deux modes de cuisson : le mode B, qui implique aussi bien une montée en température qu'un refroidissement en atmosphère réductrice, et permet d'obtenir des céramiques à pâte et engobe noirs, et le mode A, intermédiaire, utilisé par les potiers antiques pour produire de la campanienne B (à pâte claire) puis des imitations de sigillées à engobe rouge (**Picon M., 2002a**).

Le mode A se caractérise par une cuisson sous atmosphère réductrice suivie d'un refroidissement oxydant (**Picon M., 2002a**). C'est probablement le plus facile à mettre en œuvre, puisqu'il suffisait d'ouvrir le four en fin de cuisson, pour laisser rentrer l'air lors du refroidissement. La couleur finale va bien entendu dépendre du degré d'oxydation du fer dans

les phases cristallines formées. La transformation de ces oxydes est cependant réversible en fonction de l'atmosphère, à partir du moment où la matrice argileuse n'est pas encore vitrifiée. Dans l'idéal, dès l'arrêt de l'alimentation du four en combustibles, l'air pénètre dans la chambre de cuisson et entraîne l'oxydation du fer II, et la formation de l'hématite responsable de la couleur rouge. Cependant si la température atteinte est suffisante pour amorcer le processus de vitrification, l'oxygène pourra difficilement pénétrer au sein de la céramique pour oxyder le fer II. Ainsi, plus le degré de vitrification sera important et donc la température élevée, moins la transformation des oxydes de fer sera réversible et plus la couleur de l'engobe tendra vers le noir, et ce, malgré un refroidissement en atmosphère oxydante. Pour obtenir des céramiques de couleur rouge, par ce mode de cuisson, il est donc indispensable de les cuire à des températures relativement basses, inférieures à la température à laquelle la vitrification s'amorce, d'où la grande difficulté de produire des engobes à la fois rouges et grésés par ce mode de cuisson traditionnel mais toutefois plus économique. Certaines des pièces commercialisées et produites à Bram, présentent cependant un engobe plus ou moins grésé, qui arbore une couleur assez proche des vrais sigillées cuites en mode C, ce qui implique une certaine maîtrise des potiers à l'égard de ce type de cuisson à flammes directes. En résumé, pour un engobe donné qui présente une température de vitrification X en atmosphère réductrice, on obtient, de façon très schématique, le modèle suivant :

<table>
<tr><th></th><th>T°C > X</th><th>T°C ≤ X</th></tr>
<tr><td>refroidissement réducteur ou début de refroidissement réducteur</td><td>Engobe noir vitrifié et pâte noire</td><td>Engobe noir non vitrifié et pâte noire</td></tr>
<tr><td>refroidissement plus ou moins oxydant</td><td rowspan="2">Engobe noir vitrifié et pâte rouge</td><td>Engobe noir ou rouge non vitrifié et pâte rouge</td></tr>
<tr><td>refroidissement oxydant</td><td>Engobe rouge non vitrifié et pâte rouge</td></tr>
</table>

V.B) Les Présigillées de Bram:

V.B.1) Présentation du site et des échantillons étudiés:

V.B.1.a) Les ateliers de Bram :

Les ateliers de Bram étaient implantés en milieu urbain sur trois emplacements situés à la périphérie du *vicus* « Eburomagus », importante agglomération de la voie d'Aquitaine, et également en milieu rural sur deux sites de *villae* situés à quelques kilomètres du centre (**Passelac M., 2001**). Ils ont essentiellement produit de la céramique commune, de table et de cuisine (**Passelac M., 1996a**), mais aussi des céramiques à vernis noir à pâte claire et à pâte grise proches des campaniennes, des gobelets et coupes à parois fines, des *dolia* et des matériaux de construction. Introduisant très tôt en Gaule des formes et des techniques italiques, ces officines sont surtout connues pour leurs fabrications, dès les années 30-40 avant notre ère, de « présigillées » à vernis rouge non grésé, dérivant en effet par leurs formes et leurs aspects des sigillées italiques (**Passelac M., 1986, 1996a et 1996b**). Au début de la production, les formes sont à rapprocher du répertoire de l'arétine archaïque, et d'après M. Passelac, ces ateliers conserveront durant toute leur activité (jusqu'au début du Ier siècle de notre ère), des formes dérivant de services arétins anciens. Comme les premiers ateliers de sigillées d'Arezzo à leur début, les officines de Bram ont uniquement produit de la céramique lisse ou très peu décorée (cercles incisés ou guillochés). Des timbres de potiers ont également

été imprimés sur cette vaisselle, comme sur l'arétine, d'abord dans des cartouches carrés puis rectangulaires, en position radiale, puis centrale, mais cette pratique n'est pas généralisée. Les noms de potiers ou d'officines inscrits dans les timbres et les outils particuliers utilisés (supports et séparateurs de cuisson plats à trois pieds parfois inscrits), suggèrent la présence d'une main d'œuvre servile issue d'ateliers italiens (**Passelac M., 1992**). Cependant, comme le précise M. Picon à juste titre, en conservant un mode de cuisson traditionnel (mode A et B), les ateliers de Bram s'inscrivent dans un groupe de fabriques produisant à coût réduit (**Picon M., 2002a**). Bien que ces productions précoces aient été commercialisées sur une large région, les potiers de Bram ne fabriqueront jamais de la vraie sigillée rouge et grésée, cuite en mode C.

Au sein du premier des ateliers de potiers d'époque Augustéenne ayant fonctionné à Bram (Bram 9) et localisé aux lieux-dits « le village » et « Cap de Porc », trois phases de productions ont pu être distinguées par Michel Passelac en fonction des différents timbres de potiers retrouvés. La plus ancienne (vers -30), qui correspond au mobilier trouvé dans le fossé 1 (zone 1), se caractérise essentiellement par la production de céramique commune à pâte claire (cruches et pots à deux anses). Apparaissent cependant en minorité, des céramiques à vernis noir techniquement proche de la campanienne B, d'autres à engobe noir et pâte grise (cuisson mode B) qui en reproduisent les formes, ainsi que les premières « présigillées » à vernis rouges et des gobelets à parois fines.

Les rebuts de cuisson du dépotoir secondaire de la zone 4 de ce même atelier, sont attribuables à une deuxième phase plus récente. Cette phase se caractérise par le développement du répertoire formel des sigillées italiques les plus anciennes, mais également par une production plus importante de céramiques à vernis rouge. Durant la phase la plus récente, sont produites les mêmes catégories de céramiques, mais les présigillées à vernis rouges se caractérisent par des formes plus évoluées. Les deux autres implantations situées à la périphérie du *vicus* (Bram 144 et Bram 93) sont également des ateliers polyvalents produisant différents types de céramique. Le répertoire des formes permet d'associer les productions de ces deux ateliers à la phase la plus récente du premier atelier Bram 9, au début du premier siècle de notre ère) (**Passelac M. *et al.*, 2009**).

V.B.1.b) Présentation du matériel étudié :

Seize fragments ont été sélectionnés par Michel Passelac, en fonction de leur représentativité (**Tableau V.B.1**). Cet échantillonnage couvre les trois phases de production de la plus ancienne (vers -30) à la plus récente (début du premier siècle de notre ère), et comprend des présigillées à engobes rouges et noirs, retrouvées aussi bien au sein des ateliers (rebuts de cuisson) que sur les sites de consommation (commercialisés).

Neuf d'entre eux proviennent du premier des ateliers de potiers d'époque Augustéenne ayant fonctionné à Bram (Bram 9). Cinq proviennent du fossé 1 (zone 1), qui a livré du mobilier céramique attribuable à la phase de production la plus ancienne. Trois d'entre eux (US 1001) à engobe noir et pâte noire (**PTSB9US01**) sont caractéristiques d'une cuisson en mode B. Les deux autres retrouvés au sud de la zone 1 (US 03) sont des exemplaires de céramiques à engobe noir grésé et à pâte claire cuites en mode A (**PTSB9US03**).

Quatre fragments à engobe rouge non grésé (plutôt brun pour deux d'entre eux) et à pâte claire proviennent de la zone 4 (US 4002) de ce même atelier (**PTSB9US02**). Ces échantillons sont donc attribuables à la deuxième phase, plus récente, qui se caractérise par la production d'une quantité plus importante de présigillées à engobe rouge et la présence de timbres de potiers différents de la première phase.

Référents	Couleur		Lieu de découverte				Période de production
	Pâte	Engobe	Type	Sites	Secteur	U.S	
PTSB9US01-A			Ateliers de Bram	BRAM-9	Zone 1	1001	Phase 1 ancienne
PTSB9US01-B							
PTSB9US01-C							
PTSB9US03-A					zone 1 Sud	03	
PTSB9US03-B							
PTSB9US02-A					zone 4	4002	Phase 2
PTSB9US02-B							
PTSB9US02-C							
PTSB9USO2-E							
PTSB144-A				Bram-144			Phase 3 récente
PTSB144-B							
PTSB144-C							
PTSB36US02-A			Vicus de Bram	Bram-36		02	
PTSB36US02-B							
PTSB36US02-C							
PTSB39				Bram-39			

Tableau V.B.1 : Présentation des seize fragments de présigillées de Bram étudiés, de la couleur de leur pâte et de leur engobe, de leur contexte de découverte et de la phase de production à laquelle ils ont été attribués par M. Passelac.

Des douze fragments retrouvés au sein même des officines, trois échantillons proviennent de l'atelier Bram 144, placé en bordure de la voie d'Aquitaine, au sud de celle-ci (**PTSB144**). Ils se caractérisent par un engobe rouge non grésé posé sur une pâte claire et sont attribuables à la phase de production la plus récente du premier atelier Bram 9.

Les quatre derniers échantillons (**PTSB36** et **PTSB39**) ont été retrouvés sur le *vicus* de Bram, donc sur des sites de consommation. Ces fragments proviennent de pièces commercialisées dont l'un d'un bol (**PTSB36US02-A**) et un autre d'un plat à décor guilloché dont le vernis semble avoir été poli (**PTSB36US02-B**). Tous se caractérisent par un engobe partiellement grésé, ce qui implique une température de cuisson parfaitement adaptée à ce type d'engobe : suffisante pour permettre un début de vitrification de l'engobe, mais cependant trop faible pour empêcher sa réoxydation pendant le refroidissement. Ils sont tous vraisemblablement attribuables à la phase de production la plus récente, en particulier l'échantillon (**PTSB39**) estampillé et dont le timbre le rapproche de l'atelier Bram 144.

Figure V.B.1 : Photographies des quatre fragments de présigillées de l'atelier de Bram, retrouvés sur le *vicus* : **PTSB36US02-A**, **PTSB36US02-B**, **PTSB36US02-C** et **PTSB39** (de haut en bas, de gauche à droite).

V.B.2) Etude de la pâte :

V.B.2.a) Composition chimique :

Les premières analyses de pâtes effectuées par M. Picon puis B. Hoffmann avaient montré que les potiers de Bram utilisaient pour la fabrication des céramiques communes et des présigillées, des argiles calcaires dans la tradition des centres de production de Calès et d'Arezzo. Des prélèvements réalisés à proximité des ateliers, dans des niveaux de molasses bartoniennes contenant des teneurs élevées en calcite (carbonate de calcium), semblaient d'ailleurs adaptée à cet usage.

Les pâtes de ces seize échantillons ont été analysées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée à un microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), qui nous permet de réaliser des analyses rapides sur les mêmes préparations (enrobés et polis) que celles utilisées pour l'analyse des engobes par microsonde. La technique microsonde n'est pas adaptée à l'analyse des pâtes à cause de leur faible vitrification et de leur forte hétérogénéité à cette échelle (quelques μm^2 seulement). Le MEB (EDXS) nous permet de sélectionner des surfaces beaucoup plus importantes. Pour chaque fragment, 5 surfaces d'environ $2mm^2$, ont été balayées (pendant 120s chacune). Les variations mesurées entre ces différentes zones sont très faibles, ce qui témoigne d'une bonne homogénéité de la pâte au sein d'un même

échantillon. Les valeurs moyennes calculées pour les seize fragments sont présentées dans le **Tableau V.B.2**.

Quelle que soit la phase de production considérée, la composition élémentaire de la pâte de ces échantillons est la même. Il s'agit d'une argile calcaire qui présente des teneurs relativement constantes en aluminium (environ 16% en Al_2O_3), en fer (environ 5.5 % en Fe_2O_3), en potassium (environ 3.5 % en K_2O) et en magnésium (environ 2 % en MgO). On peut toutefois constater une plus forte variation en silicium (de 57 à 63 % en SiO_2) et en calcium (de 7 à 14 % en CaO) entre ces différents fragments. Le rapport Ca/Si n'en est que plus affecté. Les pâtes des 3 fragments à engobe et à pâte noirs, se distinguent plus particulièrement avec des teneurs en calcium plus faibles et donc une quantité de silicium plus importante (**Tableau V.B.2**).

Ces analyses ont toutes été réalisées au cœur de la pâte, où la composition est relativement homogène. On constate cependant sur les images MEB réalisées en mode BES (électrons rétrodiffusés), qu'en surface (sous l'engobe), les 500 premiers microns de pâte se distinguent du cœur par un contraste chimique plus faible lié à une concentration en calcium beaucoup plus faible (**Figures V.B.5** et **V.B.6**). Cet élément présent sous forme de calcite (carbonate de calcium) a pu migrer vers les couches plus profondes, sous l'action d'un lissage de la pièce crue, avant l'engobage. La pâte de ces céramiques n'étant pas vitrifiée, on peut également penser que cette décalcification soit le résultat d'une altération due à l'infiltration de l'eau lors de leur longue période d'enfouissement.

Référents	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Al/Si	K/Si	Ca/Si	K/Al
PTSB9US01A	0.48	1.91	16.84	63.28	0.27	3.40	7.41	0.80	0.00	5.60	0.27	0.05	0.12	0.20
PTSB9US01B	0.49	1.91	16.90	62.65	0.11	3.40	7.72	0.81	0.00	6.02	0.27	0.05	0.12	0.20
PTSB9US01C	0.51	1.90	16.93	62.44	0.13	3.31	7.97	0.76	0.00	6.03	0.27	0.05	0.13	0.20
PTSB9US03A	0.52	2.00	17.66	60.62	0.52	3.37	8.39	0.87	0.00	6.06	0.29	0.06	0.14	0.19
PTSB9US03B	0.33	2.23	18.68	57.51	0.56	3.84	9.30	0.84	0.00	6.71	0.32	0.07	0.16	0.21
PTSb36US02A	0.33	2.25	17.30	57.10	0.59	3.67	12.32	0.73	0.00	5.72	0.30	0.06	0.22	0.21
PTSb36US02B	0.40	2.48	15.37	59.97	0.59	4.00	10.97	0.81	0.00	5.40	0.26	0.07	0.18	0.26
PTSb36US02C	0.50	1.81	14.72	57.83	0.19	3.55	16.08	0.66	0.00	4.66	0.25	0.06	0.28	0.24
PTSb39	0.58	2.82	14.30	58.54	0.47	3.69	13.88	0.71	0.00	5.03	0.24	0.06	0.24	0.26
PTSB9US02A	0.27	1.85	14.88	63.13	0.25	3.29	10.38	0.68	0.00	5.27	0.24	0.05	0.16	0.22
PTSB9US02B	0.10	2.37	18.15	57.77	0.00	3.98	11.00	0.82	0.00	5.81	0.31	0.07	0.19	0.22
PTSB9US02C	0.22	2.25	17.68	56.53	0.00	4.01	12.74	0.84	0.00	5.74	0.31	0.07	0.23	0.23
PTSb9US02E	0.23	2.08	14.77	59.13	0.25	3.08	14.28	0.79	0.03	5.34	0.25	0.05	0.24	0.21
PTSB144A	0.27	1.85	17.33	56.52	0.35	3.83	12.86	0.83	0.00	6.16	0.31	0.07	0.23	0.22
PTSB144B	0.45	2.05	16.17	61.79	0.56	3.50	9.17	0.80	0.00	5.52	0.26	0.06	0.15	0.22
PTSB144C	0.40	3.38	15.40	61.31	0.15	3.02	10.43	0.74	0.00	5.17	0.25	0.05	0.17	0.20
MOYENNE	0.38	2.20	16.44	59.76	0.31	3.56	10.93	0.78	0.00	5.64	0.28	0.06	0.18	0.22
Ecart type	0.14	0.42	1.37	2.44	0.21	0.32	2.58	0.06	0.01	0.50	0.03	0.01	0.05	0.02

Tableau V.B.2 : Composition chimique de la pâte des seize fragments de présigillées de Bram étudiés, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS). Pour chaque fragment, sont présentées les valeurs moyennes mesurées entre 5 surfaces d'analyses d'environ $2mm^2$, balayées pendant 120s chacune.

• ***Comparaison avec un prélèvement d'argile retrouvé au sein de l'atelier BRAM-144 :***

De la terre argileuse relativement fine de type calcaire et de couleur beige rosée, a été retrouvée au cours de la fouille de l'atelier Bram 144. Étant probable qu'il s'agisse de l'argile brute utilisée pour le corps des vases, la composition chimique de ce prélèvement a été déterminée. Cette argile présentant déjà une plasticité tout à fait adaptée au façonnage, elle n'a pas été nettoyée : deux pastilles d'environ 1 cm de diamètre ont été réalisées, cuites à 500°C et 1000°C, puis analysées par MEB-EDXS. Les valeurs obtenues sont présentées dans le **Tableau V.B.3**. Pour la pastille cuite à 1000°C, les écarts types mesurés entre les cinq aires d'analyse sont très faibles, ce qui implique une certaine homogénéité de l'argile à cette échelle millimétrique. On observe toutefois quelques différences selon la température de cuisson. En effet la pastille cuite à 500°C présente des teneurs en silicium un peu plus faibles qui se traduisent par des teneurs plus importantes pour tous les autres éléments et notamment pour le calcium. Les écarts types sont également légèrement plus élevés. Il est probable que ce soit dû à une répartition très hétérogène du calcium, présent à cette température, sous forme de carbonates (calcite). Après cuisson à 1000°C, la disparition de ces carbonates et la formation de nouvelles phases riches en calcium, a certainement permis d'homogénéiser la répartition de cet élément au sein de la matière. En tout cas il semble, que pour ce type de pâte, moins la cuisson est élevée et plus on a tendance à surestimer le calcium au détriment du silicium. Ceci pourrait peut-être en partie expliquer les plus faibles teneurs en calcium mesurées pour les pâtes des 3 fragments à engobe et à pâte noires, certainement cuits à une température de cuisson plus importante.

Cette argile présente des teneurs en calcium pratiquement trois fois plus importantes que les pâtes des présigillées de Bram et également un peu trop de silicium (**Tableau V.B.3**). En revanche, pour les autres éléments majeurs et mineurs, les rapports mesurés sont assez proches. Il est donc possible que cette argile ait été utilisée pour le corps des vases, mais seulement après un nettoyage poussé, permettant d'éliminer une grosse partie de la calcite et un peu de quartz également. Un simple traitement de cette argile, permet de montrer qu'elle peut effectivement perdre une grosse quantité de calcium au cours de ce processus. Les variations mesurées entre les pâtes des différents fragments peuvent donc être liées à l'hétérogénéité mais également à la préparation plus ou moins poussée de l'argile brute.

Référents	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Al/Si	K/Si	Ca/Si	K/Al
Pâte Présigillées	**0.38**	**2.20**	**16.44**	**59.76**	**0.31**	**3.56**	**10.93**	**0.78**	**5.64**	**0.28**	**0.06**	**0.18**	**0.22**
	0.14	0.42	1.37	2.44	0.21	0.32	2.58	0.06	0.50				
Argile Bram-144 1000°C	**0.24**	**1.41**	**11.46**	**52.47**	**0.15**	**1.87**	**28.09**	**0.61**	**3.69**	**0.22**	**0.04**	**0.54**	**0.16**
	0.20	0.10	0.17	0.80	0.24	0.29	0.79	0.18	0.16				

Tableau V.B.2 : Compositions chimiques moyennes du prélèvement d'argile retrouvé au sein de l'atelier BRAM-144, cuit à 1000°C et de la pâte des seize fragments de présigillées de Bram étudiés, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS). Pour chaque fragment, sont calculées les valeurs moyennes de cinq surfaces d'analyses d'environ $2mm^2$ balayées pendant 120s chacune.

V.B.2.b) Composition minérale :

Des analyses ponctuelles ont été réalisées par MEB-EDXS, sur les cristaux de la pâte visibles en contraste chimique en mode BES (électrons rétrodiffusés) (**Figures V.B.5** et **V.B.6**). En se basant sur leur composition chimique, il est possible d'identifier *a priori* la nature de ces cristaux. Les plus représentés sont les grains de quartz (SiO2), de calcite ($CaCO_3$) et d'orthose ($KAlSi_3O_8$) qui apparaissent en gris clair dans ce mode. Quelques grains de feldspaths (parfois plus gros) de type albite ($NaAlSi_3O_8$), ont également été identifiés, mais ils sont plus rares. Sur un grain d'albite de l'échantillon **PTSB9US01-B**, on a d'ailleurs pu constater la formation d'orthose en surface qui se caractérise par des zones plus claires en contraste chimique (**Figure V.B.5**). Quelques grains riches en calcium et en fer, pouvant correspondre à des pyroxènes de types « augite » ont également été identifiés. On constate également la présence systématique d'aluminosilicates riche en magnésium, en potassium et en fer pouvant être identifiés comme des micas noirs de type biotite. Comme le quartz et les feldspaths, les micas noirs font partie des principaux composants des granites.

Des cristaux composés uniquement de fer (goethite, magnétite, hématite…) ou de titane (anatase, rutile...) et parfois des deux (pseudo-rutile ou ilménite) sont également présents, ainsi que des phosphates de calcium, mais aussi de lanthane et de césium de type monazite, tous apparaissant en blanc en mode BES (**Figures V.B.5** et **V.B.6**). Dans tous les grains de monazite analysés, environ 5% d'argent (en % AgO) ont été détectés. La monazite est un minéral accessoire des granites, syénites, et de leurs pegmatites. On la retrouve souvent associée avec d'autres minéraux peu altérables comme la magnétite, l'ilménite, ou le zircon. Effectivement, quelques cristaux de zircon ($ZrSiO_4$) ont également pu être ponctuellement identifiés dans ces pâtes.

Une analyse minérale a été réalisée sur la pâte de chaque échantillon par microdiffraction (µDRX). Cette technique nous permet de travailler sur des surfaces plus petites (500x500µm^2), et donc plus facilement planes. La diffraction classique qui nécessite une surface plane plus large d'environ 1 cm^2 est en effet moins adaptée à la forme de la plupart des fragments. Les résultats sont présentés dans le **Tableau V.B.3**. La pâte de ces échantillons contient en majorité du quartz. Mais la présence ou non des autres phases dépend de la cuisson à laquelle chaque fragment a été cuit.

La pâte de l'échantillon **PTSB39** contient encore de l'illite, mais l'anorthite s'est également formée, ce qui nous permet d'évaluer la température de cuisson à environ 900°C (température où disparait théoriquement l'illite et à laquelle apparaît l'anorthite). Ainsi si l'on prend cet échantillon comme référent, il est possible d'évaluer la température de cuisson des autres, en se basant essentiellement sur l'intensité du signal ou la présence ou non de l'illite et de l'anorthite (**Tableau V.B.3**). Tous les fragments à engobe rouge ou brun contiennent encore de l'illite, encore parfois bien cristallisée (**PTSB144C**), ce qui implique une température inférieure à 900°C. Parmi eux, **PTSB39** est celui qui semble avoir atteint la plus haute température. À en juger par le diagramme de diffraction obtenu sur leur pâte, les fragments de meilleure qualité (**PTSB36US02..** et **PTSB39**), trouvés sur le *vicus* (sites de consommation), ont été cuits comme la plupart de ces céramiques à engobes rouges, entre 800 et 900°C. Les échantillons à engobe noir ont bien été cuits à plus haute température : l'illite a complètement disparu et l'anorthite est déjà bien cristallisée, ce qui implique une température supérieure à 900°C. La pâte de la plupart de ces échantillons contient de la calcite, cependant ce carbonate disparait normalement assez tôt, avant 800°C. Il s'agit donc plus probablement d'une recarbonatation de la calcite postérieure à la cuisson du tesson, hormis peut-être dans le cas de l'échantillon **PTSB144C** qui, d'après le signal de l'illite, est celui qui a cuit à la température la plus basse. Au cours de la cuisson, se sont également formés des oxydes de fer.

Les pâtes de la plupart des fragments à engobe rouge, contiennent de l'hématite mais également des oxydes de fer II : l'hercynite, le plus souvent, en plus ou moins forte proportion, et parfois de la magnétite en plus faible quantité. Les pâtes des trois échantillons de l'atelier Bram-144, ne contiennent pas d'hématite, ni d'hercynite comme les autres mais de la magnétite ce qui explique leur couleur terne. Les pâtes noires des fragments à engobe noir contiennent une quantité importante d'hercynite et de magnétite. La couleur de la pâte dépend de la présence et de la quantité de ces oxydes de fer, mais l'anorthite joue également un rôle dans la coloration (jaunissement).

Référents		Composition Minérale de la Pâte	Températures estimées (en °C)
	PTSB9US01A	**Quartz, Hercynite, Anorthite,** Magnétite, Calcite	1000
	PTSB9US01B	**Quartz, Hercynite, Anorthite,** Magnétite, Calcite	1000
	PTSB9US01C	**Quartz, Hercynite, Anorthite,** Magnétite, Calcite	1000
	PTSB9US03A	**Quartz, Anorthite, Magnétite, Hercynite,** Calcite, Hématite	950-1000
	PTSB9US03B	**Quartz, Anorthite, Calcite, Hercynite**, Magnétite, Hématite	1000
	PTSb36US02A	**Quartz, Calcite, Illite, Hématite,** Hercynite?	800-850
	PTSb36US02B	**Quartz, Calcite, Illite, Hématite,** Hercynite	850
	PTSb36US02C	**Quartz, Calcite, Illite, Hématite,** Hercynite	850
	PTSb39	**Quartz, Anorthite, Calcite, Hématite,** Illite, Hercynite	900
	PTSB9US02A	**Quartz, Illite, Hématite, Hercynite,** Magnétite?, Calcite?	800
	PTSB9US02B	**Quartz, Illite, Hématite, Hercynite,** Magnétite?, Calcite?	800
	PTSB9US02C	**Quartz, Hercynite, Hématite**, Illite?, Calcite?	850
	PTSb9US02E	**Quartz, Illite, Hématite, Hercynite,** Calcite, Magnétite?	800
	PTSB144A	**Quartz, Illite, Magnétite,** Calcite ?	800
	PTSB144B	**Quartz, Illite, Magnétite,** Calcite ?	800
	PTSB144C	**Quartz, Illite, Magnétite,** Calcite ?	≤800

Tableau V.B.3 : Composition minérale de la pâte des seize fragments de présigillées de Bram, déterminée par microdiffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα) au CEMES.

• ***Comparaison avec un prélèvement d'argile retrouvé au sein de l'atelier BRAM-144 :***

Le comportement en température du prélèvement argileux retrouvé au cours de la fouille de l'atelier Bram 144, a été étudié par µDRX. Des pastilles ont donc été cuites à différentes températures avec une montée de 120°C/h, un palier de 15 heures à la température souhaitée et une vitesse de descente de l'ordre 300°C/h. Contrairement aux présigillées étudiés précédemment les cuissons de ces pastilles ont été réalisées en atmosphère oxydante, dans un four à moufle, ce qui peut entrainer des modifications dans leur évolution minéralogique. De plus ce prélèvement non traité, contient une quantité beaucoup plus importante de calcium qui va permettre la formation de nouveaux aluminosilicates de calcium qui n'ont pas été détectés dans la pâte des fragments de présigillées étudiés précédemment.

Cru, ce prélèvement est majoritairement composé de quartz et de calcite et sa fraction argileuse se caractérise par la présence d'illite, mais également de chlorite d'où ses teneurs importantes en magnésium (**Tableau V.B.4**). Des feldspaths de type albite et orthose sont également détectés, mais pour la pastille cuite à 500°C, le signal de ces feldspaths a quasiment disparu. Après cuisson à 600°C, la calcite commence à disparaître, et l'oxyde de calcium CaO ainsi libéré commence à être détecté. La chlorite se décompose aux environ de 700°C et n'apparait, dès lors, plus sur les diagrammes. La calcite disparait quant-à elle aux environs de 800°C, quand les pics associés à l'hématite commence à émerger du bruit de

fond. Après cuisson à 900°C, le signal de l'illite est très faible et les aluminosilicates de calcium comme le feldspath plagioclase de type anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) ainsi que la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$) commencent à se former. Sur le diagramme de la pastille cuite à 1000°C, le signal de l'illite et de l'oxyde de calcium CaO a complètement disparu, et après cuisson à 1100°C, les aluminosilicates de calcium sont largement prépondérants. On détecte également la présence de wollastonite ($CaSiO_3$) qui se forme généralement à haute température dans les argiles calcaires (**Tableau V.B.4**).

T°C	Phases minérales	Modifications minéralogiques
Crue	**Q, Ca, I, Ch**, (Al, Or)	
500°C	**Q, Ca, I, Ch**,	Disparition des feldspaths (albite et orthose)
600°C	**Q, Ca, CaO, I, Ch**,	Diminution du signal de la calcite - Formation de l'oxyde de calcium (CaO)
700°C	**Q, CaO, Ca, I**	Disparition de la chlorite
800°C	**Q, CaO, H, I,** An?	Disparition totale de la calcite - Apparition de l'hématite
900°C	**Q, Ge, An, CaO, H,** I	Formation de l'anorthite et de la Gehlénite - Le signal de l'illite est très faible
1000°C	**Q, Ge, An, H**	Disparition de l'illite et de l'oxyde de calcium (CaO)
1100°C	**An, W, Ge, Q, H**	Prépondérance des aluminosilicates de calcium - Formation de wollastonite

Tableau V.B.4 : Composition minérale du prélèvement d'argile retrouvé au sein de l'atelier BRAM-144, cuit à différentes températures, déterminée par microdiffraction des rayons X (I : illite, Ch : Chlorite, Q : quartz, An : anorthite, Ge : Géhlénite, W : Wollastonite, Ca : calcite, H : hématite, Al : Albite et Or : Orthose).

V.B.3) Etude de l'engobe:

L'intérêt s'est ensuite porté sur les revêtements. Ces derniers présentent des aspects très variables, sensiblement différents de ceux que montrent les sigillées italiques. Plus épais, moins adhérents, ils offrent de fréquentes variations de couleurs, du noir à l'orange. Le degré de brillance est également très irrégulier, avec des surfaces allant d'un aspect mat à brillant lorsqu'un début de vitrification a été atteint. Ces fortes variations sont une des caractéristiques principales des cuissons à flamme nue du mode A.

V.B.3.a) Observation de l'engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) :

Sur la surface de la plupart des échantillons, de nombreuses petites particules brillantes, se distinguent à l'œil nu, sur certaines parties de l'engobe peu cuites (**Figure V.B.2a**). Ces grains apparaissent de couleur noire à gris métallique et provoquent une forte réflexion des rayons lumineux. Les premières observations réalisées par M. Passelac, en microscopie optique sur la surface de l'engobe ont permis de constater que ces grains étaient peu épais et de forme géométrique le plus souvent trapézoïdale ou triangulaire. Leur taille se situe généralement entre 5 et 10 microns mais certains peuvent atteindre la centaine de microns (**Figure V.B.2g**) Un faible grossissement a suffit à mettre en évidence leur présence sur la totalité de la surface de l'engobe. La très petite taille de ces grains et leur brillance les distinguent des micas blancs ou dorés que renferment certaines présigillées, généralement inclus dans leur pâte. Sur les zones ayant subi une température plus importante, ces cristaux apparaissent dans les mêmes proportions, mais leur aspect est très différent. En microscopie optique, leur couleur est terne et leurs arrêtes plus émoussées. Manifestement, ces grains ont subi une altération qui les a rendus plus difficilement observables.

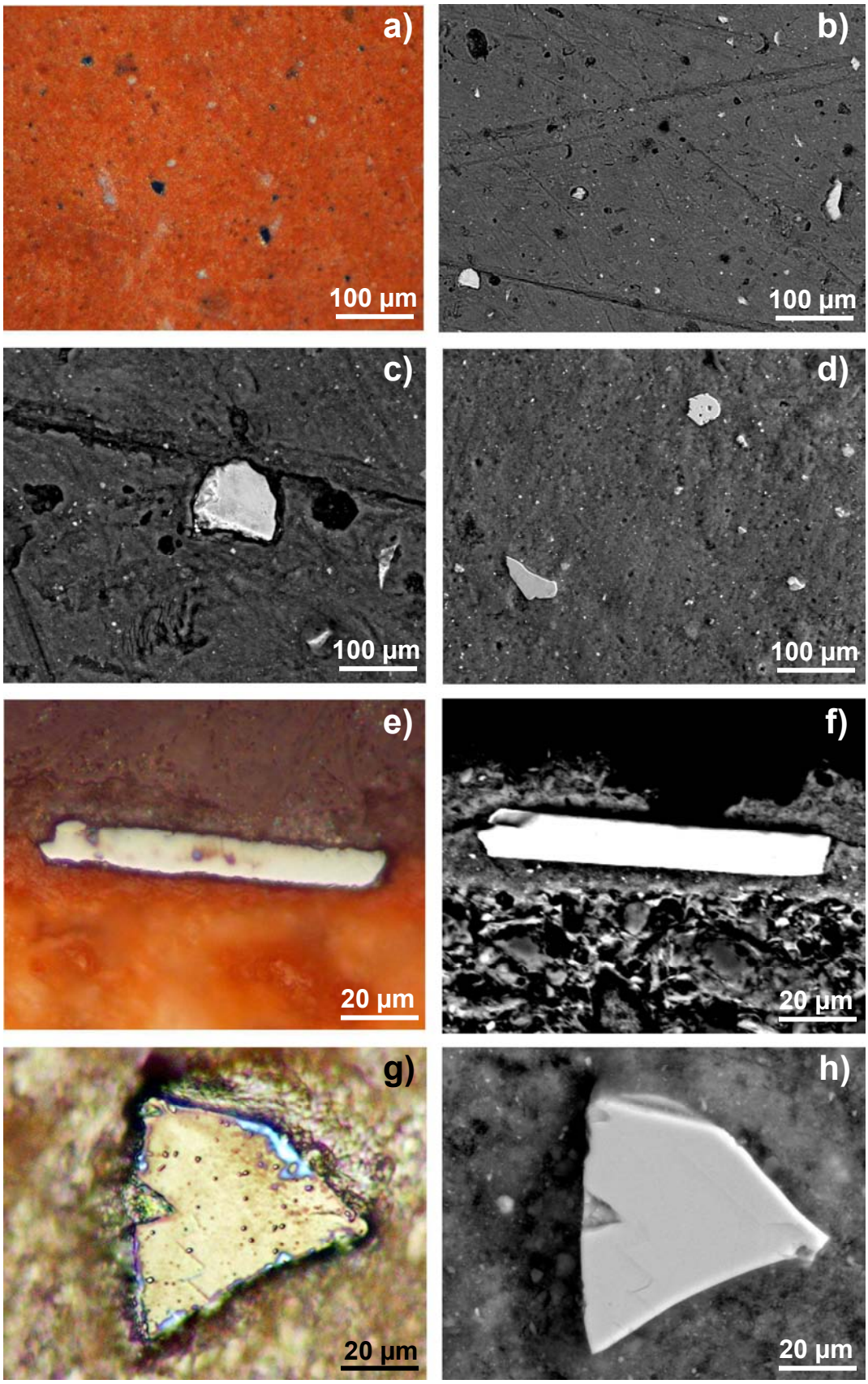


Figure V.B.2 : Observation des cristaux d'hématite (en plaquettes) qui apparaissent à la surface de l'engobe : Observation par microscopie optique (a et g) et MEB en mode BES (b, c, d et h) de la surface du fragment **PTSB36US02-B**, et observation en microscopie optique (e) et MEB en mode BES (f) de la coupe transverse polie du fragment **PTSB9US02-E**.

Ces premières observations ont été par la suite complétées par une étude des engobes, aussi bien en surface qu'en coupe, par MEB. Cette technique nous a permis de visualiser le contraste chimique de ce type de cristaux qui apparaissent plus clairs (en blanc) par rapport au reste de l'engobe (**Figure V.B.2b, c, d, f** et **h)**, mais également d'analyser leur composition chimique.

Cette étude a donné lieu à une publication réalisée avec Michel Passelac (**Passelac M. *et al.*, 2008**). D'après les analyses ponctuelles réalisées par MEB-EDXS, ces cristaux compris dans l'épaisseur de l'engobe et disposés parallèlement à la surface d'où ils émergent, sont uniquement composés de fer et d'oxygène, suggérant l'hématite comme identification probable. Par la suite, quelques pointés réalisés, par spectroscopie Raman, sur ces cristaux, nous ont permis d'en confirmer la nature minéralogique. Les spectres Raman obtenus (**Figure V.B.3**) sont effectivement ceux de cristaux d'hématite pure (Fe_2O_3), et ne présentent aucune différence avec le spectre théorique de référence, décalage, élargissement des raies ou apparition de bandes supplémentaires (**De Faria D. L. A. *et al.*, 1997**).

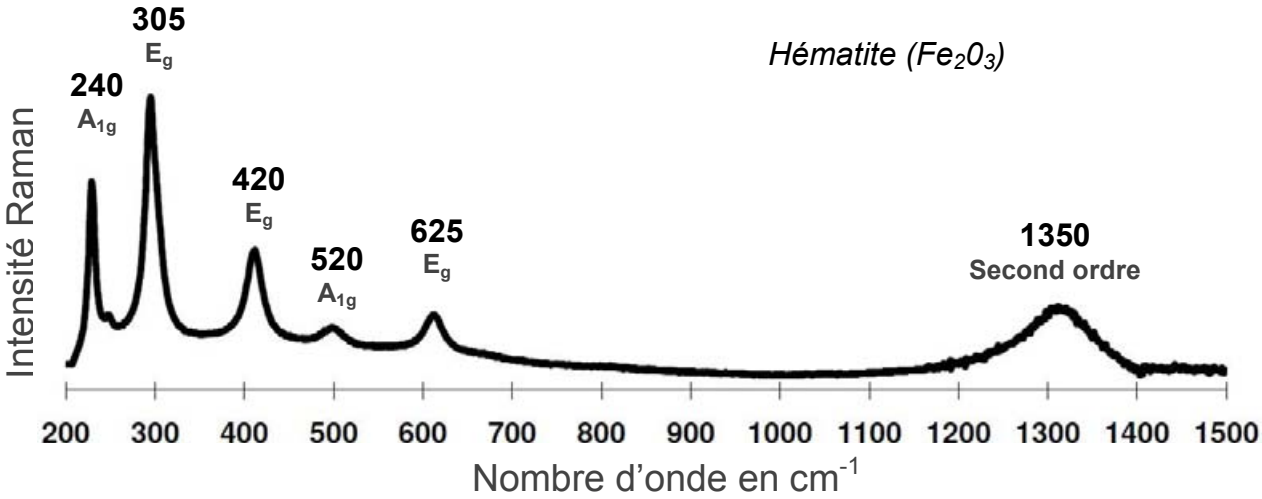


Figure V.B.3 : Spectre Raman caractéristique des cristaux d'hématite qui émergent à la surface de l'engobe des présigillées de Bram (ici sur le fragment **PTSB36US02-C**) obtenus en utilisant la raie verte à 514.5 nm de l'Argon et avec une puissance d'environ 2mW sur l'échantillon..

Certes, on sait que la cuisson des céramiques, si elle est suffisamment oxydante, peut entraîner la formation d'hématite, à partir du fer contenu dans l'argile (**Vendier A. *et al.*, 2002**). Mais les cristaux ainsi formés sont de très petite taille (≤1µm) donc nettement plus petits que ceux que l'on a observés dans les revêtements. Ces constatations viennent confirmer l'hypothèse proposée par M. Passelac concernant un éventuel ajout d'hématite broyée dans les enduits de certaines présigillées de Bram, appuyée par la persistance des grains les plus grossiers résultant d'un broyage imparfait et non transformés par la cuisson.

Cette hypothèse fut confortée par la découverte dans les deux ateliers de Bram (Bram-9 et Bram 144) de fragments de minerai de fer. L'examen de ce minerai par deux géologues, Jean-Claude Echallier (Institut Albert de Lapparent), et Francis Tollon, (Université de Toulouse 3), a mis en évidence une structure assez lamellaire se désagrégeant facilement en petits cristaux très brillants et permettant d'identifier une hématite spéculaire. Les observations et analyses réalisées par la suite par MEB-EDXS et présentées dans la **Figure V.B.4**, mettent bien en évidence la présence d'un réseau de cristaux lamellaires hexagonaux composés uniquement de fer et d'oxygène, caractéristiques de l'hématite spéculaire. À la

surface de ces plaquettes, des cristaux de formes sphériques de 2 µm de diamètre, répartis de façon ordonnée suivant le réseau cristallin de l'hématite, sont perceptibles à plus fort grossissement (**Figure V.B.4**). Il s'agit probablement de cristaux de goethite (αFeOOH), résultant d'un phénomène d'hydratation de l'hématite en surface.

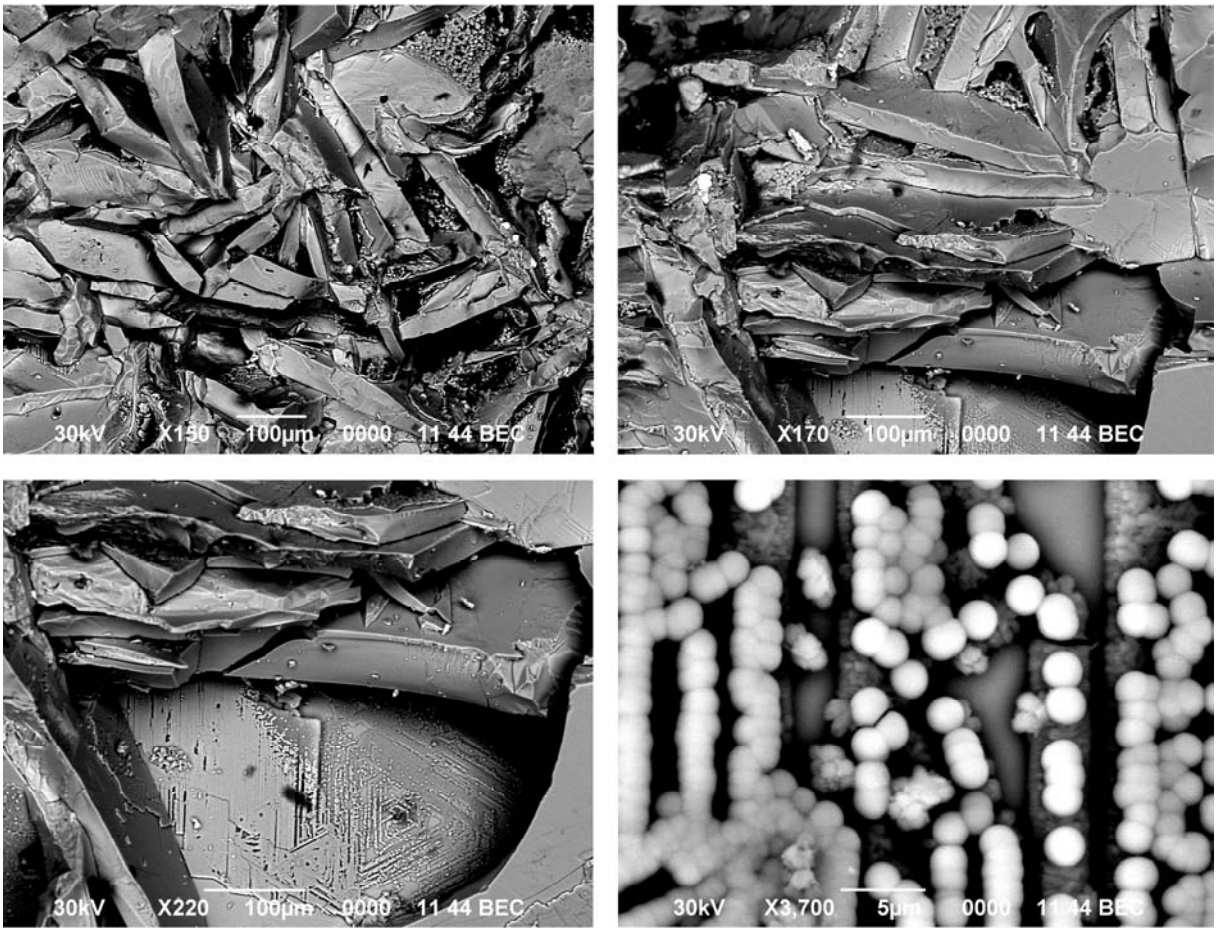


Figure V.B.4 : Observation par MEB en mode BES, des cristaux d'hématite (en plaquettes) et de goethite (petites boules de 2 µm, qui se répartissent de façon régulière sur les cristaux d'hématite), qui composent le fragment de minerai retrouvé dans l'atelier Bram 144.

La découverte et l'analyse de ces fragments de minerai de fer, démontrent bien l'apport et l'utilisation au sein des officines de Bram, de l'hématite, minerai abondant et couramment utilisé (une fois réduit en poudre) comme pigment rouge (**Bariand P. *et al.*, 1978**). Il y a une forte similitude entre les cristaux observés dans l'enduit des tessons et ceux qui constituent le minerai découvert dans les ateliers. Cependant, beaucoup de ceux qui se retrouvent dans l'enduit ne possèdent souvent plus leur forme initiale. Leur taille est plus réduite et leur forme rectangulaire, triangulaire et trapézoïdale. On peut y voir les effets du broyage effectué pour utiliser le minerai sous forme de poudre.

Ces différents résultats tendent bien à confirmer l'hypothèse proposée par M. Passelac. Elargissant l'enquête à un corpus plus important comprenant d'autres ateliers du « groupe de Bram » (l'un situé à Cammazou à Villeneuve-la-Comtal et l'autre sur le site de l'Oustalet à Fleury d'Aude), celui-ci a pu constater que l'adjonction d'hématite broyée était attestée sur tous les ateliers du *vicus* de Bram et sur au moins deux autres du même groupe. Cette pratique n'est pas inconnue du monde grec : les potiers attiques mêlaient parfois une certaine

proportion d'oxyde de fer à la préparation de l'enduit pour obtenir des tons rouges plus marqués sur les vases peints.

Des gisements de minerais de fer étaient exploités à la période romaine dans les Corbières, le piémont ariégeois des Pyrénées et la Montagne Noire. Grâce à leur situation privilégiée sur le réseau routier, les ateliers d'*Eburomagus* pouvaient en principe être approvisionnés par ces trois zones. Etant donné la proximité des chapeaux de fer de la Montagne Noire par rapport aux deux autres sites, et la présence sur le *vicus* de Bram d'une concentration importante de forges probablement approvisionnées par ces mêmes gisements, cette zone d'extraction semble, pour M. Passelac, l'hypothèse la plus probable. L'existence d'échanges commerciaux, mis en évidence par la présence soutenue de céramiques de Bram au domaine des Forges des Martys et sur le site de La Raffanelle à Brouses-et-Villaret, tend à confirmer cette hypothèse (**Passelac M. *et al.*, 2008**).

L'observation par MEB de la coupe de ces seize échantillons, met bien en évidence la différence entre les fragments à engobe noir vitrifié (**PTSB9US01-B**) et les autres à vernis rouges non grésés (**Figures V.B.5** et **V.B.6**). Malgré la présence de quelques gros grains d'oxyde de fer et de quartz, les engobes vitrifiés présentent une plus grande homogénéité que les autres et ont été lissés lors du polissage. Les vernis non grésés, comme en témoigne l'image des deux fragments commercialisés **PTSB36US02-A** et **PTSB36US02-B**, ont un aspect plus « granuleux » et hétérogène qui caractérise les terres argileuses en général. Ils sont parsemés de points blancs correspondant à des cristaux d'oxyde de fer de l'ordre du micron. Tous ces engobes rouges non grésés, ne présentent pas le même contraste chimique avec la pâte. Pour certains en effet, des zones plus claires et de texture plus fine se distinguent du reste de l'engobe (**Figure V.B.6**). Dans le cas de l'échantillon **PTSB9US02-B**, deux régions se différencient nettement et s'imbriquent de telle façon qu'elles semblent résulter d'un mélange imparfait de deux argiles : l'une similaire à l'engobe de la majorité des prélèvements, qui renferme une quantité non négligeable de grains de quartz et d'hématites de quelques microns, et une autre plus fine, parsemée de tout petits points blancs et contenant vraisemblablement des atomes plus lourds, étant donné son contraste chimique (**Figure V.B.6**).

V.B.3.b) Composition chimique :

La composition élémentaire des engobes de ces seize fragments a ensuite été déterminée par microsonde électronique (environ 40 points de mesure de 2µm^2). Cette technique étant très sensible à la densité et donc à la porosité des matériaux, elle est aussi moins précise pour l'analyse de ce type de vernis parfois peu dense. Elle nous permet en revanche d'évaluer le degré de vitrification de ces engobes en fonction de la somme des éléments mesurés. Ces vernis ont donc été également analysés par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), qui nous permet de réaliser des analyses rapides sur les mêmes préparations. Pour chaque échantillon, 6 surfaces d'environ 100 µm^2, ont été balayées (parfois plus dans le cas d'engobes hétérogènes). Les valeurs moyennes calculées pour les seize fragments et par les deux méthodes sont présentées dans les **Tableaux V.B.5** et **V.B.6**.

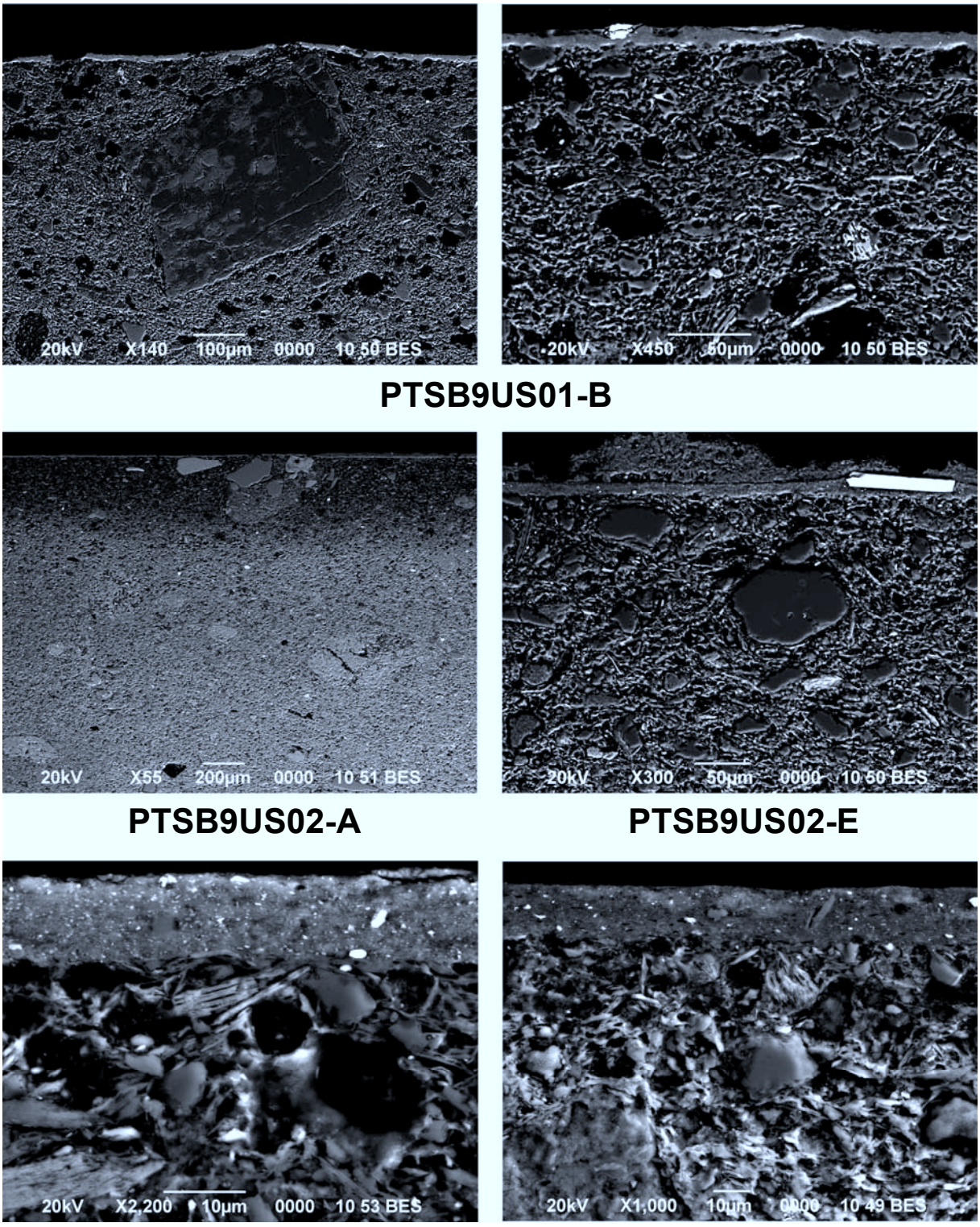


Figure V.B.5 : Coupes transverses polies des fragments de présigillées de Bram dont l'engobe se caractérise par le plus faible rapport Al /Si, observées par MEB en mode BES (électrons rétrodiffusés).

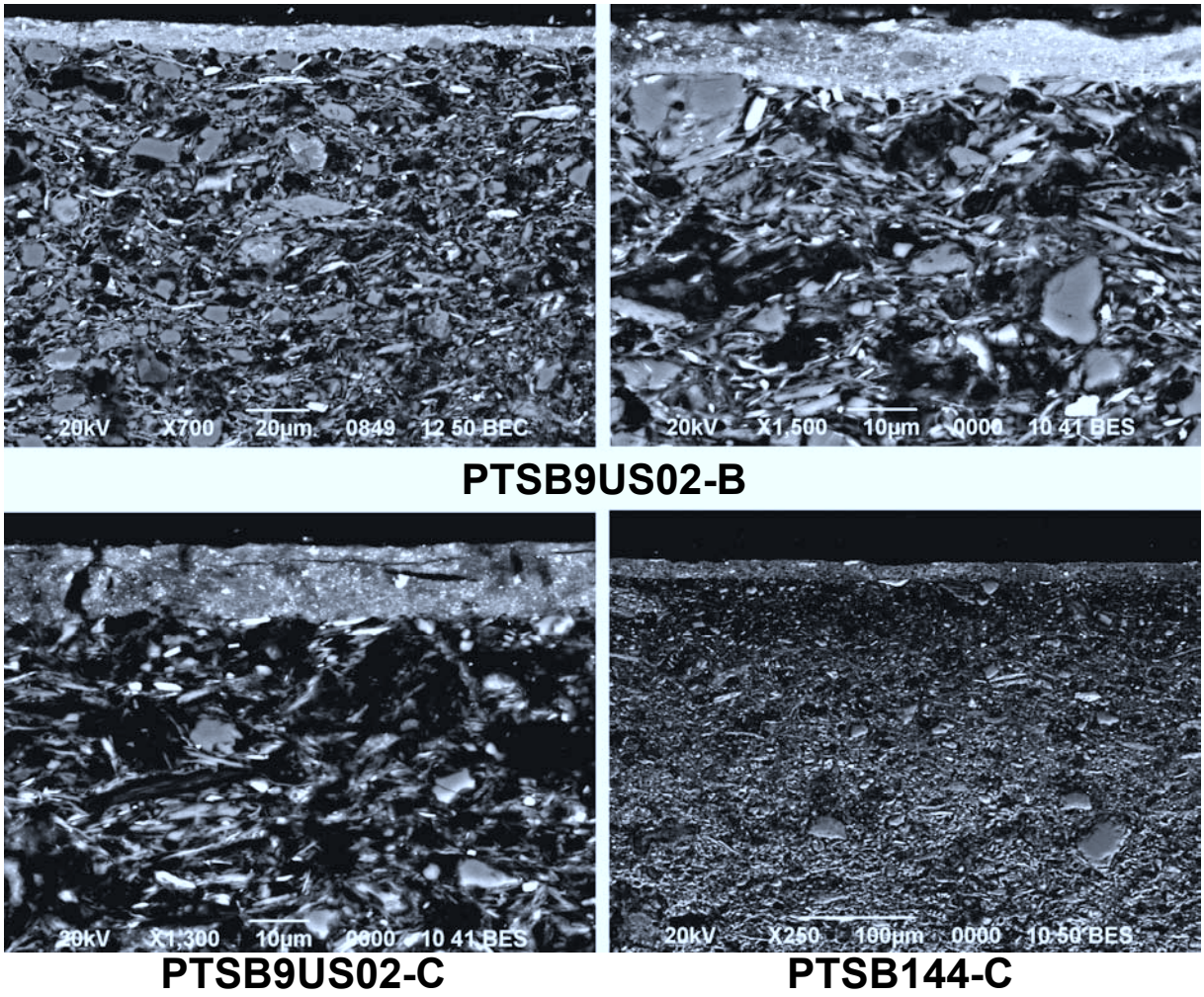


Figure V.B.6 : Coupes transverses polies des fragments de présigillées de Bram dont l'engobe se caractérise par un engobe riche en aluminium (qui se vitrifie à plus haute température), observées par MEB en mode BES (électrons rétrodiffusés).

Les deux techniques présentent des résultats très similaires, malgré une plus forte hétérogénéité des engobes à l'échelle de la microsonde qui se traduit par des écarts types plus élevés par cette technique. Comme les engobes des sigillées (Italiques ou Sud-Gauloises), la plupart des couvertes des présigillées de Bram ont été réalisées à partir d'argiles non calcaires relativement riches en potassium. Elles se différencient cependant nettement des couvertes des sigillées, par des teneurs en oxyde de fer deux fois plus importantes, supérieures à 20 % en Fe_2O_3 contre environ 10 % pour ces dernières (cf § **III.D.1**). Ces taux élevés en oxyde de fer sont en bon accord avec l'hypothèse d'un ajout d'hématite broyée et ce quelle que soit la couleur de l'engobe. Les variations de contraste chimique observées cependant MEB sur certains vernis, se caractérisent bien par des variations chimiques importantes. L'engobe de la plupart de ces fragments dont ceux recouverts d'un engobe noir, ainsi que les présigillées à engobe rouge commercialisées ont une composition très proche : il s'agit d'une préparation riche en fer de type illitique malgré un rapport Al /Si suffisamment important pour également suggérer la présence de kaolinite. Ils contiennent environ 5 % de K_2O et 23 % de Fe_2O_3. Cependant pour les cinq échantillons (**PTSB9US02-A**, **PTSB9US02-B**, **PTSB9US02-C**, **PTSB144-A**, et **PTSB144-C**), on constate des variations. Pour les deux prélèvements **PTSB9US02-A** et **PTSB9US02-B**, différentes zones de composition variables ont pu en particulier être distinguées. Les zones ou couches les plus sombres et de granulométrie plus importante (**Figure V.B.6**) présentent la même composition que l'engobe des autres

fragments. Les zones les plus claires et de texture plus fine, présentent en revanche des teneurs en aluminium et en fer très importantes, pour des teneurs en silicium et en potassium au contraire très faibles. Les rapports Al/Si et K/Al sont ainsi relativement différents de ceux mesurés pour l'autre type d'engobe. Ces différences semblent résulter d'un mélange de deux argiles différentes, l'une de type illitique proche des couvertes de sigillées, et la deuxième riche en aluminium et en fer et très pauvre en silicium et potassium, plus proche des argiles karstiques riches en kaolinite, analysées au chapitre II. L'engobe des deux prélèvements **PTSB9US02-C** et **PTSB144-C**, est uniquement composé de cette préparation riche en aluminium. Ces argiles de décalcification qui contiennent très peu de silicium et de potassium et plus d'aluminium, se vitrifient à plus haute température, ce qui présente un intérêt pour ce type de cuisson ou le but est d'éviter la vitrification de l'engobe pour permettre sa ré-oxydation durant le refroidissement. Il est donc possible que ces mélanges aient été réalisés dans ce but, facilitant ainsi l'obtention des vernis rouges. Cette utilisation de deux types d'argiles pourrait également permettre de produire des céramiques à engobe rouge et à engobes noirs lors d'une même cuisson. Le cinquième prélèvement **PTSB144-A** présente un vernis de composition intermédiaire entre les deux types de préparation argileuse. Des zones de composition intermédiaires ont également été repérées dans les engobes des deux prélèvements **PTSB9US02-C** et **PTSB144-C**, ou les deux types d'argiles cohabitent, ainsi qu'au sein du vernis noir du prélèvement à pâte claire **PTSB9US03-A** (**Tableau V.B.6**).

pâte	Période	Référents	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
	Phase 1	PTSB9US01-A	0.43	0.79	27.98	39.64	0.09	5.73	1.17	0.64	0.07	23.47
		PTSB9US01-B	0.28	1.07	29.16	42.42	0.08	5.3	0.57	0.81	0.04	20.28
		PTSB9US01-C	0.4	0.77	28.88	39.38	0.1	6.09	0.86	0.6	0.07	22.87
		PTSB9US03-A	0.21	0.72	29.04	38.71	0.08	4.76	0.24	0.7	0.04	25.49
		PTSB9US03-B	0.13	1.47	28.63	41.25	0.08	5.55	0.31	0.62	0.06	21.91
	Phase 2	PTSb9US02-A	0.09	2.32	23.06	33.28	0.41	2.48	3.5	1.24	0.06	33.58
			0.34	2.53	37.04	20.47	0.38	0.79	1.97	1.13	0.07	35.28
		PTSb9US02-B	0.18	2.36	37.42	20	0.44	0.74	1.82	1.05	0.1	35.9
		PTSb9US02-C	0.06	2.22	34.53	19.89	0.36	1.21	1.5	1.04	0.06	39.13
		PTSB9USO2-E	0.47	1.33	22.98	38.29	0.28	4.87	1.83	0.78	0.13	29.03
	Phase 3	PTSB144-A	0.07	1.02	30.06	35.93	0.53	2.83	1.79	0.78	0.05	26.95
		PTSB144-B	0.57	1.71	26.05	45.93	0.21	4.38	1.34	0.74	0.1	23.66
		PTSB144-C	0.16	2.16	36.12	21.1	0.51	1.18	1.25	1.06	0.05	36.34
		PTSb36US02-A	0.34	1.46	27.68	39.33	0.2	3.82	0.96	0.73	0.07	25.41
		PTSb36US02-B	0.31	1.29	25.59	41.62	0.43	4.13	2.16	0.73	0.04	23.7
		PTSB36US02-C	0.2	1.09	23.85	42.49	0.36	3.3	1.26	0.88	0.03	26.55
		PTSB39	0.58	1.72	27.04	40.32	0.18	4.84	1.28	0.72	0.08	23.23

Tableau V.B.5 : Composition chimique moyenne de l'engobe des seize fragments de présigillées de Bram étudiés, déterminée par microsonde électronique et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100).

Tout porte à croire que dès la fin de la première phase de production, soit dès le début de fabrication des présigillées à engobe rouge, les potiers de Bram ont essayé de modifier leur préparation argileuse et de l'adapter au mode de cuisson traditionnel utilisé. En mélangeant à la préparation illitique, une argile plus réfractaire, il est possible d'obtenir des engobes rouges à des températures de cuisson aussi élevées que celles nécessaires généralement à l'obtention de vernis noir grésé. Si le contrôle de la cuisson est ainsi facilité, ce procédé ne semble pas améliorer la qualité du vernis et l'aspect de la céramique en général. Les deux prélèvements dont l'engobe est uniquement composé d'une argile de type karstique, présentent en effet un aspect beaucoup plus terne et rugueux et le vernis s'est craquelé sous l'effet de la température.

L'engobe des cinq fragments issus de pièces commercialisées (**PTSB36US02** et **PTSB39**), a été produit uniquement à partir de la préparation illitique, et ce sont pourtant ces tessons qui présentent le plus bel aspect. Bien que n'améliorant pas la qualité de l'engobe, ce procédé d'adjonction d'argile de décalcification (bauxites), a, semble-t-il, était utilisé tout au long de la période de production des présigillées à engobe rouge (**Tableau V.B.6**).

pâte	Période	Référents	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
	Phase 1	PTSB9US01-A	0.37	1	27.33	40.77	0	5.72	1.42	0.94	0	22.46
		PTSB9US01-B	0.36	1.18	28.67	44.89	0	6.01	0.96	0.86	0	17.08
		PTSB9US01-C	0.39	1.04	29.93	37.66	0	5.33	1.21	0.93	0.03	23.49
		PTSB9US03-A	0.25	0.9	28.64	40.6	0.09	5.21	0.43	0.71	0	23.18
			0.11	1.1	34.09	32.18	0	3.25	0.6	0.95	0	27.73
		PTSB9US03-B	0.33	1.44	28.24	44.13	0.08	6.49	0.43	0.68	0	18.2
	Phase 2	PTSb9US02-A	0.2	1.63	25.25	36.93	0.67	3.58	1.93	1.18	0	28.63
		PTSb9US02-B	0.49	1.91	32.55	33.22	0.19	2.46	1.88	0.94	0.03	26.33
			0.42	1.66	28.97	38.48	0.21	3.54	2.71	0.96	0.21	22.84
			0.27	2.42	34.74	24.14	0.29	1.11	2.25	1.21	0.12	33.44
		PTSb9US02-C	0.39	2.64	33.62	24.23	0.36	1.61	1.48	1.26	0.08	34.34
		PTSB9USO2-E	0.69	1.51	23.79	40.3	0.4	6.33	2.65	0.81	0.04	23.48
	Phase 3	PTSB144-A	0.12	1.53	28.05	38.68	0.67	3.38	1.66	0.9	0	25.01
		PTSB144-B	0.57	1.66	24.67	46.1	0.12	4.54	1.25	0.74	0.29	20.05
		PTSB144-C	0.34	2.2	34.19	27.97	0.53	1.71	1.01	1.11	0	30.93
		PTSb36US02-A	0.41	1.68	27.26	42.8	0.1	4.26	1.07	0.74	0.01	21.67
		PTSb36US02-B	0.66	1.54	24.61	44.75	0.65	5.78	2.83	0.84	0	18.34
		PTSB36US02-C	0.18	1.2	23.13	46.3	0.17	4.24	2.05	0.99	0	21.75
		PTSB39	0.79	1.76	25.77	43.87	0.13	6.46	0.89	0.8	0	19.53

Tableau V.B.6 : Composition chimique moyenne de l'engobe des seize fragments de présigillées de Bram étudiés, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS) et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100). Pour chaque fragment, sont présentées les valeurs moyennes mesurées entre 5 surfaces d'analyses d'environ 200µm^2, balayées pendant 120s chacune.

La somme des éléments mesurée par microsonde nous permet d'évaluer le degré de vitrification de ces engobes. Ainsi pour les vernis noirs bien vitrifiés, la densité est maximale et la somme mesurée proche de 100, tandis que pour les engobes rouges, elle varie de 60 à 90 selon le type de préparation appliquée, les valeurs les plus faibles étant obtenues sur les zones riches en aluminium. Ces différences de densité entre les vernis sont en bon accord avec les températures de cuisson évaluées à partir de l'analyse minérale des pâtes (**Tableau V.B.7**).

V.B.3.c) Composition minérale:

Des analyses ponctuelles ont été également réalisées par MEB-EDXS, sur les cristaux de l'engobe, visibles en contraste chimique en mode BES (électrons rétrodiffusés) (**Figures V.B.5** et **V.B.6**). En se basant sur leur composition chimique, il est possible d'identifier *a priori* la nature de ces cristaux. Des grains de quartz (SiO_2), d'orthose ($KAlSi_3O_8$), d'hématite (dont certains contiennent 6% d'Al_2O_3) et également de monazite (contenant de l'argent comme ceux identifiés dans la pâte) ont ainsi pu être identifiés dans les engobes les plus riches en potassium, dont les noirs. Les autres vernis plus riches en aluminium contiennent surtout de l'hématite.

Une analyse minérale a été effectuée sur l'engobe de chaque échantillon par µDRX. Cette technique nous permet de travailler sur de petites surfaces (500x500µm^2) plus facilement planes, mais la profondeur sondée peut être légèrement supérieure à l'épaisseur de l'engobe. Il est donc possible qu'une partie du signal provienne de la pâte. D'après leur diagramme de diffraction, tous les engobes rouges non grésés contiennent encore de l'illite, ce

qui est cohérent avec des températures de cuisson inférieures à 900°C. La plupart se caractérisent par une proportion importante de quartz, sauf les engobes riches en aluminium qui en contiennent peu (**Tableau V.B.7**). Tous sont constitués d'une part importante d'hématite avec des raies bien définies. Deux d'entre eux contiennent également des traces d'hercynite et de magnétite, deux oxydes contenant du fer II. Les engobes noirs des fragments à pâte noire cuits en mode B (cuisson et refroidissement en atmosphère réductrice), contiennent majoritairement de l'hercynite, alors que les deux autres noirs à pâte claire, apparemment cuits en mode A (cuisson réductrice et refroidissement oxydant), contiennent principalement de la magnétite. Des diagrammes de diffraction ont également été obtenus sur la surface des fragments à engobes rouges recuits à 1060°C. Quel que soit le type de vernis considéré, plus siliceux ou très riche en aluminium, après recuisson, tous contiennent de l'hématite bien cristallisée, de l'anorthite et également de la mullite. Comme l'étude des argiles évoquée au chapitre **I** nous l'a montré, la formation de la mullite à ces températures, implique forcément l'utilisation d'une préparation argileuse contenant au départ de la kaolinite. Ceci est assez cohérent avec les fortes teneurs en aluminium que renferment tous ces engobes. Les vernis les plus riches en silicium et en potassium, contenant certainement au départ une plus forte proportion d'illite, forment également à cette température des cristaux de spinelle.

Référents		T°C évaluée à partir de la composition minérale de la pâte	Somme des éléments mesurée par Microsonde (Densité)	Composition minérale de l'engobe
Phase 1	PTSB9US01A	1000°C	100	Quartz, Hercynite, Anorthite
	PTSB9US01B	1000°C	100	Hercynite, Quartz, Anorthite
	PTSB9US01C	1000°C	99	Hercynite, Quartz, Anorthite, Calcite
	PTSB9US03A	950-1000°C	98	Quartz, Magnétite, Anorthite, Hercynite
	PTSB9US03B	1000°C	98	Quartz, Magnétite, Anorthite, Hercynite
Phase 2	PTSB9US02A	800°C	69	Quartz, Hématite, Illite
	PTSB9US02B	800°C	70	Quartz, Hématite, Illite, Hercynite?, Magnétite?
	PTSB9US02C	850°C	81	Quartz, Hématite, Illite, Magnétite ?
	PTSb9US02E	800°C	83	Quartz, Hématite, Illite
Phase 3	PTSB144A	800°C	74	Quartz, Hématite, Illite, Calcite
	PTSB144B	800°C	70	Quartz, Hématite, Illite, Calcite?
	PTSB144C	800°C	62	Hématite, Quartz, Illite
	PTSb36US02A	800-850°C	90	Quartz, Anorthite, Illite, Hématite, Calcite
	PTSb36US02B	850°C	75	Quartz, Calcite, Hématite, Illite
	PTSb36US02C	850°C	70	Quartz, Calcite, Hématite, Illite
	PTSb39	900°C	81	Quartz, Calcite, Hématite, Illite, Anorthite

Tableau V.B.7: Composition minérale déterminée par microdiffraction des rayons X, de l'engobe des seize fragments de présigillées de Bram étudiés.

V.B.3.d) Analyse par microdiffraction des rayons X sur source synchrotron :

Afin de pouvoir relier composition chimique et composition minérale à une échelle adaptée, la même ligne synchrotron (12.3.2) dédiée à la microdiffraction X (µXRD) et présentée au § **III.D.2.b** a été utilisée. Cette ligne nous permet de travailler en réflexion et d'étudier simultanément l'ensemble pâte-engobe avec un faisceau relativement fin (environ $2x2\mu m^2$ sur l'échantillon). Comme on l'a vu, elle présente l'avantage d'être équipée d'un détecteur de fluorescence X nous renseignant également sur la composition chimique de la région analysée. Il nous est ainsi possible de relier les deux informations (chimique et minérale) à l'échelle du micron, sur une même zone.

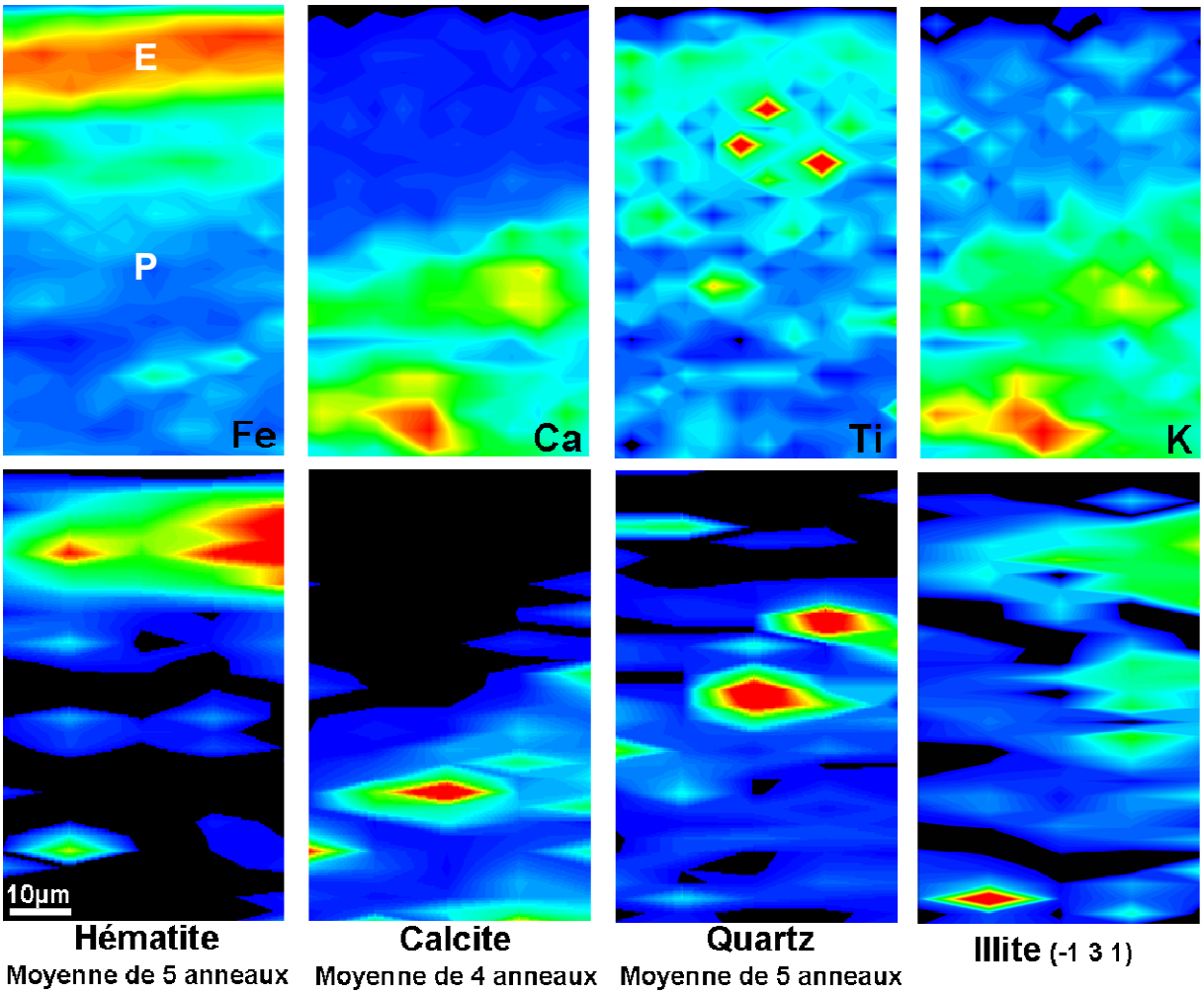


Figure V.B.7 : Cartographies µXRF (pas = 2x2µm^2) du fer, du calcium, du titane et du potassium et cartographies minéralogiques associées (pas 4x4 µm^2) de l'hématite, de la calcite, du quartz et de l'illite, obtenues en intégrant l'intensité d'un ou plusieurs anneaux de diffraction, réalisées sur la coupe du fragment de présigillée de Bram **PTSB36US02-C**. La couleur rouge est associée aux concentrations maximales, la couleur bleu aux concentrations minimales et les zones noires correspondent à une concentration nulle.

Les résultats obtenus sur cette ligne µXRD se présentent sous forme de diagrammes bidimensionnels (2θ ; X). La répartition des intensités le long de l'axe X est représentative de la taille des cristaux présents. Ainsi les anneaux associés à l'hématite, sont, dans ce type de vernis non grésés, très épais (larges), signe d'une faible cristallinité. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus par spectrométrie Raman. Les spectres réalisés sur différents vernis rouges non grésés sont en effet tout à fait similaires à ceux établis pour les prélèvements argileux cuits à des températures inférieures ou proches de 800°C (cf § **II.D.4.b**), soit à des températures trop faibles pour permettre la recristallisation de l'hématite (850°C). En intégrant selon X, un des anneaux d'une phase pour chaque point enregistré, on obtient une cartographie minérale de la surface analysée, caractéristique de la répartition de la structure de la phase considérée selon le plan (hkl) choisi. Les cartes minéralogiques et les cartographies chimiques de fluorescence X réalisées sur la même surface d'analyse (d'environ 50 sur 80 µm^2), sont présentées ici pour le fragment **PTSB36US02-C** (**Figure V.B.7**). Les cartographies chimiques mettent bien en évidence les différences de composition entre l'engobe et la pâte. En effet, contrairement à la pâte, l'engobe se distingue par une plus forte

concentration en fer réparti de façon homogène et présent sous forme d'hématite, et une très faible quantité de calcium (Ca). La pâte se caractérise par une proportion importante de calcite, de quartz et d'illite répartis sur toute la surface analysée. L'étude minérale de la coupe de ce fragment ainsi que des deux autres **PTSB36US02-A** et **-B**, nous permet d'isoler le signal de l'engobe de celui de la pâte et ainsi de pouvoir confirmer la présence d'illite au sein de ces vernis non grésés. Quelques grains de quartz de plusieurs microns sont également bien visibles dans l'engobe.

V.B.4) Comparaison avec d'autres productions cuites en mode A (cuisson réductrice et refroidissement oxydant) :

Des ateliers semblables, à diffusion plus locale, ont existé dans la vallée du Rhône (**Desbat A. et Savay-Guerraz H., 1986b**), en Catalogne (**Sanmarti-Greco E**., **1975**) mais également, à la même période dans la vallée du Pô (**Schindler Kaudelka E. *et al.***, **1997**).

V.B.4.a) Comparaison avec les sigillées *padanes C* de la vallée du Pô :

Cinq fragments de sigillées à engobe rouge non grésé, retrouvés *au Magdalensberg* nous ont été confiés par l'archéologue Eleni Schindler-Kaudelka. Ces tessons proviennent de la vallée du Pô, fait confirmé par les analyses réalisées au laboratoire de Berlin (**Schindler Kaudelka E. *et al.***, **1997**) et sont attribués au groupe des sigillées padanes C.

Ces productions ont pu être distinguées des sigillées padanes B, par leur forme, leur timbre, mais également l'aspect de leur pâte et de leur vernis. Les sigillée de type padanes B, qui se caractérisent par un engobe rouge-brun, vitrifié et bien adhérent, ont été fabriquées pendant une période couvrant approximativement la deuxième moitié du premier siècle avant J. C. et la première moitié du premier siècle de notre ère. Durant la période Augustéenne, les ateliers de la vallée du Pô, ont produit à côté de ces sigillées, une céramique de moindre qualité vraisemblablement cuite en mode A, comme les présigillées de Bram qui apparaissent à la même époque. D'un point de vue chimique, la pâte du groupe padan C n'est pas différentiable de celle des productions de qualité (padanes B), et les variabilités d'aspect observées sont essentiellement liées à des conditions de cuisson différentes (mode et atmosphère de cuisson) (**Zabehlicky Scheffenegger S. *et al.*, 2000**). Les auteurs ont toutefois pu relever entre les fragments de padanes B et C, une petite différence dans la proportion d'inclusions, légèrement plus nombreuses dans certains échantillons de padanes C, qui contiennent plus de micas et moins de calcite.

En ce qui concerne les formes, les sigillées padanes C ne reproduisent pas rigoureusement les modèles arétins, comme c'est le cas pour le groupe B. Ces productions à engobe non grésé, utilisent en effet un répertoire plus original, avec, selon les auteurs, des déviations et des formes canoniques plus prononcées. Certaines formes observées chez les padanes C, ne se retrouvent ni dans le répertoire arétin, ni dans celui des padanes B. D'après la stratigraphie du Magdalensberg, les auteurs ont pu constater que l'évolution typologique de la padane C suivait toujours avec un peu retard celle des produits arétins, et de la padane B.

Les timbres constituent un troisième critère de distinction entre ces deux productions. Les padanes C se distinguent en particulier des padanes B, par la combinaison de plusieurs noms mentionnés dans les timbres : l'un généralement commun aux officines arétines comme aux sigillées padanes B, et les autres inconnus dans ces mêmes productions. Comme cela a pu être constaté sur d'autres sigillées italiques, gauloises et même orientales, certains timbres retrouvés sur des padanes du groupe C, bien que non fabriquées à Arezzo, portent la motion "Arretina", comme une marque de qualité.

• Observation de l'ensemble pâte-engobe par microscopie optique et microscopie électronique à balayage en mode BES (contraste chimique).

Ces fragments à pâte claire sont recouverts d'un engobe brun orangé non grésé, et donc poreux, qui se décolle très facilement (**Figure V.B.8**). Certains sont recouverts de tâches brunes certainement liées à une contamination du milieu d'enfouissement (phosphates, carbonates). Etant donné la faible vitrification du vernis et sa couleur orangée, ces céramiques ont vraisemblablement été cuites en mode A (cuisson à flamme directe et refroidissement oxydant) comme les présigillées de Bram.

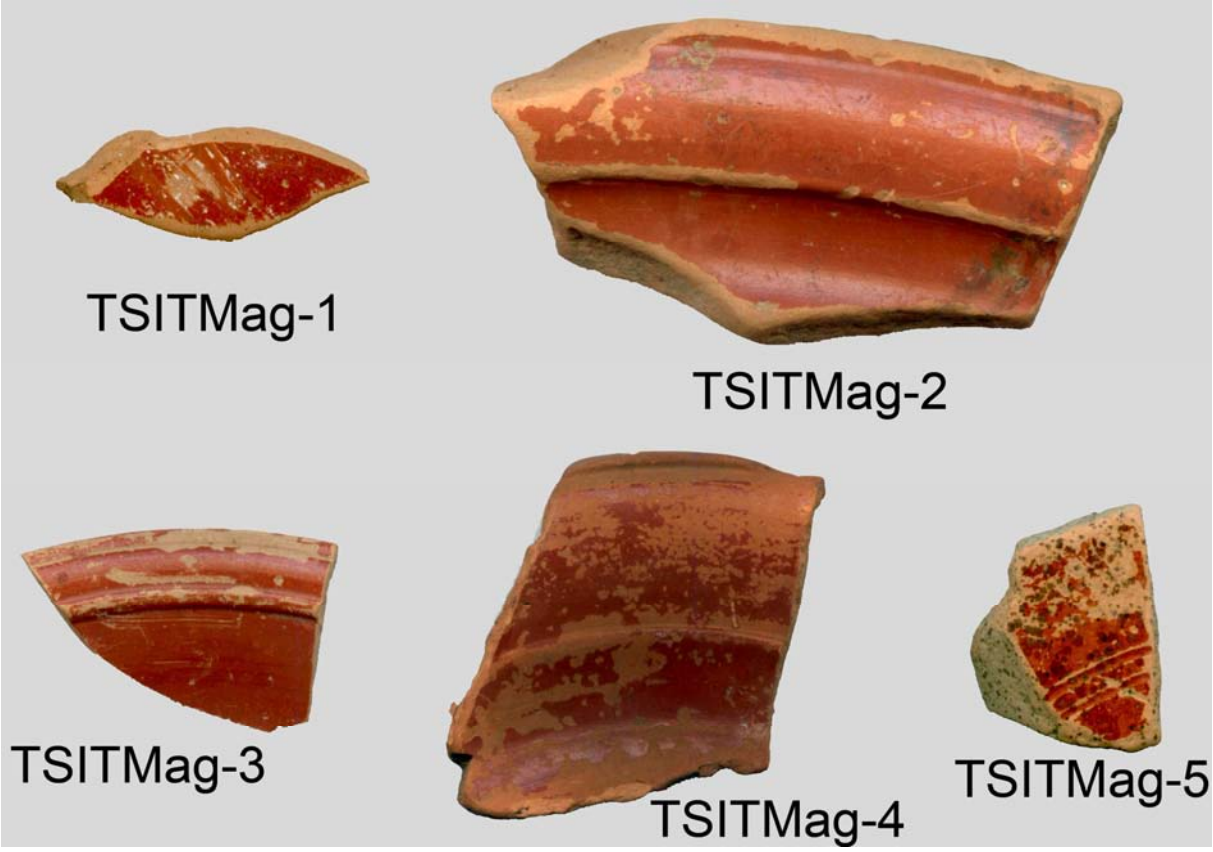


Figure V.B.8 : Photographies des cinq fragments de sigillées padanes C, à engobe rouge non grésé produite par les ateliers de la vallée du Pô, à la période Augustéenne, retrouvés au Magdalensberg et référencés **TSITMag**.

Sur la surface engobée de quatre de ces cinq fragments, une observation par microscopie optique, a permis de mettre en évidence la présence des mêmes types de cristaux que ceux observés à la surface des présigillées de Bram et identifiés à de l'hématite. Ces cristaux plats et de forme trapézoïdale, peuvent parfois dépasser la centaine de micron (**Figures V.B.9a** et **V.B.9b**). Même si la plupart de ces grains ont subi une altération qui les rend plus difficilement observables (**Figure V.B.9a**), de nombreuses petites particules brillantes se distinguent également à l'œil nu sur certaines zones de l'engobe. D'après les analyses ponctuelles réalisées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), ces cristaux disposés dans l'épaisseur de l'engobe parallèlement à la surface, sont bien uniquement composés de fer et d'oxygène. Les quelques pointés réalisés, par spectroscopie Raman, sur ces grains, ont permis de confirmer leur nature minéralogique. Il s'agit bien de cristaux d'hématite ce qui permet de

suggérer également pour ces productions, un ajout d'hématite broyée à la préparation du vernis.

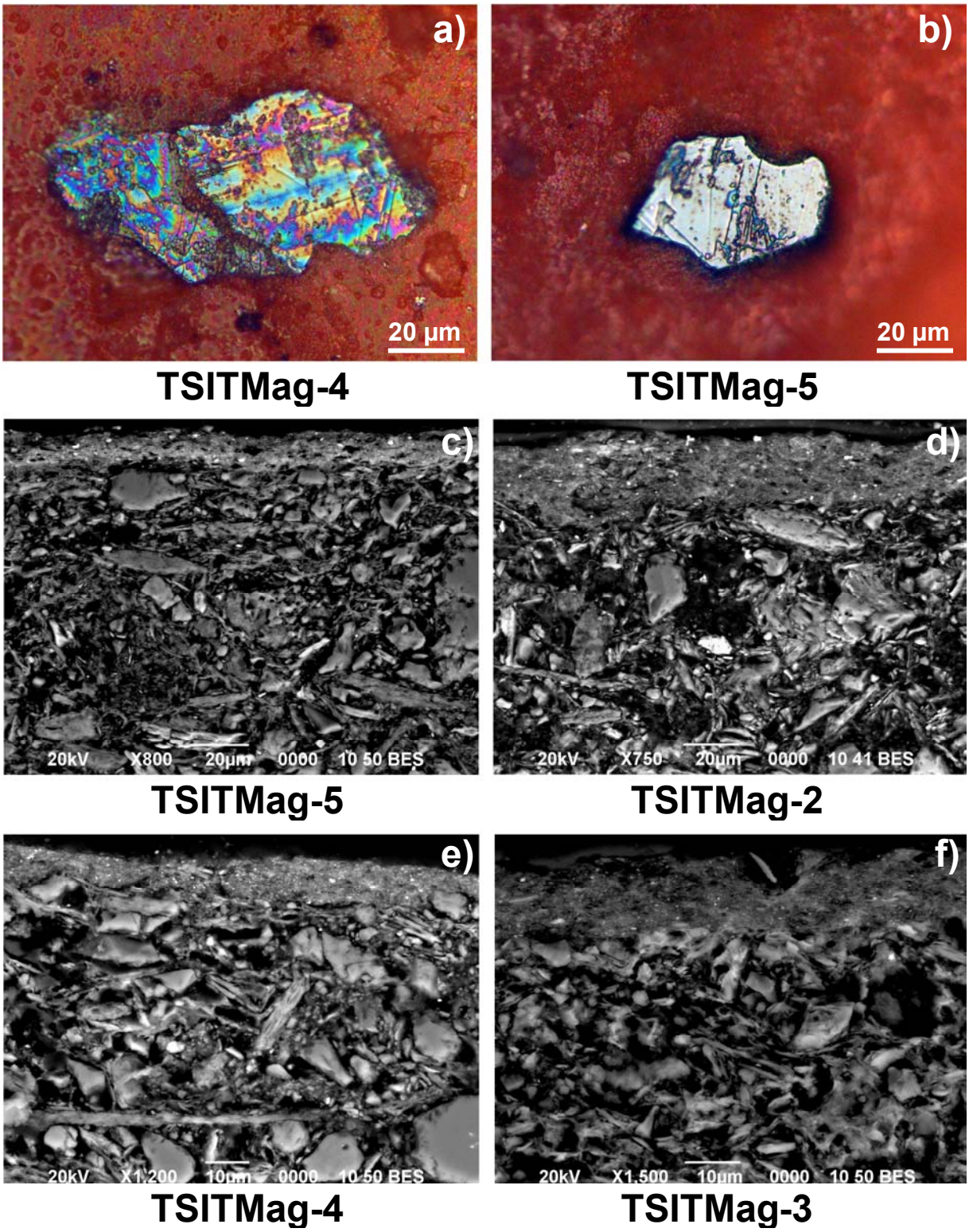


Figure V.B.9 : Observation en microscopie optique (a et b) des cristaux d'hématite (en plaquettes) qui apparaissent à la surface de l'engobe de deux fragments de sigillées padane C, provenant des ateliers de la vallée du Pô. Coupes transverses polies de quatre fragments de sigillées padane C, observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés (c, d, e et f).

Après engobage dans la résine et polissage de ces cinq échantillons, la coupe de l'ensemble pâte-engobe a été observée par MEB en mode BES (électrons rétrodiffusés) qui permet de visualiser le contraste chimique, les éléments les plus lourds étant ceux qui apparaissent de façon plus claire sur l'image (**Figures V.B.9.c**, **V.B.9d**, **V.B.9e** et **V.B.9f**). Ces vernis non grésés ont une épaisseur comprise entre 10 et 30 µm environ. Ils présentent un aspect « granuleux » et hétérogène qui caractérise les terres argileuses en général, et sont parsemés de points blancs correspondant à des cristaux d'hématite de l'ordre du micron. La pâte se caractérise également par une forte porosité et la présence de nombreux cristaux qui apparaissent distinctement et montrent très peu de signe d'altération.

- **Etude de la pâte - composition chimique et minérale :**

Les pâtes de ces cinq échantillons ont été analysées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), qui nous permet de réaliser des analyses rapides sur les zones observées en contraste chimique (enrobés et polis). Pour chaque fragment, 5 surfaces d'environ 2mm^2 ont été balayées (pendant 120s chacune). Les variations mesurées entre ces différentes zones sont très faibles, ce qui témoigne d'une bonne homogénéité de la pâte au sein d'un même échantillon. Les valeurs moyennes calculées pour ces cinq fragments et présentées dans le **Tableau V.B.8**, concordent tout à fait avec les données d'analyses réalisées (par fluorescence X) par l'équipe de G. Schneider à Berlin sur quelques fragments de padane C (**Schindler Kaudelka E.** ***et al.***, **1997**). Comme toutes les sigillées analysées jusqu'à présent, leur pâte a été préparée à partir d'une terre argileuse calcaire. Ces pâtes sont également riche en fer (environ 7 % en Fe_2O_3). Les teneurs en aluminium (environ 16% en Al_2O_3), en potassium (environ 3 % en K_2O) et en magnésium (environ 3.5 % en MgO), sont relativement constantes, d'un échantillon à l'autre. Cependant comme les pâtes des présigillées de Bram riches en calcite, les teneurs en silicium (de 49 à 63 % en SiO_2) et en calcium (de 5 à 19 % en CaO) présentent de fortes variations. Le rapport Ca/Si n'en est que plus affecté. La pâte du fragment **TSITMag-1** qui présente la plus forte teneur en calcium, contient également une proportion de phosphore quatre fois supérieure à la valeur moyenne des autres, provenant très certainement du milieu d'enfouissement (carbonates). Il est également possible que cette pâte très poreuse se soit chargée en calcium, par un processus de calcification, lors de son séjour prolongé en terre.

Pâte (MEB-EDXS)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Total
TSIT-Mag-1	**0.38** 0.23	**3.27** 0.10	**15.29** 0.29	**49.12** 0.47	**2.44** 0.31	**2.95** 0.10	**18.70** 0.63	**0.69** 0.40	**0.09** 0.20	**7.06** 0.33	**100.00**
TSIT-Mag-2	**1.13** 0.28	**4.15** 0.17	**15.64** 0.64	**58.55** 1.44	**0.54** 0.52	**3.33** 0.18	**8.78** 0.30	**0.67** 0.12	**0.09** 0.21	**7.12** 0.63	**100.00**
TSIT-Mag-3	**0.65** 0.05	**3.57** 0.07	**16.37** 0.29	**56.78** 0.78	**0.82** 0.13	**3.24** 0.12	**10.34** 0.26	**0.82** 0.06	**0.16** 0.16	**7.25** 0.30	**100.00**
TSIT-Mag-4	**1.06** 0.16	**3.77** 0.18	**15.29** 0.47	**63.23** 1.03	**0.45** 0.26	**2.91** 0.11	**5.57** 0.24	**0.83** 0.20	**0.09** 0.20	**6.80** 0.29	**100.00**
TSIT-Mag-5	**0.76** 0.11	**3.31** 0.24	**16.56** 0.30	**58.34** 0.60	**0.62** 0.38	**3.17** 0.05	**9.43** 0.06	**0.86** 0.13	**0.00** 0.00	**6.95** 0.26	**100.00**

Tableau V.B.8 : Composition chimique de la pâte des cinq fragments de sigillées padanes C, à engobe rouge non grésé retrouvés au Magdalensberg, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS). Pour chaque fragment, sont présentées les valeurs moyennes mesurées entre 5 surfaces d'analyses d'environ 2mm^2, balayées pendant 120s chacune.

Des analyses ponctuelles ont été réalisées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), sur les cristaux de la pâte visibles en contraste chimique (électrons rétrodiffusés) (**Figure V.B.9**). Les plus gros d'entre eux (de taille parfois supérieure à 100 µm) et de loin les plus nombreux, qui présentent un contraste chimique faible et apparaissent en gris clair sur les **Figures V.B.9.c**, **V.B.9d**, **V.B.9e** et **V.B.9f**, ont pu être identifiés chimiquement, à des quartz et des micas. Ces derniers qui se présentent sous forme de plaquettes, sont toutefois plus riches en aluminium que la plupart des aluminosilicates de la famille des micas (biotite). Plus ponctuellement, des feldspaths alcalins (orthose, albite), des pyroxènes (diopside), des zircons et des oxydes de titanes (rutile, anatase...) ont également été détectés, en accord avec les analyses pétrographiques réalisées par **S. Zabehlicky Scheffenegger et R. Sauer** (**2000**).

La composition minérale de la pâte de chaque échantillon a été déterminée au CEMES par µDRX. Les résultats sont présentés dans le **Tableau V.B.9**. Les pâtes de ces fragments contiennent en majorité du quartz et de l'hématite. La structure de l'illite est si proche de celles des micas, que la majorité de leurs raies apparaissent à la même position. L'illite a toutefois une maille plus grande et son diagramme de diffraction possède quelques réflexions supplémentaires, ce qui nous permet de confirmer la présence de ce minéral argileux dans la pâte des cinq fragments, et implique donc une température de cuisson inférieure ou proche de 900°C. Les études pétrographiques antérieures (**Zabehlicky Scheffenegger S. *et al.*, 2000**), ainsi que nos analyses précédentes, ont mis en évidence la présence de gros cristaux de micas dans la pâte, visibles également à l'oeil nu (paillette brillante). Toutefois, étant donné la taille importante de ces grains par rapport à la zone analysée, ils ne sont pas en nombre suffisant pour donner un diagramme de diffraction complet, et seules quelques réflexions peuvent être observées. C'est précisément ce que l'on observe : certaines des raies communes à l'illite et aux micas présentent une intensité anormalement élevée et un profil différent des autres (plus fines), qui permet de les associer sans ambiguïté, à de gros cristaux de micas. La calcite ($CaCO_3$) qui disparaît normalement au dessus de 800°C, ainsi que des traces de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) qui est généralement détruite à cette même température, ont également été détectées. Cependant comme on a pu le constater par la teneur importante en phosphore de **TSIT-Mag-1**, ces fragments poreux ont vraisemblablement subi une contamination de leur milieu d'enfouissement. Il est donc plus probable que la présence de carbonates (calcite et dolomite) dans ces pâtes soit liée à leur long séjour sous terre, plutôt qu'à une faible température de cuisson. Dans le cas du fragment **TSITMag-2**, de l'anorthite mal cristallisée a été détectée, ce qui laisse supposer une température de cuisson comprise entre 900 et 950°C. Pour les autres fragments, les raies principales de l'orthose et/ou de l'albite apparaissent, mais présentent une intensité très faible. Ces deux feldspaths disparaissent normalement avant la formation de l'anorthite, soit aux environ de 900°C. Etant donné les différentes phases minérales trouvées, les températures de cuisson de ces cinq échantillons peuvent être estimées entre 800 et 950°C.

Référents		Composition Minérale de la Pâte	Températures estimées (en °C)
	TSIT-Mag-1	Quartz, Hématite, Illite, Micas, Calcite, Orthose / Albite	800-850°C
	TSIT-Mag-2	Quartz, Hématite, Illite, Micas, Calcite, Anorthite	900-950°C
	TSIT-Mag-3	Quartz, Hématite, Illite, Micas, Calcite, Orthose / Albite	850-900°C
	TSIT-Mag-4	Quartz, Hématite, Illite, Micas, Calcite, Orthose / Albite	850-900°C
	TSIT-Mag-5	Quartz, Hématite, Illite, Micas, Calcite, Orthose / Albite	800-850°C

Tableau V.B.9 : Composition minérale de la pâte des cinq fragments de sigillées padanes C, à engobe rouge non grésé retrouvés au Magdalensberg, déterminée par microdiffraction des rayons X, $I = f(\sin\theta/\lambda)$ (Longueur d'onde : $\lambda CuK\alpha$) au CEMES.

• **Etude de l'engobe - composition chimique et minérale :**

La composition élémentaire des engobes de ces cinq fragments a été déterminée à la fois par microsonde électronique (environ 40 points de mesure de 2µm^2) et par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS). Cette dernière technique est moins sensible à la porosité du matériau et permet de sonder plus rapidement des zones plus larges (5 surfaces d'environ 200 µm^2), plus adaptées à l'hétérogénéité de ces vernis. Les valeurs moyennes calculées pour les cinq fragments et par les deux méthodes sont présentées dans les **Tableaux V.B.10** et **V.B.11**.

Engobe (MEB-EDXS)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Total
TSIT-Mag-1	**0.56** 0.10	**1.03** 0.14	**26.60** 0.19	**43.42** 0.46	**6.72** 0.28	**1.83** 0.10	**6.06** 0.14	**0.95** 0.17	**0.00** 0.00	**12.82** 0.68	**100.00**
TSIT-Mag-2	**0.53** 0.42	**1.97** 0.36	**25.57** 0.77	**40.08** 1.90	**1.98** 0.56	**2.88** 0.07	**2.12** 0.16	**0.90** 0.35	**2.93** 1.31	**21.03** 1.42	**100.00**
TSIT-Mag-3	**0.00** 0.00	**1.32** 0.31	**20.44** 1.86	**42.92** 2.22	**2.11** 0.43	**3.39** 0.20	**5.72** 1.12	**1.07** 0.27	**0.00** 0.00	**23.04** 3.04	**100.00**
TSIT-Mag-4	**0.10** 0.20	**2.56** 1.26	**29.87** 2.03	**27.02** 2.60	**1.05** 0.23	**2.00** 0.43	**2.65** 1.88	**1.01** 0.10	**0.00** 0.00	**33.75** 2.42	**100.00**
TSIT-Mag-5	**0.21** 0.19	**1.45** 0.19	**23.59** 0.42	**46.24** 0.09	**1.15** 0.40	**2.95** 0.07	**3.55** 0.27	**0.93** 0.11	**0.00** 0.00	**19.93** 0.32	**100.00**

Tableau V.B.10 : Composition chimique moyenne de l'engobe des cinq fragments de sigillées padanes C, à engobe rouge non grésé retrouvés au Magdalensberg, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS) et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100). Pour chaque fragment, sont présentées les valeurs moyennes mesurées entre 5 surfaces d'analyses d'environ 200µm^2, balayées pendant 120s chacune.

Engobe (Microsonde)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Densité
TSIT-Mag-1	**0.28** 0.06	**0.85** 0.13	**28.49** 0.65	**41.15** 1.71	**3.51** 0.40	**1.58** 0.09	**5.32** 0.64	**1.04** 0.14	**0.03** 0.02	**17.75** 1.51	**71.10**
TSIT-Mag-2	**0.38** 0.07	**1.63** 0.27	**27.12** 1.25	**41.20** 2.48	**0.63** 0.10	**2.62** 0.20	**1.53** 0.12	**0.85** 0.63	**0.16** 0.15	**23.87** 2.43	**80.28**
TSIT-Mag-3	**0.41** 0.07	**1.51** 0.34	**24.20** 1.52	**38.95** 2.62	**3.09** 1.04	**2.79** 0.26	**5.24** 1.21	**0.63** 0.26	**0.06** 0.05	**23.12** 2.69	**85.69**
TSIT-Mag-4	**0.54** 0.17	**2.07** 1.42	**27.92** 2.16	**30.24** 4.43	**0.84** 0.20	**2.65** 0.68	**2.36** 1.12	**0.78** 0.35	**0.08** 0.05	**32.51** 5.20	**80.31**
TSIT-Mag-5	**0.25** 0.05	**1.58** 0.73	**23.04** 2.14	**40.83** 4.06	**2.18** 2.38	**2.37** 0.31	**4.41** 2.04	**0.93** 0.59	**0.09** 0.21	**24.32** 3.36	**76.02**

Tableau V.B.11 : Composition chimique moyenne de l'engobe des cinq fragments de sigillées padanes C, à engobe rouge non grésé retrouvés au Magdalensberg, déterminée par microsonde électronique et donnée en masse d'oxyde (environ 40 points de mesure par échantillon, 10 éléments principaux normalisés à 100).

D'une technique à l'autre, les résultats obtenus sont très similaires, malgré une plus forte hétérogénéité des engobes à l'échelle de la microsonde qui se traduit par des écarts types plus élevés par cette technique, en particulier pour les éléments silicium et fer. Les engobes des trois échantillons **TSITMag-2**, **TSITMag-3** et **TSITMag-5**, ont des compositions chimiques très similaires avec des teneurs importantes en fer (supérieurs à 20 % en Fe_2O_3), qui les rapprochent fortement des vernis des présigillées de Bram. Cette forte concentration en fer est compatible avec un ajout d'hématite broyée. Ces trois engobes contiennent toutefois

moins de potassium et une quantité plus importante de calcium que la plupart des vernis de Bram. On a précédemment pu constater, en particulier pour la pâte du fragment **TSITMag-1**, que ces échantillons poreux avaient subi une contamination en phosphore et probablement en calcium (calcite), issu de leur milieu d'enfouissement. La composition de l'engobe est également affectée, notamment celle du prélèvement **TSITMag-1**, pour lequel on enregistre plus de 6 % de phosphore (en P_2O_5), pour une même quantité de calcium (en CaO). Pour les autres échantillons, qui présentent toutefois des teneurs non négligeables en phosphore, il est difficile d'estimer la proportion de calcium qu'ils contenaient au départ. Les valeurs obtenues pour cet élément sont, en tout cas, plus importantes que celles mesurées dans tous les autres engobes de sigillées et présigillées analysés. Le vernis du fragment **TSITMag-1** se distingue également des autres par des teneurs en fer au moins deux fois plus faibles. Cette moindre concentration en fer est compatible avec le fait que ce soit le seul échantillon à la surface duquel l'on n'ait pas observé de cristaux d'hématite par microscopie optique.

Le dernier fragment **TSITMag-4**, se différencie des quatre autres par de très fortes teneurs en aluminium (supérieur au silicium) et en fer, qui ne sont pas sans rappeler certains vernis de présigillées de Bram vraisemblablement préparés à partir d'une argile de type karstique, riche en kaolinite et moins fusible, encore appelée Terra Rossa (cf. § **V.B.3.b**). Ces argiles de décalcification qui contiennent très peu de silicium et de potassium et plus d'aluminium, se vitrifient à plus haute température, ce qui présente un intérêt pour ce type de cuisson ou le but est d'éviter la vitrification de l'engobe pour permettre sa ré-oxydation durant le refroidissement. L'étude et l'observation de ces cinq échantillons, ne nous a pas permis de constater d'éventuel mélange d'engobe de composition différentes comme cela a pu être observé à Bram.

Même si ce corpus de fragments est trop faible pour être représentatif, les particularités chimiques que présentent ces cinq engobes sont très proches de celles des vernis utilisés à Bram. On constate en effet des similitudes techniques, non seulement dans le choix des argiles, mais également par l'ajout probable d'hématite broyée, censé renforcer la coloration de ces engobes. Il est clair que les argiles sélectionnées pour la confection de ces vernis, sont relativement différentes, du moins chimiquement, de celles utilisées pour les sigillées cuites en mode C (italiques ou sud-gauloises). Il semble au contraire que les potiers padans comme ceux de Bram, aient adapté leur préparation argileuse, en fonction du mode de cuisson adopté (à flammes directes). Limiter la vitrification du vernis, étant la seule manière d'obtenir des vernis rouges en cuisant en mode A (selon M. Picon), on peut aisément voir l'intérêt d'avoir recours à des préparations moins fusibles de type kaolinite. Les argiles karstiques étant également très rouges et riches en fer, elles conviennent parfaitement à cet emploi, d'autant que l'utilisation d'hématite ou d'oxydes de fer broyés témoigne bien d'une volonté des potiers de renforcer la coloration rouge de ces vernis.

La somme des éléments mesurée par microsonde nous permet d'évaluer le degré de vitrification de ces engobes. Ainsi, comme pour les productions à engobe rouge des ateliers de Bram, la densité de ces vernis est très faible, et la somme mesurée s'éloigne considérablement de la valeur 100, obtenue pour les vernis grésés des sigillées.

Une analyse par µDRX a ensuite été réalisée sur l'engobe de chaque échantillon. D'après leur diagramme de diffraction, ces cinq engobes rouges non grésés contiennent encore de l'illite, ce qui est cohérent avec des températures de cuisson inférieures à 900°C (**Tableau V.B.12**). Tous contiennent également une proportion importante de quartz et d'hématite qui leur donne leur couleur rouge.

Référents	Composition Minérale de l'engobe	Somme des éléments mesurée par Microsonde (Densité)	T °C) estimées
TSIT-Mag-1	Quartz, Hématite, Illite	71	800-850°C
TSIT-Mag-2	Quartz, Hématite, Illite	80	900-950°C
TSIT-Mag-3	Quartz, Hématite, Illite	86	850-900°C
TSIT-Mag-4	Quartz, Hématite, Illite	80	850-900°C
TSIT-Mag-5	Quartz, Hématite, Illite	76	800-850°C

Tableau V.B.12 : Composition minérale de l'engobe des cinq fragments de sigillées padanes C, à engobe rouge non grésé retrouvés au Magdalensberg, déterminée par microdiffraction des rayons X, I = f(sinθ/λ) (Longueur d'onde : λCuKα) au CEMES.

V.B.4.b) Comparaison avec d'autres productions cuites en atmosphère réductrice :

L'engobe de cinq fragments issus de différentes productions de céramique engobée, également cuites dans un four à flamme directe, a été analysé à titre comparatif. Ils ont été retrouvés à Narbonne, et nous ont été confiés par Corinne Sanchez. Trois d'entre eux sont des fragments de présigillée produite à Narbonne. Deux proviennent du dépôt Anatole France et ont été situés chronologiquement entre les années -20 et +10 : l'un possède un engobe rouge non grésé (**PTS-Narb-r-1**) et l'autre est recouvert d'un vernis brun également poreux (**PTS-Narb-n-1**). Le troisième fragment de présigillée à engobe brun non grésé (**PTS-Narb-n-2**), plus ancien, a été retrouvé lors des fouilles de l'avenue de Lattre de Tassigny, site daté des années -40 à -20 avant notre ère (**Sanchez C., 2003**). Un fragment de sigillées orientale provenant également de ces fouilles et donc daté de la même époque (**TS-East-Narb**), nous a également été confié, ainsi qu'un échantillon de campanienne B (engobe noir et pâte claire), issus d'un lot homogène retrouvé lors de la fouille de la médiathèque et daté entre les années -75 et -50 avant notre ère (**CAMP-B-Narb**).

La composition élémentaire de ces engobes a été déterminée par microsonde électronique (environ 40 points de mesure de 2µm^2). Les valeurs moyennes obtenues, après normalisation sont présentées dans le **Tableau V.B.13**. Cette technique étant très sensible à la densité et donc à la porosité des matériaux, elle nous permet d'évaluer leur degré de vitrification en fonction de la somme des éléments mesurée. Pour chaque échantillon, la valeur de cette somme est également présentée dans le **Tableau V.B.13**. On peut alors constater que seuls les vernis du fragment de campanienne B et de la sigillée orientale présente une densité quasiment maximale avec une somme proche de 100, comme la plupart des sigillées cuites en mode C analysées. Comme on l'a vu précédemment, l'obtention d'un engobe noir grésé, dans un four à flamme directe, ne pose aucun problème. Il est par contre beaucoup plus difficile dans le mode A définit par **M. Picon** (**2002a**), d'obtenir un vernis rouge vitrifié. L'échantillon de sigillée orientale présente un engobe grésé, mais il est clair que sa couleur n'est pas uniformément rouge et dérive de l'orange au brun suivant la zone observée, ce qui nous permet de rejeter l'hypothèse d'une cuisson en atmosphère oxydante, totalement exempte de produits de combustion (mode C).

Référents	Provenance	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Somme Avant Normalisation
PTS-Narb-n-1	Dépôt Anatole France (-20 / +10)	**0.71**	**0.66**	**28.06**	**46.07**	**1.89**	**2.06**	**3.78**	**1.19**	**0.03**	**15.42**	82.2
		0.11	0.09	1.62	1.55	0.45	0.28	0.65	0.44	0.04	1.84	
PTS-Narb-r-1		**1.03**	**0.71**	**30.68**	**43.59**	**0.42**	**3.14**	**1.87**	**1.32**	**0.03**	**17.11**	82.7
		0.12	0.11	0.85	1.22	0.22	0.24	0.42	1.22	0.04	1.81	
PTS-Narb-n-2	Fouilles de Tassigny (-40 / -20)	**0.90**	**0.80**	**31.94**	**42.78**	**2.11**	**3.85**	**3.02**	**2.39**	**0.05**	**12.01**	76.9
		0.18	0.28	3.60	5.02	1.26	0.83	1.28	6.78	0.07	3.62	
TS-East-Narb		**3.02**	**1.73**	**27.45**	**46.34**	**0.16**	**8.14**	**0.45**	**0.56**	**0.03**	**12.04**	97.1
		0.41	0.32	2.00	3.41	0.07	0.73	0.60	0.24	0.03	2.11	
CAMP-B-Narb	Fouille médiathèque (-75 / -50)	**0.67**	**2.35**	**29.04**	**46.81**	**0.17**	**6.43**	**0.72**	**0.47**	**0.08**	**13.16**	97.9
		0.07	0.13	0.54	0.80	0.05	0.24	0.20	0.10	0.04	1.24	

Tableau V.B.13 : Composition chimique moyenne de l'engobe de trois fragments de présigillées de Narbonne, d'un tesson de sigillée orientale et d'un fragment de campanienne B retrouvés à Narbonne, déterminée par microsonde électronique et donnée en masse d'oxyde (environ 40 points de mesure par échantillon, 10 éléments principaux normalisés à 100).

Les engobes de ces cinq fragments présentent un rapport Al / Si, tout à fait compatible avec tous les autres vernis analysés jusqu'à présent, quoiqu'un peu plus riches en aluminium comme les présigillées de Bram, les padanes C ou encore les sigillées de Montans. Ces teneurs en aluminium laissent suggérer l'emploi d'une préparation argileuse contenant une petite proportion de kaolinite. Tous se caractérisent par de fortes concentrations en fer, intermédiaires entre les vernis des sigillées et ceux des présigillées de Bram et des padanes C.

L'observation de la surface de ces échantillons au microscope optique, n'a pas permis de mettre en évidence la présence de cristaux d'hématites visibles à cette échelle, ce qui nous permet de rejeter l'hypothèse, dans ce cas, d'un ajout d'oxyde de fer à la préparation.

Les engobes des trois fragments de présigillée narbonnaise, non grésés, se différencient des autres productions par de faibles teneurs en potassium et une concentration plus importante en calcium qui les rapprochent des sigillées padanes C de la vallée du Pô. Toutefois la possibilité d'une contamination du milieu d'enfouissement, n'est pas à exclure dans le cas de ces vernis poreux. Etant donné les taux élevés de phosphore qu'ils contiennent, une contamination par des phosphates et des carbonates de calcium (calcite) est envisageable. Les quantités de magnésium et de sodium enregistrées pour ces trois vernis sont très faibles.

Les deux fragments de campanienne B et de sigillée orientale, se caractérisent par un engobe chimiquement très similaire à celui des sigillées cuites en mode C. La sigillée orientale s'en distingue toutefois par de forts taux de sodium, encore jamais observés dans aucun des vernis analysés au cours de cette étude. Le vernis noir de la campanienne B présente en revanche des teneurs en magnésium relativement importantes, qui le rapprochent très nettement des sigillées italiques (arétines et pisanes). Malgré l'homogénéité du lot au sein duquel il a été prélevé, l'étude de ce seul fragment ne peut pas permettre d'évaluer toute cette production de campanienne. Étant donné la qualité de ce vernis, il apparait toutefois que la préparation argileuse utilisée dans la production des sigillées cuites en mode C (Arezzo, La Graufesenque) est également tout à fait adaptée à l'obtention d'une poterie à vernis noir grésé et brillant, cuite dans un four à flammes directes. Par analogie, il semble clair que le saut technologique qu'ont dû franchir les potiers d'Arezzo (vers - 50), pour passer de la céramique à vernis noir à la sigillée, ne dépendait que du mode de cuisson utilisé, avec la variabilité de contraintes qu'il impliquait.

V.C) Les productions précoces de La Graufesenque :

Une vingtaine d'année avant la mise en place d'une production de sigillées à La Graufesenque (qui débutera dans les années +10 / +20), des céramiques fines s'inspirant fortement, tant au niveau des formes que des décors, des sigillées italiques du premier siècle avant notre ère, ont été fabriquées au sein de ces ateliers (**Vernhet A. et Genin M., 2002**). Ces poteries, autrefois nommées « imitations de Campanienne » ont plus récemment été présentées sous le terme de « proto-sigillée » dans l'hypothèse que cette production puisse éventuellement correspondre à une phase d'adaptation en vue de produire de la « vraie » sigillée à engobe grésé (cuite en mode C). Cette possibilité fut cependant vite rejetée par les premières analyses réalisées sur les vernis de quelques fragments, qui mettaient en évidence une grande variabilité des argiles utilisées, trop différentes des engobes des sigillées pour correspondre à une période de recherche (**Sciau Ph. *et al.*, 2007** et **Mirguet C. *et al.*, 2009**).

V.C.1) Présentation des échantillons étudiés:

Quinze échantillons de présigillées nous ont été confiés par Alain Vernhet, responsable des fouilles du site de La Graufesenque durant plusieurs années (**Schaad D. *et al.*, 2007**). Ces fragments proviennent d'un dépotoir appelé « cendrier », daté de la période Augustéenne (**Vernhet A. et Genin M., 2002**). La plupart sont des imitations d'assiettes du service II (Drag. 17), qui sont des formes typiques des présigillées produites à La Graufesenque des années -10 à +10 (**PTSGD17-**). L'un d'entre eux à engobe noir vitrifié est un fragment de coupe Drag. 29 décorée (**PTSGD29-A**). Les autres ont été trouvés dans les mêmes niveaux, mais ne présentent aucune particularité permettant une quelconque identification (**PTSGB**). Ces différents fragments arborent des aspects très différents : pour trois d'entre eux le vernis est noir et bien vitrifié, les autres ont un engobe non grésé, noir ou d'une couleur rouge qui tend parfois vers le brun. Le fragment **PTSGD17-A**, présente deux faces différentes, l'une est recouverte d'un engobe de couleur rouge et l'autre noir. La liste des échantillons est donnée dans le **Tableau V.C.1**, ainsi que les caractéristiques de leur vernis.

Echantillons	Formes	Couleur Pâte	Couleur et épaisseur moyenne du vernis
PTSGB-A	Indéterminée	Beige	Rouge (12 µm)
PTSGB-B		Beige	Noir (19 µm)
PTSGB-D		Rose orangé	Rouge (15 µm)
PTSGB-G		Rose orangé / Gris	Brun (22 µm)
PTSGB-H		Rose orangé	Rouge (10 µm)
PTSGB-I		Rose orangé	Rouge (30 µm)
PTSGB-J		Rose orangé	Rouge (13 µm)
PTSGB-K		Rose orangé	Rouge (17 µm)
PTSGD17-A	Assiette service II (Drag. 17)	Rose orangé	Une face rouge (17 µm) et une face noire (15 µm)
PSGD17-C		Beige	Noir vitrifié (18 µm)
PSGD17-D		Gris clair	Noir (10 µm)
PSGD17-F		Gris clair	Noir (10 µm)
PSGD17-H		Beige	Noir vitrifié (12 µm)
PSGD17-K		Rose orangé	Rouge (5 µm)
PSGD17-L		Rose orangé	Rouge (27 µm)
PSGD17-M		Rose orangé	Rouge (15 µm)
PSGD29-A	Coupe Décorée (Drag. 29)	Gris	Noir vitrifié (15 µm)
PSGG1A	Assiette service I (Goudineau 1)	Beige-rose	Noir (7 µm)

Tableau V.C.1 : Présentation des quinze fragments de présigillées de La Graufesenque étudiés, de leur forme, de la couleur et de l'épaisseur moyenne de leur engobe.

V.C.2) Etude de la pâte :

La pâte de ces fragments a été analysée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS). Pour chacun, 5 surfaces d'environ 2mm^2, ont été balayées pendant 120s chacune. Les variations mesurées entre ces différentes zones sont très faibles, ce qui témoigne d'une bonne homogénéité de la pâte au sein d'un même échantillon. Les valeurs moyennes calculées pour treize de ces fragments sont présentées dans le **Tableau V.C.2**.

Les valeurs moyennes obtenues pour la pâte de ces présigillées sont tout à fait cohérentes avec les résultats d'analyses réalisées par **M. Picon** en **2002** (par fluorescence X), sur quelques fragments. Ces premières données lui avaient permis de conclure à l'emploi de la même argile que celle utilisée pour les pâtes des productions de sigillées de ce même atelier. La composition moyenne obtenue pour les sigillées de La Graufesenque (cf. § **III.B.1.b**), est également présentée, à titre comparatif, dans le **Tableau V.C.2**. Il ne fait aucun doute à la lecture de ces résultats que les potiers de La Graufesenque ont utilisé la même préparation argileuse pour produire les sigillées cuites en mode C que celle déjà employée, une vingtaine d'années avant, pour la confection de ces imitations précoces de sigillées.

Pâte (MEB-EDXS)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
PSGD17-C	**0.16** 0.10	**1.61** 0.02	**19.34** 0.10	**55.47** 0.17	**0.22** 0.21	**3.80** 0.12	**12.83** 0.27	**1.06** 0.04	**5.51** 0.16
PSGD17-D	**0.08** 0.11	**1.83** 0.06	**21.21** 0.29	**52.20** 0.54	**0.86** 0.20	**4.22** 0.08	**12.76** 0.44	**1.02** 0.08	**5.82** 0.17
PSGD17-F	**0.04** 0.08	**1.50** 0.05	**21.59** 0.17	**52.85** 0.80	**2.03** 0.18	**3.95** 0.06	**10.49** 0.60	**1.10** 0.11	**6.45** 0.31
PSGD17-H	**0.19** 0.02	**1.80** 0.03	**20.62** 0.06	**54.12** 0.21	**0.30** 0.18	**4.46** 0.10	**12.16** 0.17	**1.00** 0.08	**5.35** 0.05
PSGD17-K	**0.24** 0.06	**1.75** 0.06	**20.25** 0.30	**54.12** 0.09	**0.36** 0.05	**4.20** 0.12	**12.40** 0.48	**1.03** 0.13	**5.64** 0.09
PSGD17-L	**0.15** 0.14	**1.73** 0.07	**21.39** 0.21	**55.03** 0.52	**0.82** 0.12	**4.41** 0.04	**9.93** 0.50	**1.17** 0.06	**5.38** 0.05
PSGD17-M	**0.20** 0.04	**1.60** 0.09	**20.98** 0.12	**55.67** 0.42	**0.96** 0.08	**4.12** 0.09	**10.00** 0.23	**1.14** 0.13	**5.33** 0.17
PSGD29A	**0.18** 0.11	**1.67** 0.08	**20.13** 0.14	**55.94** 0.29	**0.27** 0.16	**3.84** 0.05	**11.86** 0.18	**1.01** 0.05	**5.10** 0.13
PSGBA	**0.31** 0.06	**1.79** 0.06	**20.00** 0.24	**52.64** 0.32	**0.35** 0.05	**3.92** 0.15	**14.77** 0.24	**0.96** 0.08	**5.26** 0.13
PSGBB	**0.10** 0.10	**1.71** 0.05	**20.78** 0.24	**51.98** 0.48	**0.62** 0.11	**4.39** 0.07	**13.32** 0.61	**1.11** 0.08	**5.99** 0.14
PTSGBG	**0.11** 0.15	**1.77** 0.13	**19.53** 0.28	**54.79** 0.22	**0.98** 0.20	**4.10** 0.11	**12.07** 0.24	**1.11** 0.18	**5.54** 0.19
PTSGBI	**0.44** 0.11	**1.89** 0.14	**20.53** 0.22	**53.59** 1.44	**0.89** 0.22	**4.11** 0.09	**11.90** 1.31	**1.12** 0.06	**5.53** 0.16
PSGG1A	**0.13** 0.13	**1.85** 0.05	**20.01** 0.21	**52.33** 0.48	**2.56** 0.30	**4.11** 0.10	**11.55** 0.40	**1.09** 0.07	**6.37** 0.13
Présigillée Moyennes et Ecart-types (N=13)	**0.18** 0.10	**1.73** 0.11	**20.49** 0.67	**53.90** 1.35	**0.86** 0.68	**4.13** 0.20	**12.00** 1.29	**1.07** 0.06	**5.64** 0.40
Sigillée Moyennes et Ecart-types (N=42)	**0.26** 0.09	**1.91** 0.19	**22.39** 0.49	**52.31** 1.33	**0.36** 0.21	**3.74** 0.22	**11.59** 1.15	**1.12** 0.04	**6.23** 0.44

Tableau V.C.2 : Composition chimique et écarts types de la pâte de treize fragments de présigillées de La Graufesenque, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS). Pour chaque fragment, sont présentées les valeurs moyennes mesurées entre 5 surfaces d'analyses d'environ 2mm^2, balayées pendant 120s chacune. La composition moyenne obtenue pour la pâte des 42 fragments de sigillées de cet atelier étudiés, est également présentée, à titre comparatif.

Des mesures de dilatométrie ont également été réalisées par M. Picon (2002) sur quelques fragments, lui permettant d'estimer les températures de cuisson de ces présigillées entre 800 °C et 1100°C, pour les céramiques à engobe noir vitrifié.

V.C.3) Observation en coupe de l'ensemble pâte-engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage :

Comme pour les présigillées de Bram étudiées précédemment, l'observation par MEB de la coupe de ces quinze échantillons, met bien en évidence la différence de porosité entre les fragments à engobe noir vitrifié (**Figure V.C.1**) et les autres à vernis rouges ou bruns non grésés (**Figures V.C.2** à **V.C.5**).

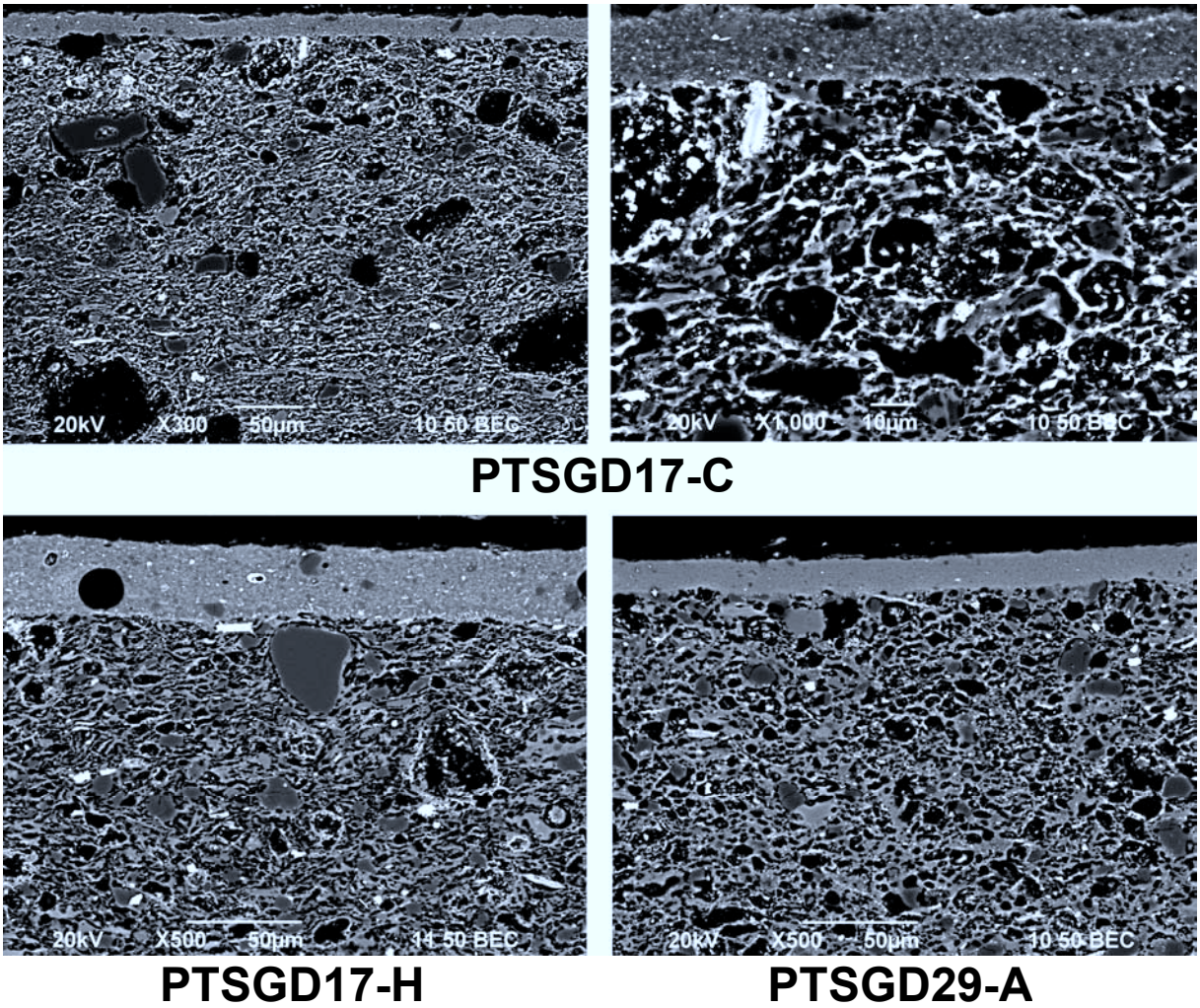


Figure V.C.1 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées à engobe noir vitrifié, provenant des ateliers de La Graufesenque, observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés.

Cette différence est également visible au niveau du corps des vases. La pâte des fragments à engobe non grésé, se caractérise par une structure argileuse encore assez marquée et les contours des grains sont bien délimités (**Figures V.C.2** à **V.C.5**). Après une recuisson de 2 heures à 1060°C dans un four à moufle (atmosphère oxydante), ces mêmes pâtes présentent de fortes similitudes avec celle des présigillées à engobe noir vitrifié

vraisemblablement cuites à plus hautes températures. Elles présentent une structure cellulaire caractéristique des argiles calcaires cuites au-dessus de 1000°C (**Maniatis Y. *et al.*, 1981**), et les grains semblent noyés dans la matrice. La différence entre les vernis non grésés observés avant et après recuisson à 1060°C, est également bien marquée (**Figures V.C.2** à **V.C.5**).

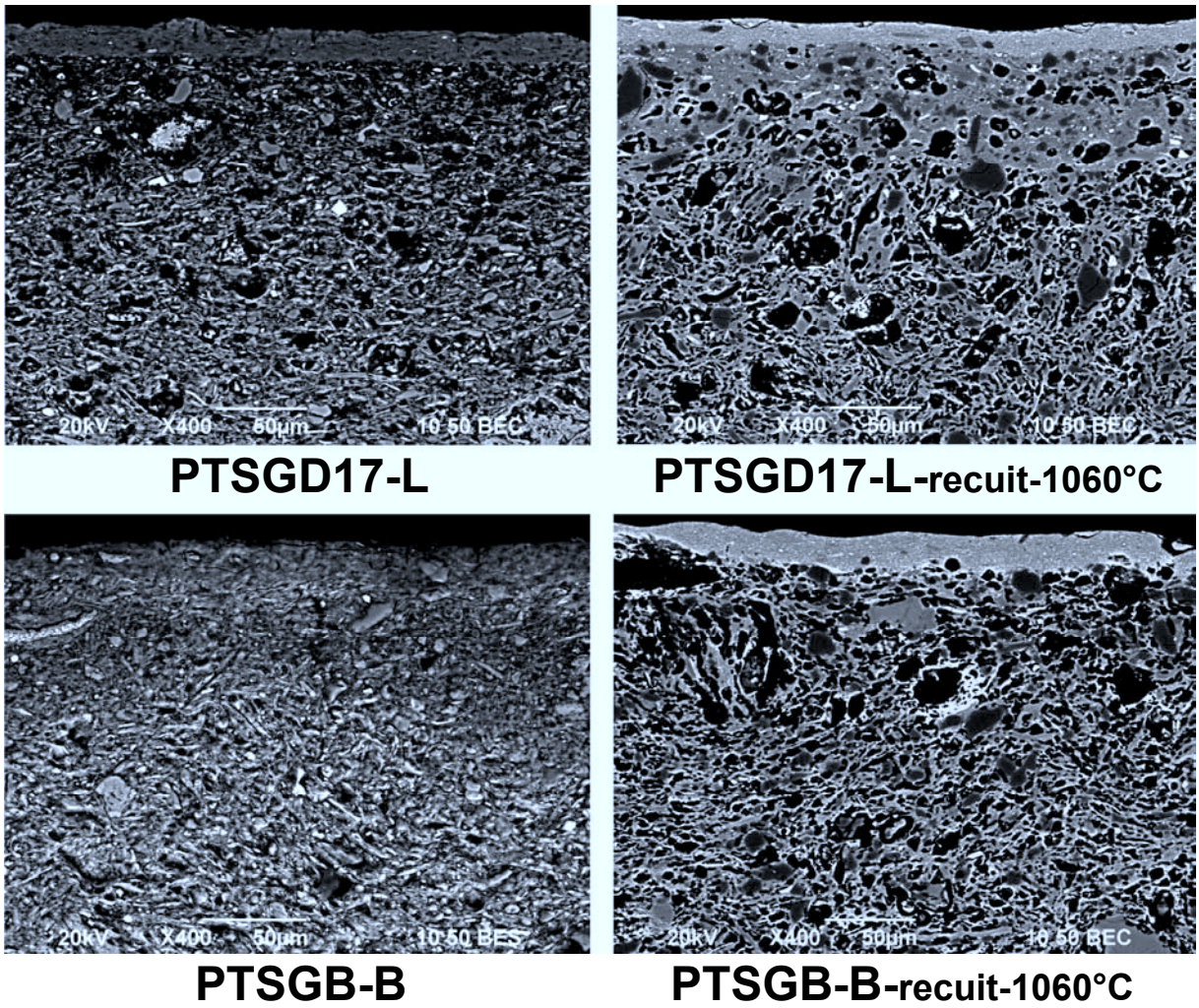


Figure V.C.2: Coupes transverses polies de fragments de sigillées à engobe siliceuse non vitrifié rouge et noir, provenant des ateliers de La Graufesenque, observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés.

Tous ces vernis sont parsemés de petits points blancs correspondant à des cristaux d'oxyde de fer de quelques microns. Sur les engobes non grésés de certains fragments, des grains de quartz (en gris) et d'hématite (en blanc) pouvant atteindre la dizaine de microns sont parfois visibles (**Figures V.C.2** et **V.C.3**). Tous ces vernis poreux ne présentent pas le même contraste chimique. Certains, en effet, présentent des similitudes avec les productions de Bram où l'on a pu constater l'emploi d'une argile de type karstique riche en aluminium et en fer, parfois appliquée seule, ou mélangée à une terre plus siliceuse. Pour l'atelier de Bram, il s'agissait plutôt de zones de contraste et de composition différente qui s'imbriquaient et semblaient résulter d'un mélange imparfait de deux argiles.

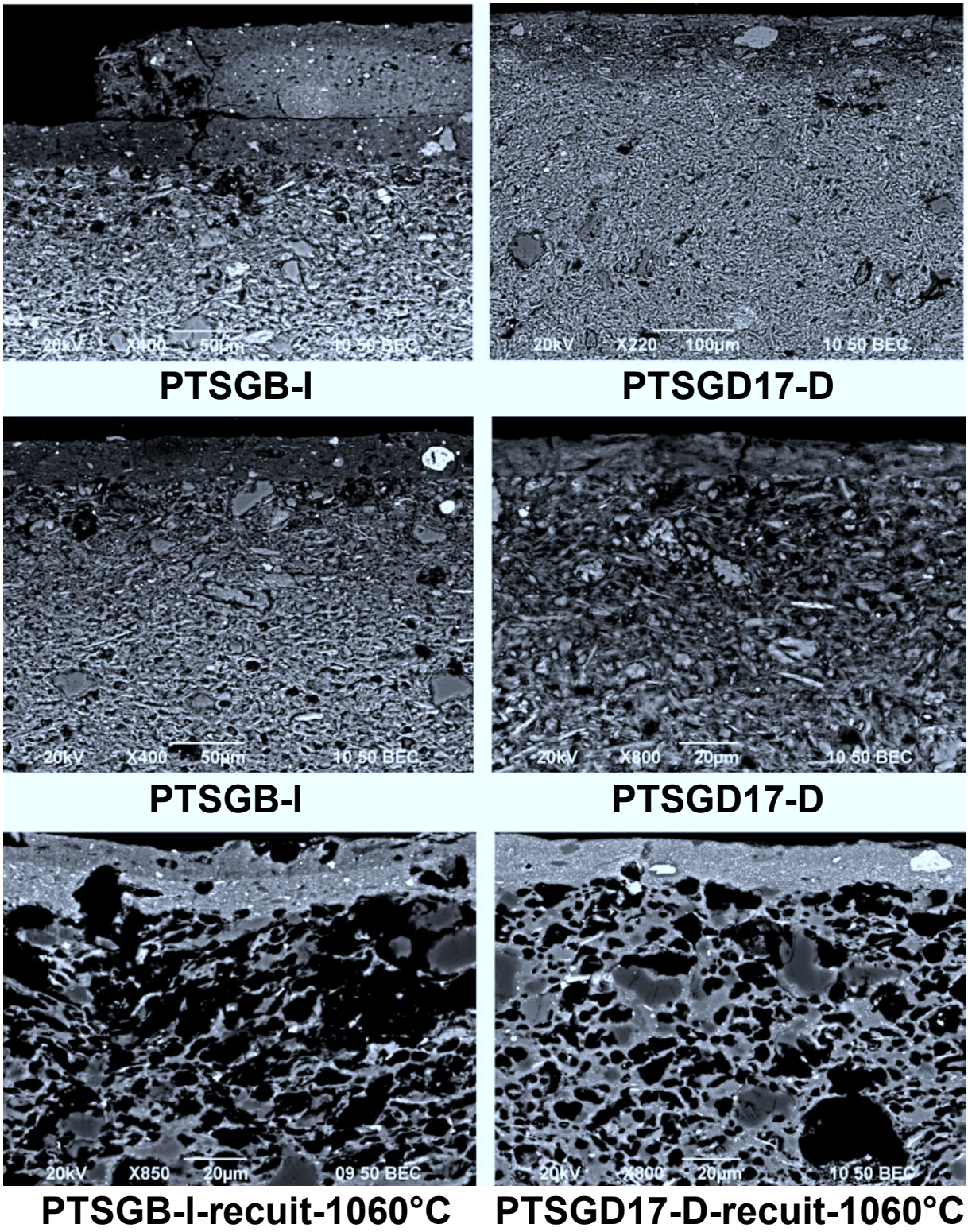


Figure V.C.3 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées à engobe siliceuse non vitrifié rouge et noir riche en fer, provenant des ateliers de La Graufesenque, observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés.

Ce que l'on observe sur la coupe des engobes rouges des deux fragments **PTSGD17-A** et **PTSGB-I** est un peu différent, puisque l'on constate en effet la présence de deux couches superposées n'ayant pas le même aspect (**Figures V.C.3** et **V.C.4**). Dans ces deux cas (**PTSGD17-A** et **PTSGB-I**), la couche inférieure semble partiellement vitrifiée et se distingue

de la partie supérieure plus poreuse, qui présente encore une structure argileuse (**Figures V.C.3** et **V.C.4**). Après recuisson à 1060°C, la couche inférieure se différencie de l'autre par la présence d'un plus grand nombre de cristaux d'oxyde de fer de taille micrométrique, qui se caractérise sur l'image par de petits points blancs (**PTSGB-I-recuit**, **Figure V.C.3**).

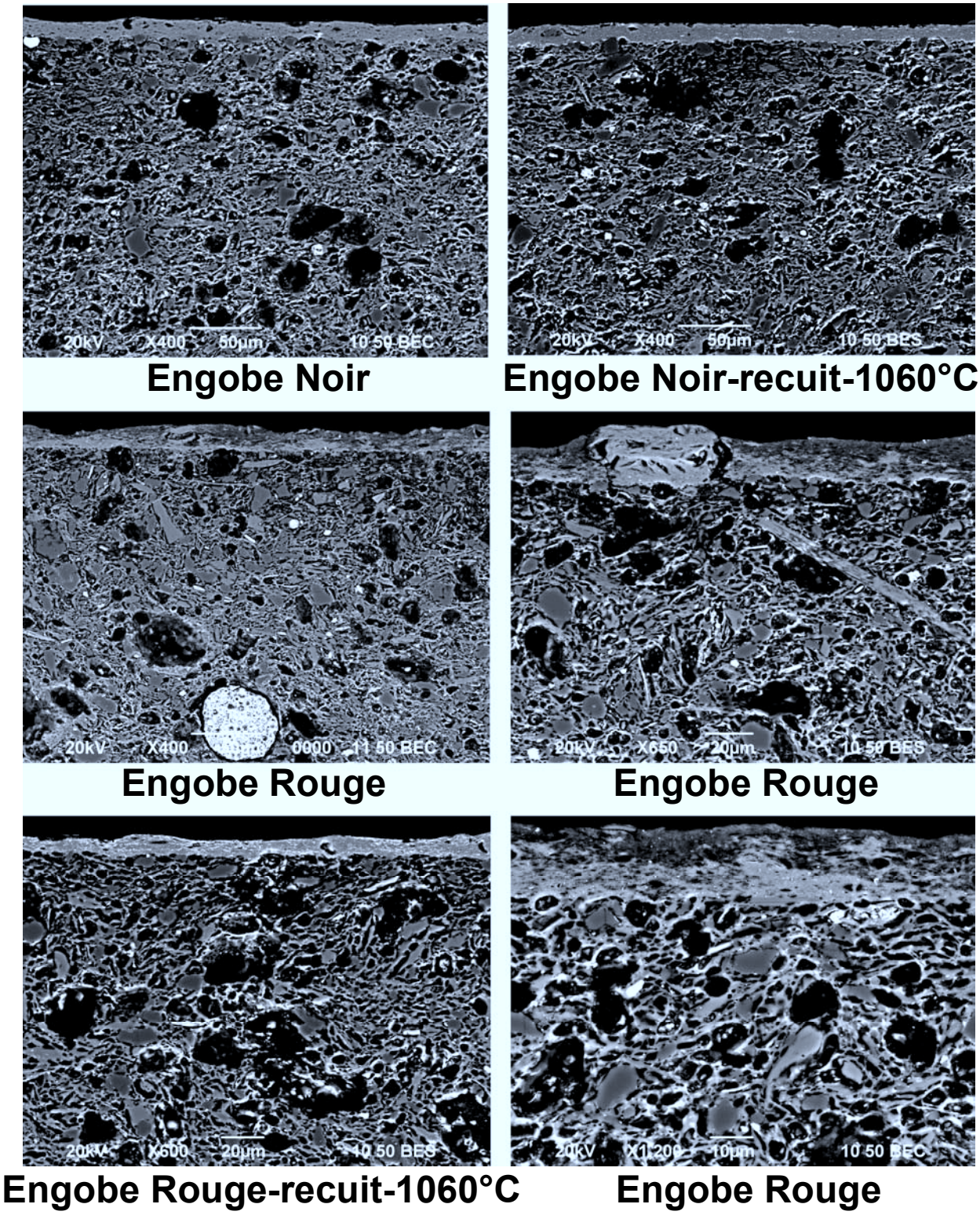


Figure V.C.4 : Coupes transverses polies du fragment de sigillée **PSGD17-A**, à engobe siliceuse non vitrifié, rouge sur une face et noir sur l'autre, provenant des ateliers de La Graufesenque, observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés.

Le fragment (**PSGD17-A)** est particulièrement intéressant puisque ses deux faces sont recouvertes d'un vernis de couleur différente, l'un rouge et l'autre noir. Bien que cuits simultanément, ces deux vernis présentent sur les images obtenues par MEB des aspects très différents. Comme on vient de le voir, l'engobe rouge se décompose en deux couches superposées : l'une est très poreuse et arbore encore une structure argileuse bien marquée, alors que l'autre apparait plus dense et plus vitrifiée. L'engobe noir est beaucoup plus homogène et fin et semble partiellement vitrifié même s'il se différencie bien, par son aspect, de son équivalent recuit à 1060°C qui est quant à lui vitrifié (**Figure V.C.4**). Ces variations sont probablement le fruit d'une composition chimique différente.

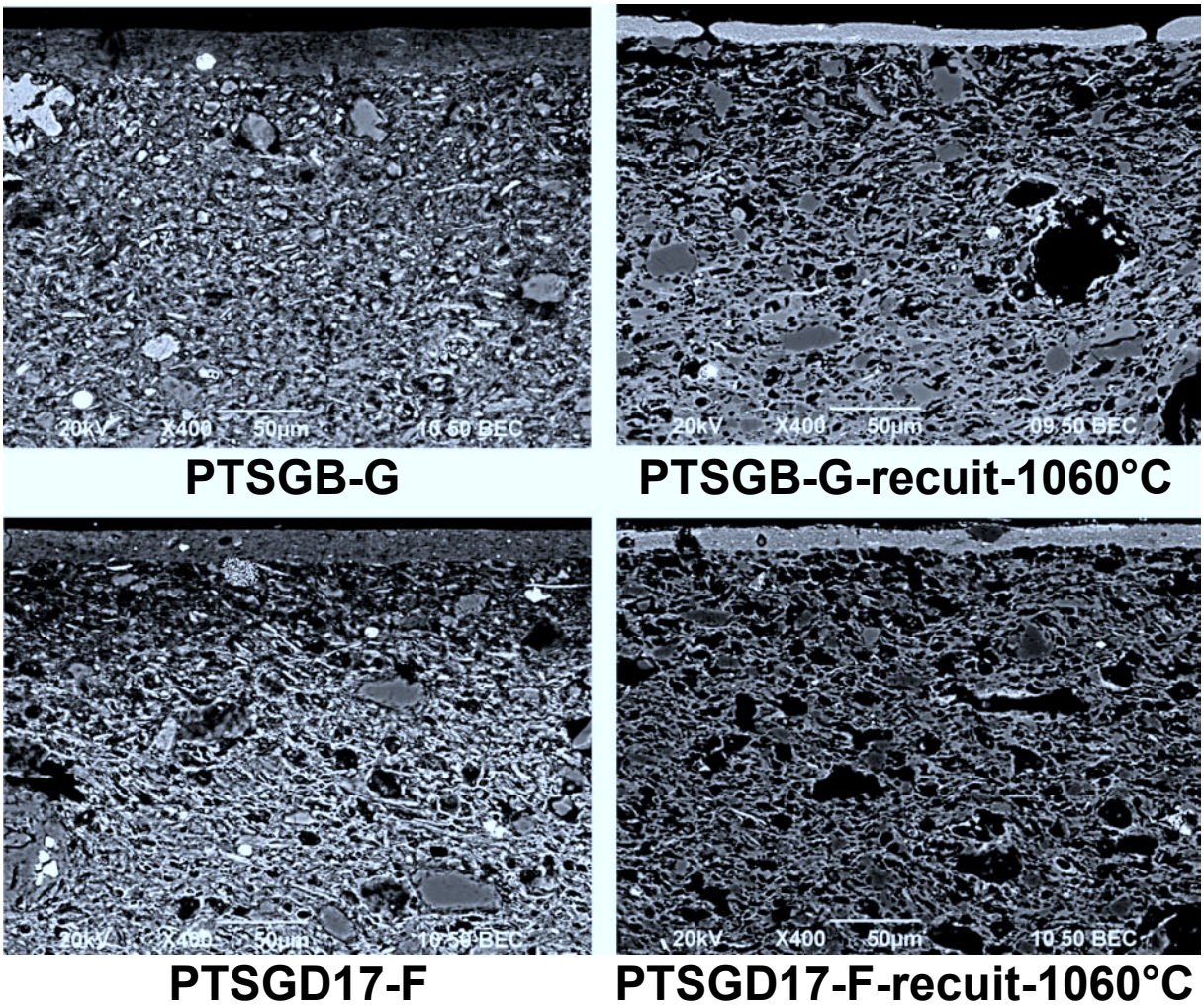


Figure V.C.5 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées à engobe riche en aluminium et fer non vitrifié, issus d'un mélange de deux argiles, provenant des ateliers de La Graufesenque, observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés.

V.C.4) Etude de l'engobe:

V.C.4.a) Composition chimique :

Une douzaine de fragments de présigillées avaient déjà fait l'objet d'une étude publiée en 2007 (**Sciau Ph. *et al.*, 2007**). La microsonde étant une technique très sensible à la densité du matériau, les auteurs avaient alors choisi de recuire ces fragments pendant 2 heures à 1060°C, en atmosphère oxydante (four à moufle), dans le but d'obtenir des données précises

sur les caractéristiques chimiques de leur vernis. Ces recuissons ont été réalisées en se basant sur l'hypothèse de conservation de la composition élémentaire, cependant en comparant par MEB-EDXS l'engobe d'un fragment avant et après recuisson, ils se sont aperçus que les teneurs en potassium mesurées étaient quasiment deux fois plus importantes pour le recuit à 1060°C.

Afin d'évaluer ces variations, quinze fragments ont été analysés avant et après recuit, à la fois par microsonde électronique (environ 40 points de mesure de 2µm^2) et par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), technique plus adaptée à l'hétérogénéité de ces vernis (6 surfaces d'environ 100 µm^2). Les valeurs moyennes obtenues par les deux méthodes sont présentées dans le **Tableau V.C.3** pour l'engobe de onze fragments de présigillées recuits à 1060°C.

Protos Grauf		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
PSGD29Ar	µsonde	0.14	1.12	32.13	50.02	0.15	8.72	1.54	0.86	0.03	5.18
	MEB	0.11	1.11	29.78	51.06	0.08	10.05	0.98	0.81	0.00	6.02
PTSGBBr	µsonde	0.06	1.49	26.37	48.92	0.51	7.65	2.85	0.91	0.04	10.83
	MEB	0.16	1.49	25.86	50.87	0.79	6.76	3.02	1.04	0.03	9.98
PSGD17Fr	µsonde	0.06	1.05	33.94	38.88	3.08	5.91	2.77	1.42	0.04	12.47
	MEB	0.05	1.04	31.40	38.92	5.18	5.91	4.13	1.36	0.00	12.00
PSGD17Cr	µsonde	0.10	1.66	20.03	61.60	0.28	9.20	1.43	0.48	0.04	5.10
	MEB	0.17	1.60	18.18	63.79	0.30	9.16	1.47	0.56	0.00	4.75
PSGD17Lr	µsonde	0.05	1.16	26.31	48.89	0.59	5.97	2.09	0.71	0.05	13.85
	MEB	0.07	1.33	25.18	51.64	0.67	5.94	1.88	0.89	0.00	12.41
PTSGD17Ar	µsonde	0.06	1.71	31.91	45.71	0.26	7.19	1.21	0.72	0.06	11.06
	MEB	0.18	1.54	30.28	48.56	0.36	7.97	1.02	0.80	0.00	9.26
PSGD17Hr	µsonde	0.07	1.80	19.96	62.11	0.21	9.22	1.17	0.52	0.04	4.84
	MEB	0.05	1.71	18.09	64.25	0.27	8.47	0.97	0.53	0.00	5.65
PTSGBHr	µsonde	0.08	1.08	37.06	35.65	0.29	5.74	1.91	1.31	0.45	16.30
	MEB	0.07	1.30	35.64	37.34	0.62	5.24	3.30	1.51	0.34	14.63
PSGD17Dr	µsonde	0.11	1.39	23.61	44.28	1.50	6.98	4.82	0.86	0.07	15.83
	MEB	0.18	1.81	21.35	42.65	2.80	6.63	5.38	1.05	0.00	18.15
PSGD17Mr	µsonde	0.07	0.59	40.06	35.26	0.34	4.93	1.09	1.37	0.26	15.97
	MEB	0.06	0.69	37.45	37.21	0.52	5.32	1.35	2.17	0.20	15.03
PTSGBGr	µsonde	0.08	0.88	34.04	41.77	0.52	6.82	1.54	1.45	0.21	12.69
	MEB	0.05	0.92	30.76	41.87	1.36	6.41	4.17	1.54	0.07	12.84

Tableau V.C.3 : Composition chimique moyenne de l'engobe de onze fragments de présigillée de La Graufesenque recuits 2 heures à 1060°C, déterminée à la fois par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS) et par microsonde électronique, et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100).

D'une technique à l'autre, les résultats obtenus sont très similaires, malgré une plus forte hétérogénéité des engobes à l'échelle de la microsonde qui se traduit par des écarts types plus élevés pour cette méthode, même après re-cuisson des fragments (**Tableau V.C.4**).

Microsonde	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
PTSG-BG-recuit	**0.08**	**0.88**	**34.04**	**41.77**	**0.52**	**6.82**	**1.54**	**1.45**	**0.21**	**12.69**
	0.04	0.23	3.19	4.02	0.11	0.60	0.28	0.80	0.07	1.49
PTSG-BD- recuit	**0.06**	**1.19**	**32.13**	**43.80**	**0.43**	**6.59**	**1.86**	**1.20**	**0.19**	**12.38**
	0.04	0.92	3.64	4.44	0.12	0.60	0.77	0.62	0.11	2.43

Tableau V.C.4 : Composition chimique moyenne et écart type de l'engobe de deux fragments de présigillée de La Graufesenque recuits 2 heures à 1060°C, déterminée par microsonde électronique, et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100).

Quelle que soit la technique utilisée, on constate des variations systématiques au niveau du potassium, entre la composition chimique des vernis non grésés mesurée avant, et après recuit des fragments à 1060°C. Les résultats obtenus par MEB-EDXS, sur l'engobe d'une dizaine d'échantillons sont présentés dans le **Tableau V.C.5**.

Engobe	Couleur	Etat	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	K_2Or / K_2Onr
PSGD17-C	Noir Vitrifié	Non recuit	0.15	1.44	17.65	63.79	0.23	8.81	0.98	0.53	0.00	6.41	1.04
		Recuit	0.17	1.60	18.18	63.79	0.30	9.16	1.47	0.56	0.00	4.75	
PSGD17-H	Noir Vitrifié	Non recuit	0.10	1.66	18.43	62.49	0.28	8.41	0.79	0.57	0.03	7.23	1.01
		Recuit	0.05	1.71	18.09	64.25	0.27	8.47	0.97	0.53	0.00	5.65	
PSGD17-D	Noir	Non recuit	0.12	1.33	24.12	50.42	1.84	3.25	3.99	1.09	0.02	13.83	2.04
		Recuit	0.18	1.81	21.35	42.65	2.80	6.63	5.38	1.05	0.00	18.15	
PSGD17-L	Rouge	Non recuit	0.20	1.33	24.87	53.40	0.76	4.38	2.23	0.91	0.00	11.94	1.36
		Recuit	0.07	1.33	25.18	51.64	0.67	5.94	1.88	0.89	0.00	12.41	
PSG-BB	Noir	Non recuit	0.14	1.61	23.92	53.19	0.84	3.71	3.60	1.02	0.00	11.96	1.82
		Recuit	0.16	1.49	25.86	50.87	0.79	6.76	3.02	1.04	0.03	9.98	
PSG-BI-supérieur	Rouge Rouge	Non recuit	0.08	0.80	33.84	46.31	0.90	0.89	4.34	1.34	0.08	11.43	5.58
		Recuit	0.00	0.68	31.44	42.43	1.01	4.97	4.63	1.41	0.00	13.44	
PSG-BI-inférieur		Non recuit	0.09	0.81	26.14	47.24	1.04	1.06	3.16	2.34	0.00	18.11	5.75
		Recuit	0.00	0.00	25.06	41.81	0.90	6.10	2.43	2.82	0.00	20.88	
PSGD17-A-rouge	Rouge	Non recuit	0.07	1.73	29.83	50.65	0.20	3.25	1.55	0.90	0.69	11.15	2.45
		Recuit	0.18	1.54	30.28	48.56	0.36	7.97	1.02	0.80	0.00	9.26	
PSG-BG	Brun	Non recuit	0.51	0.83	32.68	43.48	0.82	4.09	3.02	1.54	0.12	12.90	1.57
		Recuit	0.05	0.92	30.76	41.87	1.36	6.41	4.17	1.54	0.07	12.84	
PSGD17-F	Noir	Non recuit	0.08	0.94	30.41	47.45	2.76	3.93	3.83	1.38	0.00	9.22	1.50
		Recuit	0.05	1.04	31.40	38.92	5.18	5.91	4.13	1.36	0.00	12.00	
PSG-BH	Rouge	Non recuit	0.64	0.96	35.26	38.17	0.52	5.52	2.43	1.58	1.00	13.92	0.95
		Recuit	0.07	1.30	35.64	37.34	0.62	5.24	3.30	1.51	0.34	14.63	

Tableau V.C.5 : Comparaison entre les compositions chimiques moyennes de l'engobe de dix fragments de présigillée de La Graufesenque, déterminée avant et après recuisson de 2 heures à 1060°C, par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100).

Pour les deux fragments dont l'engobe noir est bien vitrifié, les teneurs en potassium ne varient pratiquement pas après recuisson. En revanche tous les vernis non grésés en contiennent plus après traitement thermique, ce qui entraîne une diminution proportionnelle des valeurs obtenues pour les autres éléments. Seul le potassium, semble en effet concerné par cette variation, qui peut être parfois très importante comme en témoigne le rapport des valeurs obtenues pour cet élément (**Tableau V.C.5**). Des tests effectués sur des argiles cuites à différentes températures (cf. Chapitre **VI**), montrent que la porosité du matériau n'influence pas la mesure et n'entraînent pas de différences notoires dans la composition chimique obtenue. Il semblerait donc que cette variation soit plutôt liée à un problème de diffusion du potassium, provenant de la pâte. Des analyses ont également été réalisées sur des argiles à engobe (cf. chapitre **II**) affinées, puis apposées et cuites sur une pâte calcaire chimiquement similaire à celle utilisée par les potiers antiques. Des lignes de profil ont été dressées pour le potassium autour de l'interface, mais quelle que soit la température à laquelle l'échantillon est cuit, on ne constate aucun signe d'une quelconque diffusion de cet élément vers la surface (de la pâte vers le vernis). Comme cela avait déjà été proposé par C. Dejoie et Ph. Sciau, ce phénomène semble bel et bien être le résultat d'une recuisson après des années d'enfouissement. La température de la première cuisson n'a pas été suffisante pour détruire totalement l'illite et permettre la formation d'une phase vitreuse, mais elle a cependant fortement déstabilisé sa structure, permettant ainsi la libération du potassium qu'elle contient, sans pour autant permettre à ce dernier d'être incorporé à la phase vitreuse qui ne se forme qu'à plus haute température. Au cours des deux millénaires suivants, ce potassium a pu donner

des sels de potassium (KCl, KOH, KNO_3) qui en tout début de la seconde cuisson, ont pu migrer vers la surface, entraîné par le départ de l'eau contenue dans le tesson.

Afin de pouvoir les comparer entre elles, les données obtenues par MEB-EDXS sur l'engobe des fragments non recuits, sont présentées dans le **Tableau V.C.6**. Cependant pour trois d'entre eux, les analyses ayant été uniquement réalisées sur les recuits, ce sont ces valeurs qui sont représentées.

Engobe		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
PSGD17-C		**0.15**	**1.44**	**17.65**	**63.79**	**0.23**	**8.81**	**0.98**	**0.53**	**0.00**	**6.41**
		0.03	0.04	0.76	1.48	0.12	0.30	0.16	0.05	0.00	0.38
PSGD17-H		**0.10**	**1.67**	**18.43**	**62.50**	**0.28**	**8.42**	**0.79**	**0.57**	**0.04**	**7.23**
		0.07	0.07	1.10	1.35	0.02	0.12	0.02	0.04	0.07	0.28
PSGD29-A		**0.11**	**1.11**	**29.78**	**51.06**	**0.08**	**10.05**	**0.98**	**0.81**	**0.00**	**6.02**
		0.07	0.04	0.22	0.05	0.14	0.11	0.11	0.06	0.00	0.27
PSGG1A-recuit-1060°C		**0.17**	**1.67**	**18.30**	**53.78**	**4.62**	**5.18**	**6.48**	**1.06**	**0.00**	**8.74**
		0.05	0.15	1.87	3.78	0.59	0.67	1.70	0.28	0.00	0.90
PSGB-A-recuit-1060°C		**0.47**	**1.00**	**27.56**	**51.02**	**0.12**	**9.55**	**6.34**	**0.74**	**0.00**	**3.19**
		0.05	0.10	0.45	0.58	0.17	0.10	0.39	0.06	0.00	0.35
PSGD17-D		**0.12**	**1.33**	**24.12**	**50.42**	**1.84**	**3.25**	**3.99**	**1.09**	**0.02**	**13.83**
		0.10	0.10	1.21	1.67	0.50	0.21	0.47	0.08	0.06	2.17
PSGD17-L		**0.20**	**1.32**	**24.78**	**53.20**	**0.76**	**4.37**	**2.22**	**0.90**	**0.00**	**11.89**
		0.13	0.07	0.13	0.42	0.11	0.13	0.21	0.12	0.00	0.24
PSGB-B		**0.14**	**1.61**	**23.92**	**53.19**	**0.84**	**3.71**	**3.60**	**1.02**	**0.00**	**11.96**
		0.10	0.21	1.09	0.68	0.29	0.07	0.72	0.11	0.00	0.43
PSGB-I	Engobe Inférieur	**0.09**	**0.81**	**26.14**	**47.24**	**1.04**	**1.06**	**3.16**	**2.34**	**0.00**	**18.11**
		0.20	0.08	0.44	1.68	0.31	0.11	0.18	0.49	0.00	0.94
	Engobe Supérieur	**0.08**	**0.80**	**33.83**	**46.30**	**0.90**	**0.89**	**4.34**	**1.34**	**0.08**	**11.43**
		0.13	0.11	1.79	2.19	0.05	0.01	0.80	0.47	0.13	0.85
PSGD17-A	Rouge (moyenne des deux couches)	**0.32**	**2.26**	**35.80**	**40.83**	**0.31**	**3.66**	**1.34**	**0.98**	**0.03**	**14.47**
		0.06	0.27	2.35	3.71	0.17	0.47	0.12	0.09	0.08	1.33
	Noir	**0.14**	**1.70**	**30.67**	**49.54**	**0.40**	**5.69**	**0.47**	**0.76**	**0.00**	**10.63**
		0.11	0.07	0.45	0.62	0.13	0.58	0.20	0.06	0.00	0.28
PSGB-G		**0.51**	**0.83**	**32.68**	**43.48**	**0.82**	**4.09**	**3.02**	**1.54**	**0.12**	**12.90**
		0.13	0.09	0.84	0.52	0.09	0.14	1.05	0.12	0.17	0.45
PSGD17-F		**0.09**	**0.94**	**30.41**	**47.45**	**2.76**	**3.93**	**3.83**	**1.38**	**0.00**	**9.23**
		0.13	0.08	0.30	0.86	0.30	0.14	0.34	0.16	0.00	0.32
PSGB-H		**0.63**	**0.96**	**35.08**	**37.98**	**0.52**	**5.49**	**2.42**	**1.57**	**1.00**	**13.85**
		0.13	0.13	0.75	0.53	0.10	0.39	0.27	0.38	0.61	0.32
PSGD17-K-recuit-1060°C		**0.24**	**2.60**	**35.66**	**35.92**	**0.20**	**6.22**	**1.86**	**1.07**	**0.36**	**15.86**
		0.06	0.13	1.17	1.92	0.14	0.32	0.39	0.18	0.15	0.89
PSGD17-M		**0.06**	**0.69**	**37.45**	**37.21**	**0.52**	**5.32**	**1.35**	**2.17**	**0.20**	**15.03**
		0.10	0.00	0.25	0.28	0.11	0.02	0.17	1.10	0.04	0.37

Tableau V.C.6 : Composition chimique de l'engobe des quinze fragments de présigillée de La Graufesenque, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100). Pour trois d'entre eux les données présentées ont été obtenus après recuisson des échantillons.

Etant donné les dispersions observées entre les différents échantillons (**Tableau V.C.6**), l'emploi de différentes argiles pour la confection de ces engobes semble évident.

On a affaire à toute une gamme de composition, allant de préparations chimiquement proches des engobes des sigillées ou des campaniennes B vers des argiles plutôt karstiques, riches en kaolinite, comme certains vernis non grésés produits à Bram ou dans la vallée du Pô.

Certains présentent des quantités de calcium très importantes, mais pour la plupart, elles s'accompagnent de teneurs également élevées en phosphore, ce qui suggère une contamination du milieu d'enfouissement. L'un d'entre eux, cependant, se distingue particulièrement des autres par des taux de calcium supérieurs à 6% (en CaO) pour une quantité de phosphore insignifiante (**PSGB-A**). Ce vernis contient également très peu de fer (environ 3% en Fe_2O_3), ce qui est rarement le cas des productions antiques à engobe rouge ou noir étudiées jusqu'à maintenant.

Pour les autres on constate toutefois quelques caractéristiques chimiques permettant d'établir des groupes. En effet, si l'on observe le rapport Al/Si, ou encore les teneurs en fer et en potassium, il semble évident que les potiers ont sélectionné deux types d'argile (**Figure V.C.6**). La composition de la plupart des engobes noirs laisse suggérer l'emploi d'une argile de type illitique, avec un rapport AL/ Si proche de 0.5. Les deux fragments **PSGD17-C** et **PSGD17-H** se distinguent en particulier des autres par un rapport Al / Si relativement faible et des teneurs en potassium supérieures à 8 %. Ce sont également les deux seuls échantillons dont l'engobe noir, vitrifié présente un aspect relativement brillant, cohérent avec les forts taux de silicium qu'ils contiennent. Chimiquement parlant, ils ne sont pas très éloignés du groupe des sigillées, mais s'en distinguent tout de même par leurs plus faibles teneurs en fer.

Le fragment **PSGD29-A** possède également un engobe noir vitrifié, mais d'aspect plus terne. Il se différencie des deux autres par des teneurs en potassium légèrement plus importantes, mais surtout par un rapport Al/Si deux fois plus élevé. L'observation de ce vernis à l'échelle submicronique, par Microscopie Electronique à Transmission (**Sciau Ph. *et al.*, 2007**), a mis en évidence une quantité massive de cristaux à la surface, qui doivent fortement contribuer à le matifier. Tous les autres vernis non grésés arborent des taux de potassium au moins deux fois plus faibles que les trois précédents, mais contiennent en revanche plus de fer (de 10 à 18 %). Ces teneurs en fer sont toutefois moins élevées que celles observées pour les présigillées de Bram.

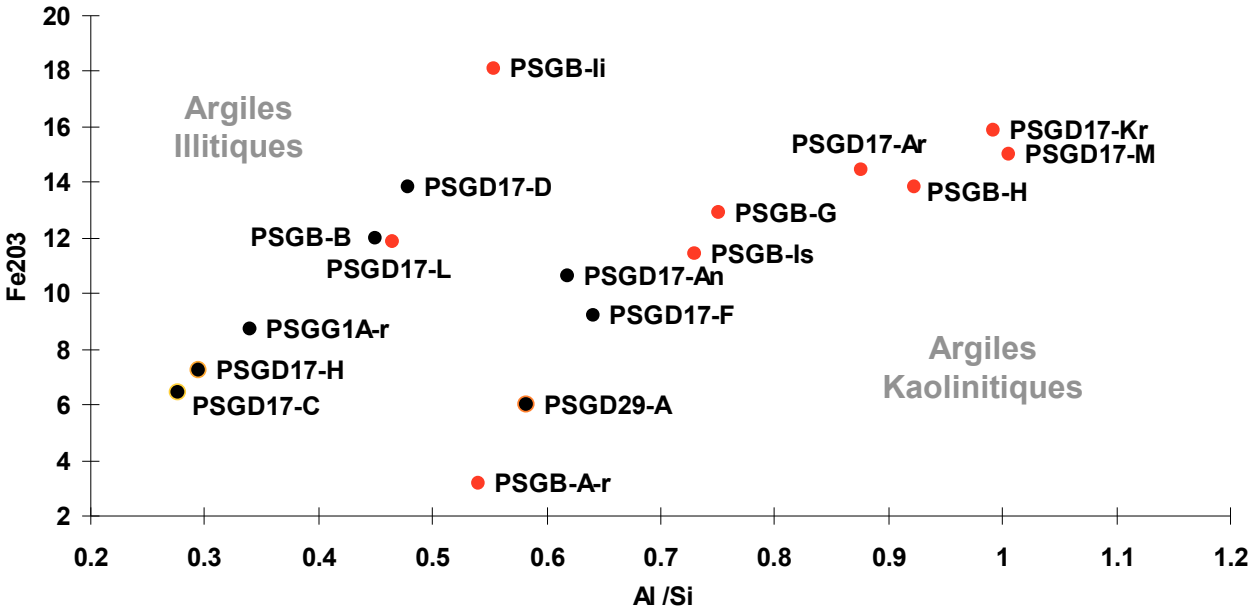


Figure V.C.6 : Diagramme de répartition des quinze fragments de présigillée de La Graufesenque étudiés, en fonction des teneurs en fer et du rapport aluminium sur silicium de leur engobe, déterminées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS).

Pour l'engobe des autres tessons de couleur noire non grésé un mélange d'argiles majoritairement composé d'illite a été utilisé (**PSGB-B**, **PSGG1A**, **PSGD17-D**) hormis pour le fragment **PSGD17F** et le vernis noir d'une des faces du fragment **PSGD17-A** qui possèdent un rapport Al/Si (0.7) plus proche de celui de la kaolinite (0.8).

A l'exception de l'échantillon **PSGD17-L** dont le rapport Al/Si est caractéristique des illites, le schéma est inversé pour les engobes des tessons à vernis rouge non grésés, obtenus à partir d'un mélange d'argiles composé principalement de kaolinite (**Figure V.C.6**).

Les observations réalisées précédemment par MEB en mode BES, nous ont permis de distinguer, par contraste chimique, deux couches superposées dans l'engobe rouge des fragments **PSGB-I** (**Figure V.C.3**) et **PSGD17-A** (**Figure V.C.4**). La couche inférieure du tesson **PSGB-I**, qui semble la plus vitrifiée, présente en effet une composition très proche des autres vernis de type illitique. La partie supérieure, plus riche en aluminium semble plutôt appartenir aux groupes des argiles kaolinitiques, moins fusibles. On observe le même phénomène dans l'engobe rouge de **PSGD17-A**. Les résultats des analyses réalisées à l'interface dans les zones les plus vitrifiées, en surface sur les zones poreuses, ainsi que dans des régions intermédiaires du vernis, sont présentés dans le **Tableau V.C.7**. La couche de surface présente un rapport Al/Si proche de 2, soit encore plus important que tous les autres vernis analysés. Elle contient également plus de fer et moins de potassium et se rapproche fortement de la préparation kaolinitique (typique des terrains karstiques) utilisée par les potiers de Bram. La couche inférieure plus vitrifiée présente par contre une composition très proche de l'engobe noir de l'autre face de ce même fragment. Les potiers semblent donc avoir volontairement recouvert les deux faces de cette poterie d'un engobe différent dans le but d'obtenir deux couleurs distinctes. Il est clair que cette pièce rouge et noire est bien le fruit d'une parfaite connaissance et maîtrise de la cuisson à flammes directes (mode A), que possédaient déjà les potiers attiques bien avant eux. En mélangeant à leur préparation une autre argile moins fusible, ces artisans avaient parfaitement conscience d'obtenir plus facilement du rouge avec ce type de terre moins facilement vitrifiable.

Engobes PSGD17-A		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
Noir		**0.14** 0.11	**1.70** 0.07	**30.67** 0.45	**49.54** 0.62	**0.40** 0.13	**5.69** 0.58	**0.47** 0.20	**0.76** 0.06	**0.00** 0.00	**10.63** 0.28
Rouge	Couche inférieure vitrifiée	**0.07** 0.11	**1.73** 0.07	**29.83** 2.01	**50.65** 1.71	**0.20** 0.23	**3.25** 1.24	**1.55** 1.02	**0.90** 0.08	**0.69** 1.06	**11.15** 0.86
	Zones intermédiaires	**0.35** 0.07	**2.39** 0.22	**37.15** 1.35	**38.73** 2.10	**0.40** 0.08	**3.44** 0.40	**1.40** 0.10	**1.02** 0.07	**0.00** 0.00	**15.15** 0.88
	Couche supérieure non vitrifiée	**0.08** 0.19	**3.77** 0.27	**48.46** 1.76	**20.81** 2.69	**0.37** 0.40	**1.19** 0.32	**1.82** 0.20	**1.53** 0.07	**0.00** 0.00	**21.99** 1.23

Tableau V.C.7 : Composition chimique des différentes zones de l'engobe rouge du fragment de présigillée **PSGD17-A**, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100).

Ces données démontrent donc clairement que les potiers de La Graufesenque utilisaient principalement deux types d'argile, certaines de type illitique plus adaptées à l'obtention de vernis noirs brillants, et une autre plus riche en aluminium et moins fusible favorisant la production d'un engobe rouge en cuisson réductrice. Ces deux types de préparation ont parfois été conjointement employés et disposés en couches superposées (**PSGD17-A** et **PSGB-I**), mais il semble que comme à Bram, pour certains fragments, ils aient également été intimement mélangés. C'est en tout cas ce que laisse suggérer la composition des engobes des échantillons **PSGD17-K**, **PSGB-H**, **PSGD17-F** et **PSGB-G**.

Il est à noter que tous ces vernis contiennent des teneurs en magnésium (MgO<2%), parfois légèrement supérieures à celles mesurées dans les engobes des sigillées de ce même atelier, mais cependant plus faibles que les italiques et surtout que la majorité des argiles prélevées aux environs des différents ateliers sud-gaulois. En effet, alors que les études géologiques réalisées à proximité des ateliers tendent à démontrer que la présence de magnésium en proportion non négligeable (cf. chapitre **II**) est une caractéristique constante de cette partie du sud de la Gaule, tous les vernis produits à La Graufesenque en contiennent peu. Il serait alors bon de s'interroger sur les raisons de ce déficit en magnésium. Comme on l'a vu les potiers de cet atelier ont utilisé, au démarrage des productions de sigillées, la même argile pour la pâte que celle employée depuis une vingtaine d'années pour les productions précoces. Peut-être ont-ils également conservé certains procédés concernant la préparation du vernis. En effet la possibilité qu'un traitement particulier imposé à l'argile puisse permettre d'éliminer une partie du magnésium est à envisager.

V.C.4.b) Composition minérale :

Comme dans le cas des présigillées de Bram, les principales variations minéralogiques constatées entre ces différents engobes (**Tableau V.C.8**) dépendent essentiellement de la température atteinte, mais surtout de la compétition Fe II / Fe III qui s'opère au sein du matériau, suivant les aléas et les variations d'atmosphère qui caractérisent la cuisson dans un four traditionnel à flamme directe (Mode A et Mode B).

Les vernis noirs se distinguent des rouges par la prépondérance du fer sous sa forme réduite (II). Comme dans le cas des présigillées de Bram, les engobes noirs vitrifiés des fragments à pâte grise (**PSGD17-C**, **PSGD17-H** et **PSGD29-A**), contiennent majoritairement de l'hercynite ($FeAl_2O_4$). La présence de ce spinelle et la quasi-absence de magnétite (seuls quelques cristaux ont pu être identifiés) sont caractéristiques d'une cuisson réductrice réalisée à haute température (>1000°C). L'engobe noir non grésé de l'échantillon à pâte claire **PTSGD17-F** et le vernis brun du tesson **PTSGB-G** contiennent principalement de la magnétite. Cette phase qui renferme dans sa structure du Fer II mais aussi du Fer III ($Fe^{(II)}OFe^{(III)}{}_2O_3$), se forme effectivement à plus basse température (entre 800°C et 1000°C sous atmosphère réductrice). Le vernis noir non grésé du fragment **PSGD17-D** est encore constitué de cristaux d'illite qui témoigne d'une température de cuisson inférieure à 850°C. L'absence de magnétite permet également d'affirmer qu'il a été cuit à plus basse température que les autres. Au cours de la cuisson, les hydroxydes de fer contenus dans ce vernis, se sont déshydratés, mais la température n'a pas été suffisante pour les transformer en magnétite. Sa couleur n'est donc pas liée à la présence d'oxydes de fer. Des analyses réalisées en **2007** (**Sciau Ph.** ***et al.***) par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ont en effet révélé des teneurs importantes en carbone. En l'absence de magnétite (pigment noir), tout laisse supposer que cette absorption de carbone (noir de fumée) lors de la cuisson est responsable de la couleur noire de cet engobe.

Les couvertes rouges non grésées se caractérisent, quant à elles, par la présence d'hématite (Fe III) encore mal cristallisée, qui atteste de phases oxydantes dans le processus de cuisson. En effet, la porosité encore bien marquée de ces engobes a permis l'oxydation complète de la magnétite lors du refroidissement oxydant qui caractérise la cuisson en mode A ($Fe^{(II)}OFe^{(III)}{}_2O_3 \rightarrow Fe^{(III)}{}_2O_3$). D'après leur diagramme de diffraction, la plupart de ces engobes non grésés contiennent encore de l'illite, ce qui est cohérent avec des températures de cuisson inférieures à 850°C. On détecte pour certains (**PSGB-K**), la présence d'un spinelle. D'après les analyses EELS réalisées en **2007** (**Sciau Ph.** ***et al.***), ce spinelle contiendrait du magnésium et du fer, conduisant à une composition intermédiaire entre $MgAl_2O_4$ et $FeAl_2O_4$.

La présence de fer dans le spinelle n'atteste pas forcément d'une atmosphère de cuisson pauvre en oxygène, puisque pour les prélèvements argileux étudiés au chapitre **II**, et cuits dans un four à moufle à chaleur radiale, on a pu également constater la présence d'une phase spinelle contenant également du fer dans sa structure.

Les diagrammes de diffraction réalisés sur l'engobe rouge et sur le vernis noir du fragment **PSGD17-A**, montrent des diagrammes très similaires, si ce n'est la plus faible proportion d'hématite dans le vernis noir et la présence d'un spinelle plus proche de la structure de l'hercynite que celui contenu dans le rouge. Ceci montre bien que la température atteinte par les potiers a été parfaitement ajustée à la composition de ces deux vernis, de sorte qu'un seul ait été partiellement vitrifié pour rester noir après le refroidissement oxydant.

Tous ces vernis contiennent également de la calcite ou de l'anorthite suivant la température à laquelle ils ont été cuits (respectivement inférieure ou supérieure à 900°C). Il n'est pas non plus exclu, que pour certain, la calcite détectée soit issus du milieu d'enfouissement. La phase majoritaire est le quartz, mais les trois vernis vitrifiés en contiennent moins que les autres, en accord avec leur température de cuisson plus élevée qui a permis d'en détruire une bonne partie.

Référents	Couleur de l'engobe	Composition minérale de l'engobe	Composition minérale de l'engobe après recuisson à 1060°C pendant 2h en atmosphère oxydante
PSGD17-H	Noir Vitrifié	**Quartz, Hercynite,** Anorthite, Magnétite	**Quartz, Hématite, Spinelle, Anorthite**
PSGD17-C	Noir Vitrifié	**Quartz, Hercynite,** Anorthite, Magnétite	**Quartz, Hématite, Spinelle, Anorthite**
PSGD29-A	Noir Vitrifié	**Quartz, Hercynite, Anorthite,** Magnétite	**Quartz, Hématite, Anorthite, Spinelle, Corindon, Mullite**
PSGG1A	Rouge		**Quartz, Hématite, Anorthite,** Spinelle
PSGB-A	Rouge		**Quartz, Anorthite, Diopside, Hématite,** Spinelle
PSGB-I	Rouge	**Quartz, Calcite, Hématite, Feldspath,** illite	**Quartz, Anorthite, Hématite,** Corindon
PSGD17-D	Noir	**Quartz, Calcite, illite**	**Quartz, Hématite, Anorthite,** Spinelle
PSGD17-A	Rouge	**Quartz, Hématite,** Spinelle	
	Noir	**Quartz, Hercynite,** Hématite	
PSGB-D	Rouge	**Quartz, Hématite, Calcite, Feldspath,** illite	**Quartz, Anorthite, Hématite, Corindon, Spinelle**
PSGB-G	Brun	**Quartz, Magnétite, Calcite, Feldspath**	**Hématite, Anorthite, Quartz, Corindon**
PSGD17-F	Noir	**Quartz,** Magnétite, Hercynite	**Quartz, Hématite, Anorthite, Corindon, Spinelle**
PSGB-J	Rouge	**Quartz, Hématite,** illite	**Quartz, Anorthite, Hématite, Spinelle**
PSGB-K	Brun	**Quartz, Feldspath, Calcite, Hématite,** Hercynite	

Tableau V.C.8: Composition minérale déterminée par microdiffraction des rayons X, de l'engobe de treize fragments de présigillée de La Graufesenque, mesurée avant et après recuit pendant 2 heures à 1060°C en atmosphère oxydante.

Des diagrammes de diffraction ont également été obtenus sur la surface des fragments après recuits à 1060°C. Quel que soit le type de vernis considéré, plus siliceux ou très riche en aluminium, après recuisson, tous contiennent de l'hématite bien cristallisée, de l'anorthite et également d'autres phases riches en aluminium (spinelle, corindon et mullite). Comme l'étude des argiles évoquée au chapitre **I** nous l'a montré, la formation de la mullite (**PSGD29-A**) à ces températures implique forcément l'utilisation d'une préparation argileuse contenant au

départ de la kaolinite. Ceci est assez cohérent avec les fortes teneurs en aluminium que renferment certains de ces engobes. Les vernis les plus riches en silicium et en potassium, contenant certainement au départ une plus forte proportion d'illite, forment à cette température des cristaux de spinelle et de corindon. Comme on l'a vu au chapitre **II**, ce sont les teneurs en magnésium plus ou moins élevées qui vont favoriser la formation du spinelle au détriment du corindon. Ainsi les vernis qui contiennent plus de magnésium (**PSGG1A** et **PTSGD17-D**) forment principalement du spinelle à la cuisson, tandis que pour les autres, un déficit en cet élément va favoriser l'apparition à plus hautes températures (1050°C), du corindon (**PTSGB-I**, **PTSGD17-F** et **PTSGB-G**).

V.C.4.c) Mise en évidence de la compétition Fer II / Fer III par spectroscopie d'absorption de rayons X au seuil K du fer sur source synchrotron :

Une étude du seuil d'absorption du fer de quelques fragments de présigillée (µXANES), a été réalisée sur la ligne 2.3 du Standford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL, Standford, U.S.A). Pour cela nous avons utilisé les échantillons en coupe des expériences précédentes et mesuré le signal de fluorescence du fer en fonction de l'énergie du faisceau incident autour du seuil K du fer. Les spectres XANES ont été enregistrés avec un pas en énergie de 0.3 eV et une taille de faisceau sur l'échantillon d'environ 2x2 µm. Une analyse de la répartition du fer II et du fer III, sous forme de cartographie a également été réalisée en mesurant la fluorescence du fer point par point à trois énergies différentes (7122, 7134 et 7138 eV), autour de son seuil d'absorption K. Ces énergies ont été choisies en fonction du léger décalage et de la variation de profil des spectres référents de fer II (FeO) et de fer III (Fe_2O_3). Grâce à une combinaison linéaire adaptée des trois valeurs d'intensité obtenues en chaque point (tous les 2 x 2 µm), on obtient une cartographie du fer en fonction de son degré d'oxydation. Au cours de ces enregistrements, le signal de fluorescence des éléments accessibles, à savoir du Ca, K, et Ti, a aussi été collecté afin d'établir les cartes de répartition spatiale de ces éléments (**Sciau Ph. *et al.*, 2011)**. Les mesures ont été réalisées sur la coupe d'un fragment de l'atelier de Bram à engobe rouge de bonne qualité (**PTSB36US02-B**), et sur quatre échantillons de La Graufesenque : l'un à engobe noir vitrifié et à pâte noire (**PSGD29-A**) qui a probablement subi une cuisson assez réductrice (Mode B), deux fragments à vernis noir vitrifié (**PSGD17-H** et **PSGD17-C**) et le fragment particulier à deux engobes, l'un rouge et l'autre noir, tous deux non grésés.

Les cartographies de fluorescence X du calcium, du titane, du potassium et du fer réalisées sur la coupe des deux fragments à engobe noir vitrifié (**PSGD29-A** et **PSGD17-H**) sont présentées dans la **Figure V.C.7**. La distribution de ces différents éléments est tout à fait cohérente avec les variations mesurées par MEB-EDXS entre l'engobe et la pâte de ces échantillons : cette dernière présente une forte concentration de calcium et contient des cristaux riches en titane et/ou en fer de quelques microns et parfois plus, tandis que l'engobe se distingue par des teneurs plus importantes en fer et en potassium, réparties de façon plus homogène. Les distributions du fer II et du fer III déduites du traitement des données recueillies à trois énergies, sur les mêmes zones de ces deux fragments sont également présentées dans la **Figure V.C.7**. Leur vernis noir se caractérise bien par une très forte concentration en fer II (en bleu sur la figure), principalement présent sous forme d'hercynite, tandis que les régions rouges qui apparaissent surtout dans la pâte et qui sont liées à la présence d'hématite, se distinguent par du fer III (en rouge sur la figure).

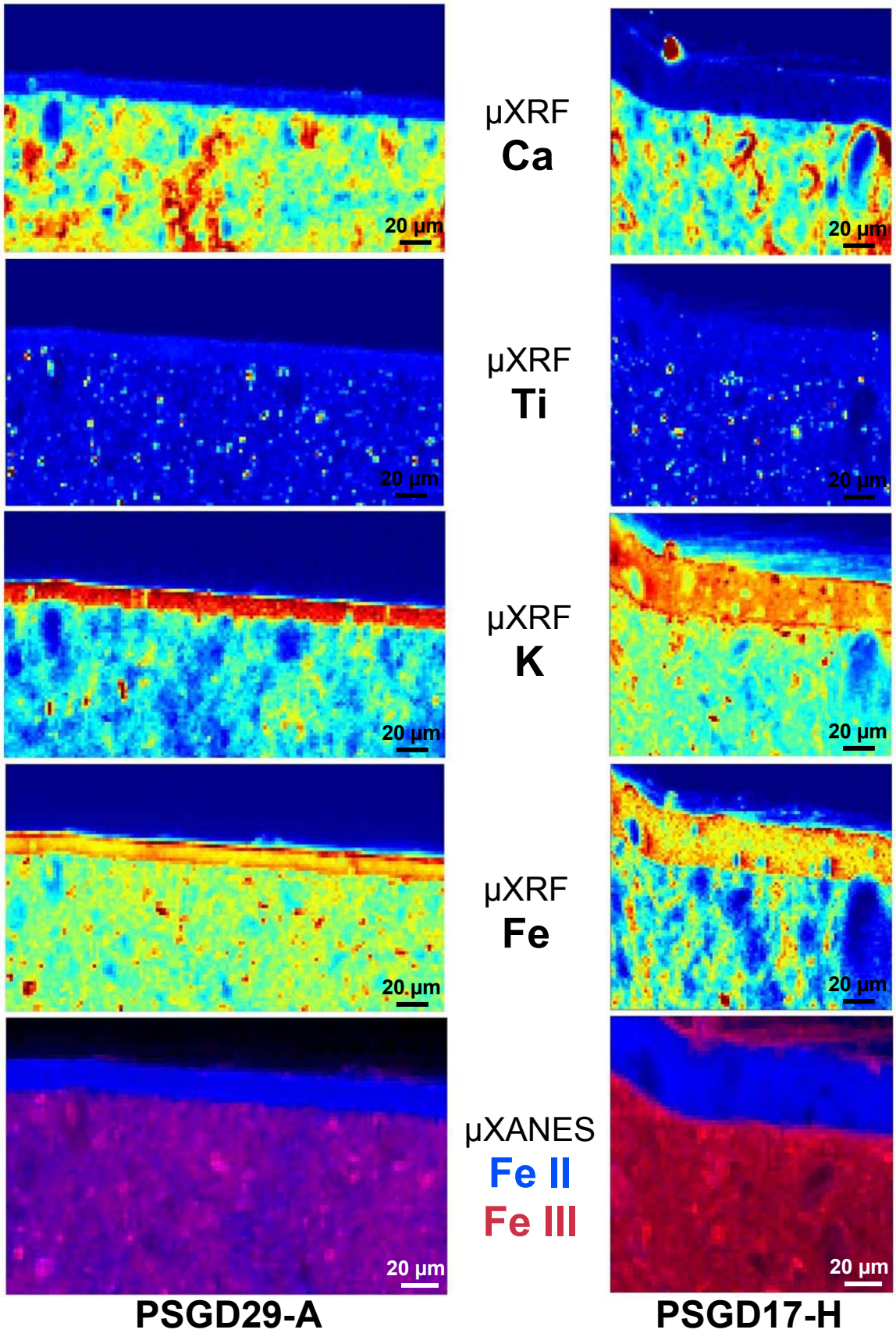


Figure V.C.7 : Cartographies µXRF (pas = 2x2µm^2) du calcium, du titane, du potassium et du fer, et cartographies de la répartition du fer II (en bleu) et du fer III (en rouge) réalisées à partir de trois spectres XANES enregistrés à différentes énergies pour chaque point (pas 2x2 µm^2), de la coupe de deux fragments de présigillée à engobe noir vitrifié de La Graufesenque (**PSGD29-A** et **PSGD17-A**).

La pâte grise du fragment **PSGD29-A** présente une très faible proportion de fer III, qui est cohérente avec une cuisson et un refroidissement en atmosphère majoritairement réductrice (mode B, **M. Picon, 2002**). Toutefois la présence de ces quelques zones riches en fer III, démontre bien que durant le refroidissement, l'atmosphère n'a pas toujours été totalement exempte d'oxygène (**Figure V.C.7**).

En revanche, les pâtes des deux autres tessons à vernis noirs vitrifiés **PSGD17-H** (**Figure V.C.7**) et **PSGD17-C** (**Figure V.C.8**) qui contiennent beaucoup plus de fer III, sont le résultat d'un refroidissement oxydant caractéristique du mode A. On peut également constater la présence de fer III à la surface de l'engobe de ces deux fragments qui montre bien la très faible pénétration de l'oxygène dans un engobe bien vitrifié, contrairement à la pâte, qui, dans les mêmes conditions, a été réoxydée dans son intégralité. La différence de concentration en fer III, observée entre les deux faces du fragment **PSGD17-C** (**Figure V.C.8**), dans la pâte mais surtout à la surface de l'engobe noir, est vraisemblablement due à l'hétérogénéité de l'atmosphère de cuisson dans un four à flamme directe, qui peuvent entraîner de fortes variations au sein d'une même poterie.

Pour tous les autres, la température de cuisson n'a pas permis de vitrifier complètement le vernis qui s'est, dans tous les cas, plus ou moins réoxydé durant le refroidissement sous air (en accord avec une cuisson en mode A) et se caractérise donc par une plus forte concentration de fer III (**Figure V.C.8**).

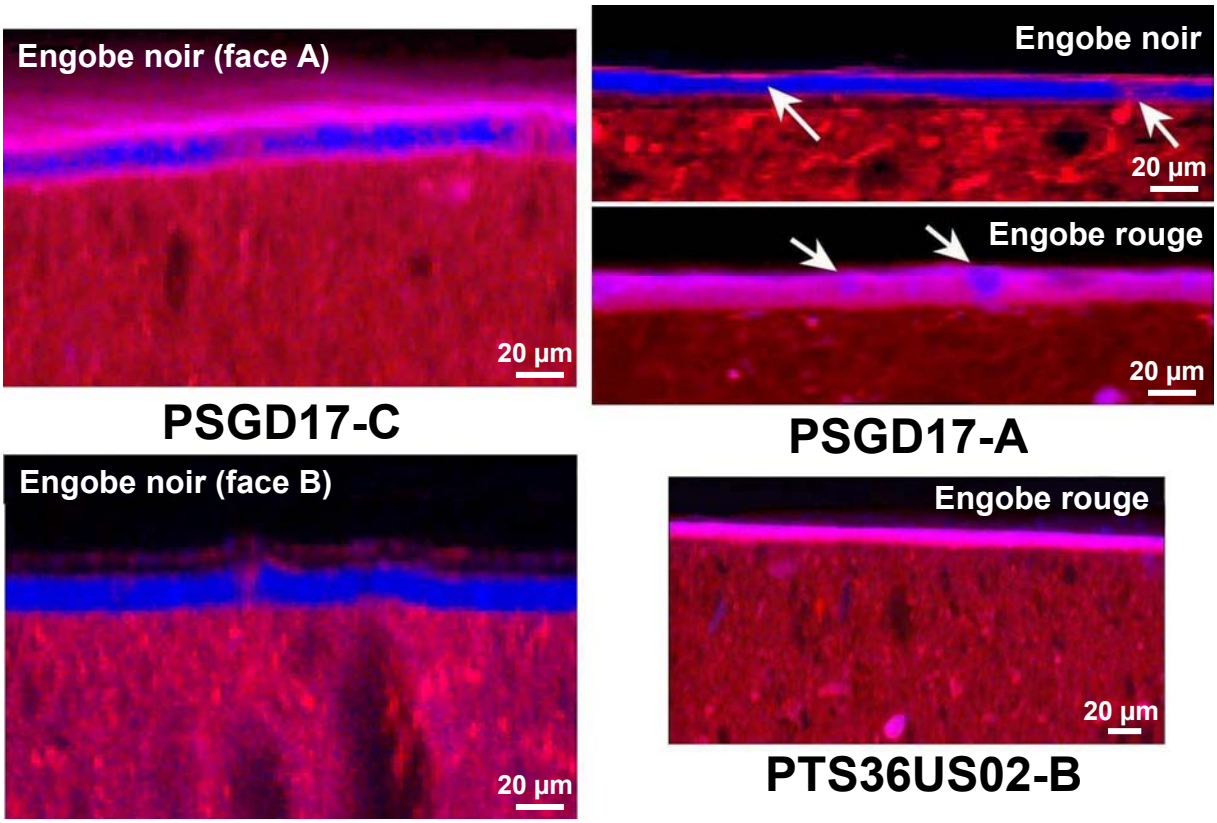


Figure V.C.8 : Cartographies de la répartition du fer II (en bleu) et du fer III (en rouge) réalisées à partir de trois spectres XANES enregistrés à différentes énergies pour chaque point (pas 2x2 μm^2), de la coupe d'un fragment d'une présigillée de Bram à engobe rouge non grésé et de deux fragments de présigillée de La Graufesenque : l'un à engobe noir vitrifié (**PSGD17-C**), et l'autre (**PSGD17-A**) possédant deux vernis, un rouge et un noir, tous deux non grésés.

Le fragment de présigillée de Bram, a été cuit dans les mêmes conditions (mode A), mais la température atteinte n'a pas été suffisamment importante pour vitrifier ne serait-ce que partiellement le vernis. Celui-ci a été fortement oxydé et contient beaucoup de fer III (**Figure V.C.8**). Toutefois, ce fragment se différencie des vraies sigillées que nous avons étudiées. En effet, la cuisson en mode C des sigillées ne permet pas la formation de fer II. Leur engobe très riche en fer III, apparaît donc en rouge sur la cartographie alors que pour ce fragment de Bram, la couleur rose pâle de l'engobe qui témoigne de la présence de fer II, est caractéristique de ce type de cuisson en atmosphère réductrice (cuisson à flammes directes).

Pour le vernis rouge du fragment **PSGD17-A**, on constate la présence d'une quantité plus importante de fer II, qui témoigne de la vitrification partielle de certaines zones (mises en évidence par MEB, **Figure V.C.4**) ayant empêché l'oxygène de pénétrer pour transformer le fer II en fer III. De la même façon le vernis noir de ce fragment n'a pas été totalement vitrifié et présente des zones poreuses riches en fer III (**Figure V.C.8**). Ce fragment témoigne bien d'une adéquation parfaite entre les préparations argileuses et la cuisson, précisément ajustée entre la température de vitrification d'un des engobe (noir) et la température de l'autre (rouge) et donc d'une bonne maitrise du procédé de fabrication et de la cuisson dans un four à flamme directe.

Cette étude a donné lieu à une publication dans « Journal of Analytical Atomic Spectrometry » (**Sciau Ph. *et al.*, 2011**).

V.D) Les Pré-Sigillées de Montans :

D'après Th. Martin, une première vague de potiers italiens seraient à l'origine de la mise en place, aux alentours des années -10, d'une production de sigillées précoces à engobe non grésé, au sein des ateliers de Montans (**Martin Th.**, **1996**). Cette céramique présente toutes les caractéristiques des présigillées définies tout au long de ce chapitre, à savoir qu'elle reproduit assez fidèlement le répertoire des formes anciennes des sigillées italiques arétines et qu'elle peut arborer des aspects très variables en fonction des aléas de la cuisson à flamme directe.

V.D.1) Présentation des échantillons étudiés:

Quatre fragments recouverts d'un engobe rouge non grésé et datés entre les années -15 et +15, nous ont été confiés par Th. Martin. Trois d'entre eux présentent une estampille : sur le fragment **PTSM-PAR-1**, on peut lire l'inscription *Para*, un deuxième est marqué *Acuti* (**PTSM-ACU-1**), et le troisième *Lepta* (**PTSM-LEP-1**). Le dernier tesson ne présentant aucune particularité permettant de le définir, a été nommé **PTSM-INC-1**.

V.D.2) Composition chimique de la pâte :

La pâte de ces quatre fragments a été analysée par spectrométrie de rayons X (MEB-EDXS). Pour chacun, 5 surfaces d'environ 2mm^2, ont été balayées pendant 120s chacune. Les variations mesurées entre ces différentes zones sont très faibles, ce qui témoigne d'une bonne homogénéité de la pâte au sein d'un même échantillon. Les valeurs moyennes sont présentées dans le **Tableau V.D.1**. Comme pour l'atelier de La Graufesenque, il semble que les potiers de Montans, ont utilisé la même terre argileuse pour confectionner la pâte des sigillées cuites en mode C, que celle déjà employée, une vingtaine d'années avant, pour la fabrication de ces imitations précoces de sigillées. La pâte des trois fragments estampillés présente en effet une

composition chimique très proche de celle des sigillées (**Tableau V.D.1**). Le quatrième en revanche (**PTSM-INC-1**), a été fabriqué à partir d'une argile non calcaire. Th. Martin avait en effet suggéré qu'une partie de la production, comme les poteries indigènes produites avant elle, ait été façonnée à partir d'une argile non calcaire.

Pâtes	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
Moyenne pâte Sigillées (N=7)	**0.37**	**3.32**	**17.41**	**54.31**	**0.22**	**2.59**	**13.98**	**0.87**	**0.07**	**6.85**
	0.16	1.26	0.33	1.36	0.15	0.20	2.15	0.05	0.01	0.39
PTSM-ACU-1	**0.17**	**2.40**	**17.64**	**53.69**	**1.96**	**3.03**	**13.96**	**0.93**	**0.07**	**6.15**
	0.11	0.11	0.37	0.92	0.89	0.16	0.54	0.11	0.11	0.22
PTSM-LEP-1	**0.30**	**2.18**	**18.97**	**55.61**	**1.93**	**2.77**	**10.81**	**0.82**	**0.00**	**6.62**
	0.17	0.10	0.23	0.76	0.33	0.06	0.32	0.05	0.00	0.12
PTSM-PAR-1	**0.28**	**2.18**	**19.73**	**55.15**	**2.88**	**2.93**	**9.07**	**0.90**	**0.00**	**6.88**
	0.16	0.09	0.12	0.39	0.15	0.12	0.09	0.08	0.00	0.08
PTSM-INC-1	**0.26**	**2.13**	**22.28**	**56.99**	**2.89**	**3.55**	**2.03**	**1.15**	**0.00**	**8.70**
	0.05	0.12	0.61	1.24	0.13	0.13	0.10	0.18	0.00	0.28

Tableau V.D.1 : Composition chimique de la pâte des quatre fragments de présigillée de Montans, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100). A titre comparatif, la composition chimique moyenne de la pâte des sigillées produites plus tard par ce même atelier, et déterminée par PIXE (émission X induite par des particules chargées), en utilisant des protons de 3MeV est également présentée.

V.D.3) Observation en coupe de l'ensemble pâte-engobe en microscopie optique et microscopie électronique à balayage :

L'observation de la coupe de ces quatre fragments par MEB (mode BES) met clairement en évidence l'utilisation d'un procédé similaire à celui d'abord employé par les potiers de Bram puis de La Graufesenque pour produire de la sigillée à engobe non grésé dans un four à flamme directe. Effectivement, l'engobe rouge des trois fragments estampillés se décompose en deux couches superposées : l'une très poreuse qui arbore encore une structure argileuse bien marquée, et une autre plus dense et vitrifiée (**Figure V.D.1**).

Pour les deux fragments **PTSM-PAR-1** et **PTSM-LEP-1**, cette différence de densité entre les deux couches est très importante et le contraste est bien marqué entre les deux. L'engobe inférieur relativement homogène et bien adhérent à la pâte, présente un bon état de vitrification contrairement au vernis supérieur (**Figure V.D.1**). Dans les zones non grésés, des grains de quartz (en gris) et d'hématite (en blanc) pouvant atteindre la dizaine de microns sont parfois visibles (**Figure V.D.1**).

Le schéma est inversé pour le fragment **PTSM-ACU-1**. En effet une légère couche riche en éléments lourds (oxyde de fer) et assez granuleuse est interposée dans ce cas entre la pâte et un autre vernis plus épais, plus homogène et plus dense, même s'il ne présente pas du tout le même aspect que la couche bien vitrifiée des deux autres fragments. Ces vernis n'adhèrent pas très bien à la pâte et se décollent très facilement (**Figure V.D.1**). La composition chimique de ces deux couches nous permettra par la suite de vérifier si dans ce cas, le procédé a bien été inversé. Le quatrième fragment se distingue encore des trois autres par son aspect. Il présente en effet un seul engobe, homogène et assez dense bien adhérent à la pâte non calcaire.

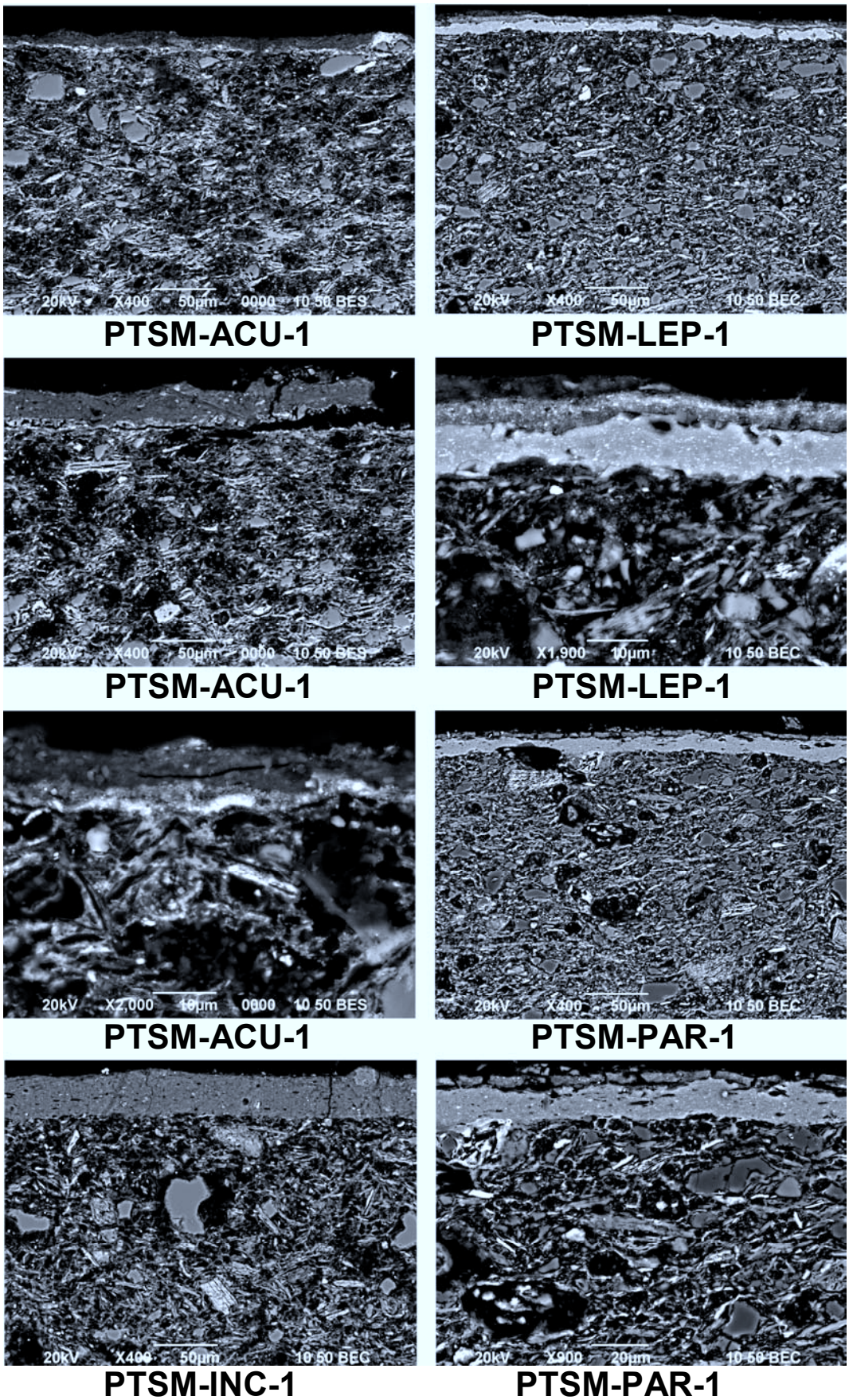


Figure V.D.1 : Coupes transverses polies de fragments de sigillées à engobe siliceuse non vitrifié rouge et noir riche en fer, provenant des ateliers de Montans, observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés.

V.D.4) Composition chimique de l'engobe :

La détermination de la composition chimique de ces différents vernis par MEB-EDXS, nous permet de confirmer l'emploi de deux types d'argiles pour les trois fragments estampillés : l'une plus siliceuse et plus fusible, de type illitique et une autre riche en aluminium proche des kaolinites (**Tableau V.D.2**).

Pour les deux fragments **PTSM-PAR-1** et **PTSM-LEP-1**, la couche inférieure, qui adhère bien à la pâte et semble vitrifiée, a une composition très proche des engobes de sigillées avec des teneurs en potassium et en fer relativement importantes et une quantité de magnésium aussi élevée que pour les italiques (> 3 % en MgO). La couche supérieure plus poreuse, contient effectivement deux fois plus d'aluminium et de fer que de silicium et très peu de potassium. Elle présente également de très fortes teneurs en magnésium (entre 7 et 11 % en MgO) jamais observées pour ce type de préparation riche en aluminium (**Tableau V.D.2**).

Pour le fragment **PTSM-ACU-1**, le schéma est bien inversé : une couche plus riche en aluminium et en fer, contenant peu de potassium et de magnésium, a été apposée à la pâte, puis recouverte d'une préparation argileuse plus siliceuse mais également pauvre en potassium, d'où son aspect différent des autres échantillons. Dans ce cas le vernis est peu adhérent à la pâte, et on limite seulement la vitrification de l'interface, mais pas de la surface. Ce procédé ne semble donc pas très cohérent.

Le quatrième fragment se distingue des trois autres par la présence d'un seul engobe de composition homogène plus siliceux que sa pâte, mais encore plus pauvre en potassium.

L'analyse de ce corpus aussi maigre soit-il, met en évidence une grande variabilité des procédés et des compositions. On retrouve l'emploi de techniques similaires à celles utilisées à Bram et à La Graufesenque, avec la présence de deux engobes, l'un siliceux et adhérant à la pâte et l'autre moins fusible et plus riche en fer apposé à la surface. Mais ces potiers ont apparemment testé d'autres types d'argiles et différentes techniques pour produire des engobes rouges dans un four à flamme directe. Là encore on retrouve cette même volonté d'adapter les procédés et la composition des préparations argileuses, à un mode de cuisson traditionnel, moins coûteux et plus adaptée à ce type d'ateliers à diffusion locale.

Engobes		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
PTSM-ACU-1	Engobe Supérieur	**0.18**	**1.05**	**27.24**	**57.88**	**1.68**	**2.44**	**1.77**	**0.88**	**0.00**	**6.89**
		0.13	0.17	0.95	1.15	0.14	0.16	0.30	0.20	0.00	0.57
	Engobe Inférieur	**0.29**	**1.42**	**36.57**	**30.80**	**0.95**	**2.72**	**2.64**	**1.80**	**0.08**	**22.71**
		0.02	0.16	0.97	3.72	0.55	0.65	0.65	0.27	0.12	2.32
PTSM-LEP-1	Engobe Supérieur	**0.45**	**11.23**	**36.07**	**16.79**	**0.82**	**1.27**	**2.13**	**1.85**	**0.23**	**29.16**
		0.23	0.58	1.08	2.84	0.15	0.16	0.53	0.27	0.15	2.00
	Engobe Inférieur	**0.62**	**3.57**	**24.74**	**47.63**	**0.04**	**11.67**	**1.27**	**0.64**	**0.03**	**9.79**
		0.16	0.11	0.16	0.50	0.09	0.19	0.08	0.06	0.07	0.26
PTSM-PAR-1	Engobe Supérieur	**0.00**	**7.39**	**38.50**	**28.38**	**0.51**	**0.81**	**0.59**	**1.83**	**0.10**	**21.90**
		0.00	0.13	0.00	0.74	0.06	0.13	0.01	0.25	0.10	0.95
	Engobe Inférieur	**0.31**	**3.42**	**25.83**	**49.86**	**0.00**	**8.38**	**1.22**	**0.91**	**0.00**	**10.09**
		0.03	0.16	0.28	0.27	0.00	0.03	0.05	0.17	0.00	0.01
PTSM-INC-1		**0.23**	**1.10**	**19.62**	**65.25**	**0.96**	**2.39**	**1.01**	**0.60**	**0.16**	**8.77**
		0.13	0.06	0.95	1.78	0.15	0.18	0.10	0.07	0.16	0.36

Tableau V.D.2 : Composition chimique de l'engobe des quatre fragments de présigillée de Montans, déterminée par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), et donnée en masse d'oxyde (10 éléments principaux normalisés à 100).

V.E) Conclusion :

Ce type de vaisselle de table fabriqué antérieurement à la sigillée sud-gauloise dans les zones de romanisation précoce (Bram, Narbonne) ainsi que sur les sites des futurs ateliers de sigillées (La Graufesenque, Montans), a longtemps été défini sous différents termes justifiés par les nombreuses réalités que peuvent arborer ces différentes productions.

Comme M. Picon l'a déjà exposé, il s'agit d'une poterie engobée qui s'inscrit pleinement dans la tradition des céramiques à pâte calcaire de type Campanienne B et qui reproduit plus ou moins fidèlement des formes du répertoire ancien des sigillées italiques, sans toutefois adopter leur mode de cuisson. Ces productions étaient cuites dans un four traditionnel à flammes directes. Leurs engobes peuvent effectivement arborer des couleurs très diverses, s'étalant du rouge au noir en passant par le brun, et de fortes variabilités au niveau de la brillance, de la densité mais également de leur adhérence avec la pâte. La caractéristique principale des vernis rouges est l'absence quasi générale de grésage qui les différencie singulièrement des productions de sigillées cuites en atmosphère oxydante (mode C).

Les analyses µXANES réalisées sur quelques fragments en coupe, nous ont effectivement permis de mettre en évidence les variations importantes que peut arborer l'atmosphère de cuisson dans un four à flamme directe et qui se traduit indéniablement par des différences dans la couleur du vernis. Bien que certaines variations au niveau de la couleur soient certainement imputables aux aléas de la cuisson à flamme directe, les résultats obtenus sur les présigillées de Bram et de La Graufesenque montrent très clairement que les potiers de ces ateliers ont volontairement choisi de fabriquer des pièces à engobe noir aussi bien que d'autres à engobe rouge, transitoires entre la campanienne B et la sigillée. L'étude de ces productions met bien évidence une adaptation des procédés de fabrication à ces fours traditionnels à flamme directe et une modification volontaire des préparations argileuses en fonction du type de vernis désiré : rouge ou noir.

Les ateliers de Bram ont, surtout à leur début, fabriqué des présigillées à vernis noir grésé ou non, cuites en mode A ou B, mais on constate très vite une volonté d'obtenir principalement des engobes rouges. Pour Montans et la Graufesenque, la présence d'une quelconque évolution est difficile à mettre en évidence sur une aussi courte période d'activité, cependant, on constate également, dans tous les cas, la mise en place systématique de différentes modifications dans la composition du vernis et dans la sélection des argiles, visant à retarder la vitrification de l'engobe et à permettre ainsi sa réoxydation durant le refroidissement sous air (seule façon d'obtenir systématiquement un vernis rouge homogène dans un four à flammes nues).

Dès la fin de la première phase de production, soit dès le début de fabrication des présigillées à engobe rouge, les potiers de Bram ont en effet essayé d'adapter la composition de l'engobe au mode de cuisson traditionnel utilisé. Pour cela, une argile de type kaolinitique riche en aluminium et en fer, moins fusible, était mélangée à la préparation illitique et permettait d'obtenir des engobes rouges à des températures de cuisson aussi élevées que celles nécessaires généralement à l'obtention de vernis noir grésé. Si le contrôle de la cuisson est ainsi facilité, ce procédé ne semble pas pour autant améliorer la qualité du vernis et l'aspect de la céramique en général. Les différentes investigations menées sur les présigillées de Bram et sur quelques fragments de padane C de la vallée du Pô, démontrent également l'adjonction d'hématite broyée dans la préparation des revêtements, qui se traduit par des teneurs en oxyde de fer deux fois plus importantes que dans les engobes des sigillées. Qu'il s'agisse d'hématite naturelle comme dans ce cas présent, ou d'hématite obtenue par chauffage de goethite, l'idée d'utiliser des oxydes de fer pour renforcer la coloration rouge d'un enduit, n'est pas en soi très

originale et ce procédé était en effet déjà connu depuis longtemps de diverses populations, du néolithique à l'antiquité.

Si l'on constate bien une plus grande variabilité dans la composition des engobes des présigillées de La Graufesenque analysés, elle n'est que le résultat d'une recherche dans le but de produire plus facilement et de façon homogène un engobe rouge dans un four traditionnel, et non d'une période d'adaptation en vue de fabriquer de la vraie sigillée, comme cela a pu être suggéré pour ces ateliers. De plus, malgré les plus fortes dispersions chimiques observées pour cette production, cette étude montre clairement que les potiers de Bram et de La Graufesenque utilisaient volontairement deux types d'argile, l'une de type illitique proche des couvertes de sigillées et de campanienne B, plus adaptée à l'obtention de vernis noirs brillant, et une autre plus riche en aluminium et moins fusible favorisant la production d'un engobe rouge en cuisson réductrice. Ces deux types de préparation ont parfois été conjointement employés et disposés en couches superposées (La Graufesenque et Montans), mais également intimement mélangés, comme à Bram, ou dans les ateliers de la vallée du Pô, pour la padane C. Une parfaite maîtrise du procédé de fabrication et de ce type de cuisson (mode A), est attestée par la présence de quelques belles pièces à engobe rouge partiellement grésé pour Bram ou d'une autre provenant de la Graufesenque, recouverte à la fois d'un beau vernis noir et d'un autre d'une belle couleur rouge homogène, signe d'une cuisson admirablement contrôlée, liée à un choix adéquat d'argiles.

Comme le précise M. Picon à juste titre, les ateliers de Bram, en conservant un mode de cuisson traditionnel (mode A et B), s'inscrivent dans un groupe de fabriques produisant à coût réduit (Picon, 2002). Il ressort effectivement de cette étude, que la cuisson dans un four à flamme directe est une caractéristique constante des présigillées durant toute la phase de production. Ces ateliers ont par contre, tout au long de leur activité, cherché à modifier et adapter la composition du vernis à ce mode de cuisson imposé, dans le but d'obtenir un produit proche de la sigillée, mais à moindre frais. La reproduction de formes attribuées au répertoire ancien des sigillées italiques, est également une constante de ce type de production, tout comme la détermination des potiers à produire un engobe rouge dans un four traditionnel.

En conclusion, bien que par ces deux aspects fondamentaux (forme et couleur), l'on puisse effectivement considérer la présigillée comme une «imitation» de sigillées, en terme de procédé il s'agit bien d'un type de céramique différent, cuit dans un four traditionnel, et qui implique l'adaptation, la conservation puis la diffusion de nouveaux procédés, qui lui sont propres. La production d'engobes rouges dans ce type de four n'était pas sans difficulté et devait nécessiter la présence d'artisans habitués à ces techniques et expérimentés dans ces modes de cuisson, et non dans la cuisson oxydante en mode C des sigillées, très différente. Les ateliers de Bram qui n'évolueront pas en ateliers de vraie sigillée rouge et grésée, cuite en mode C, ont d'ailleurs produit de la présigillée durant plusieurs décennies et l'ont diffusée sur une large région, de l'Atlantique à la Méditerranée. Il semble donc peu probable qu'à La Graufesenque ou à Montans, des potiers expérimentés dans la technique de la présigillée se soient subitement mis à produire dans les années +20, une sigillée cuite en atmosphère oxydante d'une excellente qualité, sans l'intervention d'artisans spécialisés dans la production de sigillées cuites en mode C. Il apparaît au contraire que, techniquement, les potiers de La Graufesenque et de Montans ont plutôt cherché à la fin du premier siècle avant notre ère, à imiter les productions de présigillées des ateliers de Bram ou padans déjà en activité depuis quelques années. La mise en place de ces productions pourrait répondre à un besoin local, dans des régions où les premières productions arétines sont peu diffusées et à une époque où les importations de campanienne ont cessé.

VI. Mesure de la composition chimique des surfaces décoratives ; Comparaison entre différentes méthodes d'analyse destructives et non destructives

VI.A) Introduction :

VI.A.1) Les techniques destructives : avantages et inconvénients:

Tout au long de cette étude, deux techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer la composition chimique des engobes. La microsonde électronique qui permet de sonder un volume de matière de seulement quelques microns cube, est cependant très sensible à la porosité du matériau. Elle convient donc parfaitement à l'étude des vernis des sigillées, homogènes à cette échelle et surtout bien vitrifiés. Comme nous l'avons vu, elle est en revanche beaucoup moins adaptée à l'étude des engobes non grésés des présigillées, trop poreux et dont l'hétérogénéité est bien supérieure à l'échelle de la sonde. Bien que moins précise par son principe même de fonctionnement, la spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplée à un microscope électronique à balayage (MEB-EDXS), convient beaucoup mieux à ce type de matériau. Il est en effet possible par cette technique d'analyser rapidement de plus grandes surfaces (jusqu'à quelques mm^2) mieux adaptées à l'hétérogénéité de ce type de vernis. Le fait d'effectuer les analyses sur la coupe du fragment, permet de s'affranchir des problèmes de contaminations ou d'altérations de surface mais également de pouvoir isoler le signal de l'engobe de celui de la pâte.

Ces deux techniques présentent cependant l'inconvénient de nécessiter une préparation particulière (coupés, enrobés et polis) et donc la destruction d'une partie de l'objet étudié. Si cela ne présente pas de problème majeur pour des fragments de sigillées retrouvés en grande quantité, il n'en est pas de même pour certaines pièces de musée engobées, comme par exemple les vases attiques, suffisamment rares pour interdire tous prélèvements. Pourtant, comme nous avons pu le démontrer tout au long de cette étude, la détermination de la composition chimique moyenne de l'engobe est souvent un préalable nécessaire à l'identification des centres de production et à l'étude des procédés de fabrication : il y a donc un besoin réel de développer des techniques non destructives pour l'étude de ces matériaux.

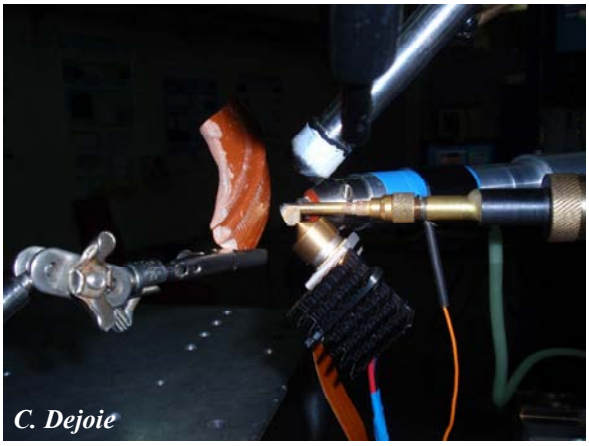
VI.A.2) PIXE (particle induced X-ray emission) : vers une analyse précise et non destructive des engobes :

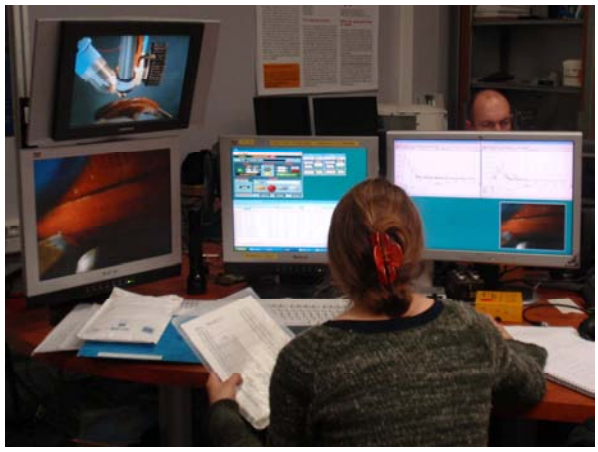
Différentes méthodes, basées sur des phénomènes physiques variés, nous permettent aujourd'hui d'obtenir des informations chimiques sur ce type de matériau sans forcément impliquer sa destruction, malheureusement toutes présentent des inconvénients. La fluorescence X, par exemple, est une technique d'analyse élémentaire portative et « sans contact », qui permet l'étude *in situ* d'objets de grandes dimensions. Cependant la quantification des éléments dont le numéro atomique est inférieur à celui du calcium, doit être réalisée sous vide et sous hélium, et se veut donc, dans ce cas, destructive. De plus, à cause de la profondeur de pénétration élevée des rayons X, cette technique n'est pas bien adaptée à l'étude de surfaces aussi minces que le sont généralement les engobes (de l'ordre de 20 µm). Un nombre croissant de recherches se sont développées récemment sur la spectroscopie LIPS or LIBS (Laser induced plasma / breakdown spectroscopy) (**López A.J. *et al.*, 2005** et **López A.J. *et al.*, 2006**). Cette méthode n'exige pas de préparation particulière de l'échantillon, mais elle ne peut être considérée que comme une technique semi-destructive. En effet, bien que la

profondeur du cratère formé par l'ablation soit seulement de quelques microns, son diamètre peut en revanche atteindre quelques centaines de micromètres et est donc, tout à fait visible à l'œil nu. De plus, même en utilisant des références, une analyse quantitative précise est difficile à obtenir par cette méthode et le signal émis par un même élément dépend fortement de la matrice dans laquelle il est incorporé (**Eppler A.S.** ***et al.***, **1996** et **Cremers D.A.** ***et al.***, **1996**). Cet effet matriciel va donc nécessiter au préalable de mettre en place tout un protocole de calibration, pour chaque type d'engobe (**Borgia I.** ***et al.***, **2000**), mais également d'avoir déjà une connaissance exacte de sa composition et de sa structure pour pouvoir construire les courbes de calibrage appropriées, indispensables à la mesure. A en croire une étude récente, étant constituée de cristaux enrobés dans un verre, la matrice céramique ne serait, de plus, pas appropriée à ce type de mesures à cause de son hétérogénéité (**Kompitsas M.** ***et al.***, **2000**).

De toutes les techniques d'analyse élémentaire non destructive, le PIXE (particle induced X-ray emission) présente toutes les qualités requises pour l'étude de ce type de matériau : en permettant une mesure rapide, précise et simultanée d'un grand nombre d'éléments sans jamais provoquer aucun dommage à l'échantillon, cette méthode semble être une alternative intéressante. Généralement utilisée pour l'analyse quantitative de différents types de matériaux du patrimoine, elle s'est avérée particulièrement efficace dans le cas des pâtes des sigillées avec des résultats tout à fait comparables à ceux obtenus par fluorescence X dans les laboratoires de Lyon (**M. Picon**). La précision de cette technique nous a d'ailleurs permis de différencier des lots de sigillées provenant d'ateliers différents, qui présentaient pourtant des caractéristiques chimiques très proches.

Jusqu'à présent cette technique était rarement utilisée pour analyser les fines couches décoratives des céramiques antiques, principalement à cause des difficultés pour limiter la pénétration du faisceau à ces quelques dizaines de microns de vernis.





Afin d'évaluer le potentiel de cette technique non destructive sur les engobes, et de pouvoir contrôler parallèlement l'efficacité de la microsonde, une étude comparative a été réalisée sur un ensemble de vernis de sigillées ainsi que sur certaines pastilles d'argiles étudiées au chapitre **II** et analysées par ICP-AES/ICP-MS.

VI.B) Composition chimique des argiles : comparaison entre différentes techniques d'analyses :

Dans un premier temps, afin d'évaluer l'efficacité du PIXE et de la microsonde sur ce type de matériau, certains des prélèvements argileux étudiés au chapitre **II** et cuits à différentes températures ont été analysés par ces deux techniques et les résultats obtenus ont

été comparés aux valeurs déterminées par ICP-AES et ICP-MS. Des températures de cuisson différentes ont été utilisées afin d'évaluer parallèlement l'influence sur la mesure de la microstructure et de la porosité.

L'analyse par ICP-AES et ICP-MS est une méthode totalement destructive (cf. § **I.D.2.b**), tandis que la microsonde exige une préparation particulière des échantillons. Il n'est donc évidemment pas possible de réaliser toutes les mesures exactement sur le même volume de matière. Cependant pour chaque argile, les différentes pastilles ont été fabriquées dans les mêmes conditions, à partir d'une préparation préalablement mélangée afin d'en garantir l'homogénéité.

VI.B.1) Analyse chimiques par ICP-AES et ICP-MS :

De toutes les techniques d'analyses globales dont nous disposons actuellement, la spectrométrie d'émission atomique et la spectrométrie de masse, couplées à un plasma inductif (ICP-AES et ICP-MS), font sans conteste partie des méthodes les plus fiables et les plus précises. L'association des deux permet de doser qualitativement et quantitativement presque tous les éléments de la classification périodique et cela dans diverses matrices. L'ICP-MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments traces et « ultra-traces » (éléments dont la teneur est inférieure à 10^{-6}g/g) ainsi que pour la détermination des rapports isotopiques dans les roches. L'exactitude et la reproductibilité des analyses ont été vérifiées par des mesures répétées de référents géologiques internationaux publiées par certains auteurs (**Carignan J. et l'équipe du SARM de Nancy**, **2001**). Pour la plupart des échantillons, les écarts types relatifs s'étalent de 0.5 à 3 % pour les éléments majeurs, 2 à 10 % pour des éléments mineurs et environ de 5 % pour les éléments-traces. Cette technique d'analyses globales présente de nombreux avantages, cependant c'est une méthode totalement destructive et qui nécessite de surcroît une quantité relativement importante de matière (1g environ), ce qui nous est totalement impossible dans le cas des engobes antiques.

Ces analyses ont été réalisées au "Service d'Analyses des Roches et des Minéraux" (SARM, CRPG-CNRS). Cinquante-trois éléments ont été mesurés par échantillon : les dix éléments principaux, majeurs (≥2%) et mineurs (entre 0.1 et 2%), Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na, K, Ca, Ti et P par ICP-AES et les autres (éléments-traces) par ICP-MS. Il paraissait intéressant d'évaluer l'influence de la microstructure de l'argile sur les mesures réalisées par cette méthode, donc pour les cinq prélèvements **ESP-4**, **ESP-5**, **ESP-7**, **Va-6** et **Va-7**, trois pastilles de 1g ont été cuite à 150°C, 500°C et 1050°C dans les conditions précédemment définies, puis analysées (**Tableau VI.B.1**). Pour chaque pastille, la perte au feu (Loss On Ignition) a également été déterminée : cette valeur correspond à la perte de masse résultant de la calcination d'une aliquote de l'échantillon à 1000°C, pendant douze heures. Cette perte au feu (LOI) incorpore plusieurs termes dont les éléments volatils comme l'hydrogène, l'oxygène et le carbone qui ne sont généralement pas quantifiables par les méthodes classiques d'analyses, mais présents dans l'eau de constitution et dans les matériaux organiques comme les carbonates. Pour les pastilles cuites à 150°C, la perte au feu mesurée est relativement importante (de 9 à 17 % selon l'argile), suggérant la présence de carbonates pourtant non détectés en diffraction, ou d'autres matériaux organiques ou volatils en plus de l'eau de constitution (qui fait partie de l'arrangement moléculaire). À 500°C cette valeur est plus faible (de 4 à 9 % selon l'argile) : seule une partie de l'eau de constitution a disparue. Toutes ces argiles ont perdu environ 5% de leur masse totale entre 150 et 500°C, sauf le prélèvement **Va-7** qui a perdu presque 9% de sa masse totale, sans que cela puisse être expliqué par l'analyse minérale. Pour les pastilles cuites à 1050°C, la perte au feu qui théoriquement devrait être

nulle, est inférieure ou égale à 1 % de la matière analysée et correspond sans doute à une réhumidification de l'échantillon après cuisson, au contact de l'air. Toutes ces argiles ont perdu environ de 4 à 8% de leur masse totale entre 500 et 1050°C.

Hormis ces différences au niveau de la perte au feu, après normalisation des résultats, nous n'observons pas de variations notoires de composition entre les pastilles d'un même prélèvement cuites à différentes températures, donc la densité et la microstructure du matériau ne semble pas influencer la mesure (**Tableau VI.B.1**). L'écart type relatif mesuré entre les trois pastilles de chaque argile, pour chaque élément, est en accord avec les gammes d'écarts types relatifs mesurés par le laboratoire d'analyses sur des référents géologiques : pour les éléments majeurs, les écarts types sont dans la gamme 0.04 - 2.44 %. Pour les éléments mineurs, c'est variable : Pour une quantité d'oxyde de titane comprise entre 0.5 et 1 %, l'écart type relatif s'étend de 0.27 à 1.48 %. Pour une quantité d'oxyde de manganèse comprise entre 0.02 et 0.4 %, cet écart type relatif s'étale de 0.13 à 4.80 %. Cependant quand les teneurs en oxydes de sodium et de phosphate sont inférieures à 0.1 %, cet écart type peut parfois atteindre 20 %. Mais ces éléments sont considérés, dans ce cas, comme présents à l'état de traces. Pour les éléments traces analysés plus précisément par ICP-MS, les écarts types relatifs sont toujours inférieurs ou égaux à 5 %.

ICP-AES	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	Total	LOI	Traces
ESP-4-150	0.14	1.68	26.92	53.28	0.09	7.02	0.54	0.67	0.02	9.64	100	**9.49**	0.57
ESP-4-500	0.18	1.65	26.72	53.49	0.09	7.03	0.52	0.67	0.02	9.63	100	**5.27**	0.67
ESP-4-1050	0.19	1.65	26.71	53.37	0.10	7.02	0.53	0.68	0.02	9.73	100	**0.98**	0.39
Moyenne	**0.17**	**1.66**	**26.78**	**53.38**	**0.10**	**7.02**	**0.53**	**0.67**	**0.02**	**9.67**	**100**		**0.54**
Ecart-type	**0.02**	**0.01**	**0.10**	**0.09**	**0.00**	**0.00**	**0.01**	**0.00**	**0.00**	**0.04**			**0.11**
Ecart-type relatif	**11.71**	**0.83**	**0.36**	**0.16**	**4.35**	**0.04**	**1.48**	**0.36**	**4.80**	**0.46**			**21.20**
ESP-5-150	0.08	2.79	21.34	58.32	0.14	5.74	3.02	0.89	0.02	7.65	100	**11.31**	0.66
ESP-5-500	0.08	2.84	21.54	58.01	0.15	5.76	2.92	0.90	0.02	7.78	100	**6.76**	0.86
ESP-5-1050	0.05	2.77	21.24	58.61	0.22	5.78	2.88	0.87	0.02	7.56	100	**1.04**	1.00
Moyenne	**0.07**	**2.80**	**21.37**	**58.31**	**0.17**	**5.76**	**2.94**	**0.88**	**0.02**	**7.67**	**100**		**0.84**
Ecart-type	**0.01**	**0.03**	**0.13**	**0.25**	**0.03**	**0.02**	**0.06**	**0.01**	**0.00**	**0.09**			**0.14**
Ecart-type relatif	**17.29**	**1.08**	**0.59**	**0.42**	**20.31**	**0.28**	**1.93**	**1.48**	**1.55**	**1.20**			**16.95**
ESP-7-150	0.25	3.75	22.41	50.79	0.13	5.49	4.81	0.73	0.07	11.56	100	**12.28**	0.87
ESP-7-500	0.24	3.75	22.44	50.69	0.12	5.49	4.72	0.74	0.07	11.74	100	**8.27**	0.14
ESP-7-1050	0.28	3.80	22.56	50.39	0.13	5.51	4.54	0.74	0.07	11.97	100	**0.68**	0.37
Moyenne	**0.26**	**3.77**	**22.47**	**50.63**	**0.13**	**5.50**	**4.69**	**0.73**	**0.07**	**11.76**	**100**		**0.46**
Ecart-type	**0.02**	**0.03**	**0.06**	**0.17**	**0.00**	**0.01**	**0.11**	**0.00**	**0.00**	**0.17**			**0.30**
Ecart-type relatif	**7.22**	**0.69**	**0.29**	**0.33**	**2.22**	**0.19**	**2.44**	**0.27**	**0.86**	**1.43**			**65.81**
Va-6-150	1.51	2.51	23.85	56.33	0.20	4.81	0.84	0.74	0.37	8.84	100	**10.99**	0.34
Va-6-500	1.52	2.51	23.84	56.32	0.20	4.74	0.84	0.74	0.36	8.91	100	**4.42**	0.78
Va-6-1050	1.49	2.54	23.93	55.97	0.20	4.75	0.87	0.75	0.37	9.12	100	**0.77**	1.10
Moyenne	**1.51**	**2.52**	**23.87**	**56.21**	**0.20**	**4.77**	**0.85**	**0.75**	**0.36**	**8.96**	**100**		**0.74**
Ecart-type	**0.01**	**0.01**	**0.04**	**0.17**	**0.00**	**0.03**	**0.02**	**0.00**	**0.00**	**0.12**			**0.31**
Ecart-type relatif	0.91	0.59	0.15	0.30	0.57	0.65	1.98	0.62	0.58	1.34			**42.25**
Va-7-150	0.24	3.30	23.90	56.37	0.13	3.50	1.89	0.94	0.19	9.54	100	**16.57**	0.39
Va-7-500	0.25	3.30	23.88	56.40	0.13	3.51	1.89	0.94	0.19	9.52	100	**7.46**	0.44
Va-7-1050	0.25	3.36	24.30	55.63	0.12	3.52	1.89	0.94	0.19	9.80	100	**0.52**	0.36
Moyenne	**0.25**	**3.32**	**24.02**	**56.13**	**0.13**	**3.51**	**1.89**	**0.94**	**0.19**	**9.62**	**100**		**0.40**
Ecart-type	**0.00**	**0.03**	**0.19**	**0.36**	**0.00**	**0.01**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**0.13**			**0.04**
Ecart-type relatif	**1.02**	**0.90**	**0.80**	**0.64**	**1.42**	**0.15**	**0.10**	**0.27**	**0.13**	**1.34**			**8.94**

Tableau VI.B.1 : Composition chimique des prélèvements d'argiles cuits à différentes températures mesurées par ICP-AES (10 éléments principaux) et ICP-MS (Traces), et Perte au feu (LOI).

VI.B.2) Analyse chimiques par microsonde électronique, comparaison avec l'analyse par ICP-AES et ICP-MS :

Même si la précision de la microsonde a été évaluée sur de nombreux matériaux et que sa qualité d'analyse a été largement démontrée, il nous a semblé intéressant de vérifier la précision de sa mesure par rapport à l'analyse chimique, en particulier sur ces échantillons qui, comme certains vernis, peuvent présenter une hétérogénéité plus ou moins importante à l'échelle de la sonde (quelques μm^3). En effet, comme nous l'avons vu au chapitre **II** (**cf. § II.D.2**), malgré une sélection de la fraction fine inférieure à 2 µm, ces argiles présentent des écarts types plus importants que la plupart des engobes antiques étudiés. Pour certains éléments en particulier, ces écarts types peuvent être relativement importants et témoignent d'une certaine hétérogénéité de l'argile à l'échelle de la sonde, qui analyse un volume de quelques microns cube. Les variations les plus importantes concernent essentiellement le silicium et le fer et sont liées à la présence de grains de quartz et d'hématite du même ordre de grandeur que la taille de la sonde (**Tableau VI.B.2**).

Microsonde	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	CuO	BaO
ESP-7	**0.16**	**3.50**	**22.47**	**52.05**	**0.08**	**6.70**	**2.17**	**0.66**	**0.07**	**12.01**	**0.03**	**0.11**
	0.08	1.16	3.72	6.49	0.04	0.87	1.71	0.56	0.04	4.03	0.04	0.10
ESP-4	**0.11**	**1.54**	**27.54**	**51.71**	**0.10**	**7.28**	**0.52**	**0.52**	**0.02**	**10.54**	**0.02**	**0.10**
	0.03	0.23	2.05	2.72	0.20	0.41	0.05	0.17	0.03	3.43	0.04	0.09
ESP-5	**0.08**	**2.35**	**23.95**	**55.03**	**0.14**	**6.72**	**2.31**	**0.82**	**0.03**	**8.48**	**0.02**	**0.08**
	0.05	0.80	1.78	2.85	0.05	0.87	2.15	0.67	0.03	2.64	0.03	0.08
VA-6	**1.07**	**2.53**	**25.13**	**54.33**	**0.16**	**5.42**	**1.06**	**0.70**	**0.41**	**9.01**	**0.02**	**0.15**
	0.14	0.53	2.77	4.48	0.10	0.45	0.69	1.40	0.09	2.77	0.03	0.12
VA-7	**0.17**	**3.49**	**25.12**	**54.93**	**0.12**	**4.12**	**1.34**	**0.72**	**0.15**	**9.72**	**0.02**	**0.11**
	0.04	0.50	1.49	2.78	0.09	0.21	0.53	0.54	0.05	1.20	0.03	0.12

Tableau VI.B.2 : Composition chimique moyenne et écarts types (calculés à partir d'une cinquantaine de points de mesure) de la fraction fine des prélèvements d'argiles cuits à 1050°C, mesurées par microsonde (12 éléments principaux normalisés à 100).

Cependant, que nous réalisions seulement quarante ou bien une centaine de points de mesure sur chaque échantillon, la valeur moyenne ne varie pratiquement pas (**Tableau VI.B.3**).

Microsonde	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	CuO	BaO
VA-6 (40)	**1.07**	**2.52**	**25.01**	**54.60**	**0.16**	**5.49**	**1.04**	**0.64**	**0.43**	**8.86**	**0.03**	**0.15**
	0.09	0.55	2.82	4.33	0.10	0.26	0.32	0.63	0.08	1.92	0.03	0.11
VA-6 (152)	**1.07**	**2.53**	**25.13**	**54.33**	**0.16**	**5.42**	**1.06**	**0.70**	**0.41**	**9.01**	**0.02**	**0.15**
	0.14	0.53	2.77	4.48	0.10	0.45	0.69	1.40	0.09	2.77	0.03	0.12
VA-7 (40)	**0.17**	**3.49**	**25.12**	**54.92**	**0.12**	**4.12**	**1.34**	**0.72**	**0.15**	**9.73**	**0.02**	**0.11**
	0.04	0.50	1.52	2.65	0.09	0.20	0.54	0.54	0.05	1.21	0.03	0.11
VA-7 (100)	**0.17**	**3.49**	**25.12**	**54.93**	**0.12**	**4.12**	**1.34**	**0.72**	**0.15**	**9.72**	**0.02**	**0.11**
	0.04	0.50	1.49	2.78	0.09	0.21	0.53	0.54	0.05	1.20	0.03	0.12

Tableau VI.B.3 : Comparaison entre les moyennes de la composition chimique de la fraction fine des prélèvements **Va-6** et **Va-7** cuits à 1050°C mesurée par microsonde (12 éléments principaux normalisés à 100), calculées à partir de quarante ou d'une centaine de points de mesure.

La microsonde étant sensible à la porosité, nous avons voulu, dans un premier temps, vérifier l'efficacité de cette méthode en fonction du degré de vitrification et de la densité du matériau. Ainsi, pour les trois argiles **ESP-4**, **ESP-7** et **Va-7**, des pastilles ont été réalisées et

cuites à différentes températures (500°C, 750°C, 850°C, 950°C et 1050°C). En effet, moins la cuisson est importante, plus le matériau est poreux, plus la somme des éléments mesurés, s'éloigne de la valeur 100 en pourcentage et donc plus la précision sur la mesure est faible. Les résultats obtenus après normalisation sont présentés dans le **Tableau VI.B.4**, ainsi que la somme des éléments mesurés avant normalisation, caractéristique de la densité du matériau. Étant donné leur nature différente, tous ces prélèvements ne se vitrifient pas à la même température, mais même bien grésés, ils ne présentent pas la densité d'un verre et la somme n'est jamais complètement égale à 100.

Même si la précision sur la mesure est plus faible pour des argiles cuites à plus basse température, après normalisation, les valeurs obtenues à 500, 750, 850 et 950°C sont très proches de celles obtenues à 1050°C, après vitrification : l'écart type relatif mesuré est inférieur à 3.5 % pour des éléments majeurs et inférieur à 30 % pour des éléments comme le calcium et le titane qui représentent moins de 1 % de la composition totale. Ainsi la différence de microstructure ne semble pas influencer la mesure de façon considérable (**Tableau VI.B.4**).

Microsonde	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	CuO	BaO	Dens
ESP-7-1050	**0.16**	**3.50**	**22.47**	**52.05**	**0.08**	**6.70**	**2.17**	**0.66**	**0.07**	**12.01**	**0.03**	**0.11**	**99.09**
	0.08	1.16	3.72	6.49	0.04	0.87	1.71	0.56	0.04	4.03	0.04	0.10	2.49
ESP-7-950	**0.21**	**3.82**	**24.10**	**50.14**	**0.09**	**6.33**	**1.88**	**0.50**	**0.07**	**12.75**	**0.04**	**0.09**	**98.05**
	0.07	1.07	4.31	7.46	0.13	1.08	1.07	0.58	0.04	4.29	0.04	0.09	3.54
ESP-7-750	**0.24**	**3.76**	**23.88**	**52.21**	**0.09**	**6.11**	**2.06**	**0.49**	**0.07**	**10.96**	**0.03**	**0.11**	**77.63**
	0.07	1.34	3.69	5.53	0.06	1.35	1.81	0.32	0.06	3.10	0.04	0.12	5.09
Moyenne	0.20	3.69	23.48	51.47	0.09	6.38	2.03	0.55	0.07	11.90	0.03	0.10	
Ecart-type	0.03	0.14	0.72	0.94	0.01	0.24	0.12	0.07	0.00	0.74	0.00	0.01	
Ecart-type relatif	14.57	3.77	3.08	1.83	6.52	3.81	5.88	13.64	2.44	6.18	6.82	9.86	
Va-7-500	**0.25**	**3.36**	**25.02**	**56.00**	**0.18**	**3.55**	**1.83**	**0.62**	**0.23**	**8.81**	**0.03**	**0.12**	**79.74**
	0.07	0.48	1.49	2.62	0.11	0.68	0.33	0.60	0.19	1.36	0.03	0.14	4.68
Va-7-850	**0.33**	**3.60**	**25.55**	**54.73**	**0.12**	**3.98**	**1.47**	**0.67**	**0.14**	**9.28**	**0.02**	**0.10**	**96.92**
	0.11	0.20	0.98	1.45	0.06	0.33	0.22	0.38	0.04	1.18	0.04	0.10	0.97
Va-7-950	**0.21**	**3.38**	**25.23**	**55.01**	**0.10**	**3.87**	**2.17**	**0.76**	**0.15**	**9.02**	**0.03**	**0.09**	**98.43**
	0.07	0.30	1.28	1.97	0.07	0.65	2.63	0.48	0.05	0.93	0.04	0.08	4.10
Va-7-1050	**0.17**	**3.49**	**25.12**	**54.93**	**0.12**	**4.12**	**1.34**	**0.72**	**0.15**	**9.72**	**0.02**	**0.11**	**99.08**
	0.04	0.50	1.49	2.78	0.09	0.21	0.53	0.54	0.05	1.20	0.03	0.12	0.85
VA-7-1150	**0.28**	**3.23**	**23.55**	**59.16**	**0.12**	**3.91**	**1.95**	**0.81**	**0.19**	**6.67**	**0.03**	**0.10**	**97.95**
	0.08	2.58	2.90	3.98	0.04	0.81	0.63	0.26	0.06	2.65	0.03	0.10	1.54
Moyenne	**0.25**	**3.41**	**24.89**	**55.96**	**0.13**	**3.89**	**1.75**	**0.71**	**0.17**	**8.70**	**0.03**	**0.10**	
Ecart-type	0.06	0.13	0.70	1.66	0.03	0.19	0.31	0.07	0.03	1.06	0.00	0.01	
Ecart-type relatif	22.96	3.67	2.79	2.97	20.09	4.92	17.43	9.32	20.02	12.20	13.65	11.99	
ESP-4-500	**0.19**	**1.52**	**28.24**	**52.41**	**0.10**	**6.79**	**0.47**	**0.50**	**0.04**	**9.66**	**0.02**	**0.07**	**82.34**
	0.09	0.33	3.12	5.02	0.09	1.00	0.18	0.33	0.04	5.55	0.04	0.10	4.36
ESP-4-750	**0.19**	**1.49**	**26.68**	**54.04**	**0.15**	**7.08**	**0.89**	**1.19**	**0.02**	**8.18**	**0.03**	**0.07**	**80.62**
	0.06	0.36	3.92	6.12	0.10	1.59	0.56	3.18	0.03	4.70	0.04	0.09	4.58
ESP-4-850	**0.22**	**1.45**	**25.43**	**55.26**	**0.28**	**7.25**	**0.82**	**0.52**	**0.03**	**8.62**	**0.01**	**0.11**	**81.12**
	0.06	0.31	3.76	7.12	1.30	1.77	0.66	0.40	0.04	4.77	0.02	0.11	7.35
ESP-4-950	**0.18**	**1.43**	**25.52**	**57.37**	**0.09**	**7.06**	**0.50**	**0.48**	**0.04**	**7.27**	**0.02**	**0.05**	**98.12**
	0.05	0.36	5.06	7.92	0.13	1.77	0.22	0.40	0.04	2.73	0.03	0.07	1.73
ESP-4-1050	**0.20**	**1.32**	**25.80**	**55.65**	**0.08**	**7.46**	**0.45**	**0.60**	**0.02**	**8.34**	**0.02**	**0.06**	**98.25**
	0.03	0.39	4.97	8.01	0.09	1.43	0.09	0.86	0.03	5.67	0.03	0.08	1.69
ESP-4-1150	**0.22**	**1.31**	**26.29**	**54.96**	**0.08**	**7.45**	**0.56**	**0.83**	**0.02**	**8.14**	**0.04**	**0.09**	**98.44**
	0.04	0.40	2.97	4.90	0.05	0.73	0.09	1.77	0.03	3.89	0.04	0.11	1.40
Moyenne	**0.20**	**1.42**	**26.33**	**54.95**	**0.13**	**7.18**	**0.62**	**0.68**	**0.03**	**8.37**	**0.02**	**0.07**	
Ecart-type	0.02	0.07	0.47	1.09	0.08	0.17	0.17	0.26	0.01	0.45	0.01	0.02	
Ecart-type relatif	8.55	5.05	1.80	1.99	60.97	2.36	28.37	38.20	18.42	5.43	36.97	29.82	

Tableau VI.B.4 : Composition chimique moyenne et écarts types (calculés à partir d'une cinquantaine de points de mesure) de la fraction fine des prélèvements d'argiles **ESP-4**, **ESP-7** et **Va-7** cuits à différentes température, mesurées par microsonde (12 éléments principaux normalisés à 100). La somme des éléments mesurés avant normalisation (caractéristique de la densité du matériau) est présentée dans la dernière colonne.

Pour comparer la technique microsonde à l'analyse chimique, pour chaque argile, seuls les résultats obtenus après cuisson à 1050°C sont présentés dans le **Tableau VI.B.5**. Les valeurs déterminées par microsonde sur ces cinq prélèvements sont très comparables à celles obtenues par ICP-AES : pour les éléments majeurs, l'écart type relatif mesuré entre les deux méthodes, est inférieur à 5.5 %. Étant donné la taille limitée du volume analysé et l'hétérogénéité importante de ces argiles à cette échelle, cette valeur n'est pas très importante. Pour les éléments mineurs et en particulier pour ceux qui représentent moins de 1 % de la composition totale, cette valeur peut être évidemment plus forte. Cependant pour les argiles riches en calcite ($CaCO_3$) comme **ESP-7**, nous observons un écart type relatif très important pour l'élément calcium, entre les deux méthodes (**Tableau VI.B.5**). En effet le calcium, sous forme de calcite, est distribué de façon très hétérogène dans l'argile et notre préparation sans ajout de défloculant n'a pas permis une bonne homogénéisation à cette échelle. Ainsi, par microsonde, cet élément est détecté en quantité relativement faible la plupart du temps, mais parfois pour certains points, le pourcentage en CaO est proche de 100 %. Ces points non représentatifs n'ayant pas été pris en compte dans le calcul de la valeur moyenne, le pourcentage en calcium est donc sous-estimé par cette méthode. Pour ce type de prélèvement, une surface d'analyse plus importante est donc nécessaire. D'autre part, pour les argiles plus riches en calcite, la microsonde surestime systématiquement les teneurs en potassium et en aluminium et sous-estime le silicium, le phosphate et le titane dans une moindre mesure. Comme dans le cas du calcium, cette sous-estimation pour certains éléments est certainement liée à leur répartition hétérogène au sein du prélèvement, à l'échelle du micron.

Argiles	Techniques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
ESP-4	ICP-AES	0.19	1.65	26.71	53.37	0.10	7.02	0.53	0.68	0.02	9.73
	Microsonde	0.21	1.46	27.58	53.09	0.06	7.38	0.48	0.51	0.03	9.20
ESP-7	ICP-AES	0.28	3.80	22.56	50.39	0.13	5.51	4.54	0.74	0.07	11.97
	Microsonde	0.17	3.74	23.40	50.26	0.08	6.52	2.38	0.69	0.07	12.56
Va-6	ICP-AES	1.49	2.54	23.93	55.97	0.20	4.75	0.87	0.75	0.37	9.12
	Microsonde	1.09	2.64	25.49	53.83	0.15	5.54	1.13	0.59	0.44	9.11
Va-7	ICP-AES	0.25	3.36	24.30	55.63	0.12	3.52	1.89	0.94	0.19	9.80
	Microsonde	0.17	3.44	25.13	55.25	0.11	4.01	1.47	0.78	0.15	9.49
ESP-5	ICP-AES	0.05	2.77	21.24	58.61	0.22	5.78	2.88	0.87	0.02	7.56
	Microsonde	0.08	2.49	23.55	55.51	0.14	6.66	2.77	0.88	0.03	7.90

Tableau VI.B.5 : Composition chimique des prélèvements d'argiles mesurées à la fois par ICP-AES et Microsonde électronique.

VI.B.3) Analyse chimiques par PIXE 1.5MeV : Comparaison avec l'analyse par ICP-AES et ICP-MS et par Microsonde électronique :

Ces deux techniques (ICP-AES et ICP-MS et Microsonde électronique) présentent de gros avantages, cependant elles nécessitent toute les deux une préparation particulière de l'échantillon et donc sa destruction partielle. L'analyse par PIXE a l'avantage d'être complètement non destructive et peut être d'un grand intérêt pour l'étude de l'engobe de certaines pièces de musée. Encore faut-il pouvoir limiter la profondeur de pénétration du faisceau à l'épaisseur de l'engobe. En utilisant des protons accélérés avec une énergie de 1.5 MeV comme particules, cette condition peut-être respectée, cependant, nous avons voulu tester la validité de cette méthode sur quatre des argiles précédemment étudiées par microsonde électronique et ICP-AES. Pour chaque échantillon étudié, 23 éléments, parmi les 43 éléments déterminés par ICP-MS/-AES, ont été mesurés : les éléments majeurs et mineurs, mais aussi les éléments traces dont la concentration est supérieurs à 20 ppm. Sur chaque

pastille, deux surfaces de 500 x 500 μm^2 ont été analysées. Les variations mesurées entre ces deux surfaces d'analyse, concordent avec les incertitudes statistiques : pour les éléments majeurs, les écarts types sont inférieurs à 4 % (< 2 % pour le silicium, l'aluminium et le potassium) bien que pour le calcium, ils puissent atteindre 7 % en raison de la distribution hétérogène de cet élément dans l'argile. Pour les éléments mineurs comme le titane, l'écart type relatif est inférieur à 5 %, mais pour le manganèse et le sodium, dont la concentration est très faible, il peut parfois atteindre 20 %.

Comme précédemment, afin d'évaluer l'influence de la microstructure de l'argile sur les mesures réalisées par cette méthode, pour les quatre prélèvements **ESP-4**, **ESP-7**, **Va-6** et **Va-7**, six pastilles ont été cuites à 150°C, 500°C, 750°C, 850°C, 950°C et 1050°C dans les conditions précédemment définies, puis analysées (**Tableau VI.B.6**).

PIXE 1.5 MeV	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
ESP-4-150	0.16	1.56	27.01	53.99	0.00	6.96	0.47	0.67	0.01	9.19
ESP-4-500	0.14	1.57	27.24	53.51	0.00	6.92	0.54	0.66	0.01	9.41
ESP-4-750	0.14	1.60	27.46	53.93	0.00	6.86	0.46	0.66	0.01	8.87
ESP-4-850	0.21	1.57	27.35	53.66	0.00	6.87	0.50	0.64	0.01	9.19
ESP-4-950	0.16	1.55	27.09	54.14	0.00	6.85	0.47	0.66	0.01	9.06
ESP-4-1050	0.18	1.48	26.86	54.07	0.00	6.79	0.53	0.64	0.01	9.44
Moyenne	**0.16**	**1.56**	**27.17**	**53.88**	**0.00**	**6.88**	**0.49**	**0.66**	**0.01**	**9.19**
Ecart-type	0.03	0.04	0.21	0.23	0.00	0.05	0.03	0.01	0.00	0.20
Ecart-type relatif	15.63	2.26	0.76	0.42	0.00	0.77	6.37	1.53	15.78	2.13
ESP-7-150	0.22	3.54	23.26	52.12	0.00	5.47	3.75	0.70	0.06	10.89
ESP-7-500	0.19	3.67	23.45	51.42	0.03	5.41	3.87	0.71	0.05	11.18
ESP-7-750	0.20	3.68	23.42	51.08	0.03	5.24	4.77	0.66	0.05	10.86
ESP-7-850	0.21	3.72	23.43	51.17	0.08	5.27	4.43	0.69	0.06	10.94
ESP-7-950	0.19	3.54	22.78	51.18	0.07	5.23	4.72	0.76	0.05	11.47
ESP-7-1050	0.23	3.81	22.99	52.42	0.04	5.07	4.55	0.67	0.05	10.18
Moyenne	**0.21**	**3.66**	**23.22**	**51.57**	**0.04**	**5.28**	**4.35**	**0.70**	**0.05**	**10.92**
Ecart-type	0.01	0.10	0.25	0.52	0.03	0.13	0.40	0.03	0.00	0.39
Ecart-type relatif	5.88	2.68	1.09	1.00	63.66	2.46	9.16	4.71	6.66	3.58
Va-6-150	0.98	2.63	25.81	54.09	0.14	5.27	0.89	0.72	0.36	9.12
Va-6-500	1.21	2.50	24.88	56.60	0.15	4.71	0.76	0.73	0.33	8.13
Va-6-750	1.06	2.71	26.52	54.03	0.08	5.03	0.86	0.67	0.34	8.70
Va-6-850	1.17	2.64	26.22	54.41	0.09	4.97	0.85	0.70	0.33	8.61
Va-6-950	1.08	2.65	25.95	54.60	0.09	4.97	0.83	0.68	0.35	8.80
Va-6-1050	1.02	2.57	25.83	54.51	0.10	5.12	0.87	0.73	0.35	8.90
Moyenne	1.09	2.62	25.87	54.71	0.11	5.01	0.84	0.71	0.34	8.71
Ecart-type	0.08	0.07	0.51	0.87	0.02	0.17	0.04	0.02	0.01	0.30
Ecart-type relatif	7.39	2.59	1.96	1.60	23.37	3.36	4.88	3.20	2.83	3.48
Va-7-150	0.21	3.49	25.43	55.15	0.00	3.53	2.25	0.75	0.12	9.07
Va-7-500	0.24	3.21	24.79	55.71	0.00	3.45	2.01	0.93	0.18	9.48
Va-7-750	0.21	3.55	25.84	54.26	0.00	3.55	2.12	0.78	0.14	9.55
Va-7-850	0.22	3.54	25.56	54.23	0.00	3.58	2.14	0.81	0.13	9.80
Va-7-950	0.18	3.46	25.04	54.84	0.00	3.38	2.66	0.76	0.13	9.55
Va-7-1050	0.21	3.65	25.42	54.38	0.02	3.43	2.25	0.79	0.13	9.71
Moyenne	0.21	3.48	25.35	54.76	0.00	3.49	2.24	0.80	0.14	9.53
Ecart-type	0.02	0.14	0.34	0.54	0.01	0.07	0.21	0.06	0.02	0.23
Ecart-type relatif	8.93	3.93	1.36	0.98		2.07	9.21	7.23	14.59	2.42

Tableau VI.B.6 : Composition chimique des prélèvements d'argiles cuits à différentes températures mesurées par PIXE 1.5 MeV.

Cette technique n'est pas sensible à la densité ou à la porosité de la matière et apparemment, elle n'est pas non plus sensible aux variations de microstructure. En effet, il n'y a pas de différences notoires de composition entre les pastilles cuites à différentes températures : pour les éléments majeurs, les écarts types relatifs mesurés entre ces six pastilles s'étalent de 0.4 à 2 % pour le silicium et l'aluminium, de 2 à 4 % pour le fer et le magnésium et de 1 à 4 % pour le potassium. À cause des problèmes d'hétérogénéité évoquée précédemment, pour le calcium, les écarts types relatifs sont plus importants même à cette échelle (de 4 à 10 %) et augmentent quand l'argile en contient plus.

Les valeurs obtenues par PIXE sur les quatre argiles cuites à 1050°C ont été ensuite comparées à celles obtenus par ICP-AES (**Tableau VI.B.7**). Un bon accord est observé entre ces deux techniques : les écarts types relatifs mesurés entre les deux méthodes, sont inférieurs à 5 % et sont généralement plus bas que ceux mesurés entre la microsonde et l'ICP-AES (**Tableau VI.B.8**). Certains sont plus importants, mais ils concernent les mêmes éléments pour les mêmes argiles qui présentaient déjà une forte hétérogénéité à l'échelle de la microsonde.

Argiles	Techniques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
ESP-4	ICP-AES	0.19	1.65	26.71	53.37	0.10	7.02	0.53	0.68	0.02	9.73
	Pixe (1.5 MeV)	0.18	1.48	26.86	54.07	0.00	6.79	0.53	0.64	0.01	9.44
	Microsonde	0.21	1.46	27.58	53.09	0.06	7.38	0.48	0.51	0.03	9.20
ESP-7	ICP-AES	0.28	3.80	22.56	50.39	0.13	5.51	4.54	0.74	0.07	11.97
	Pixe (1.5 MeV)	0.23	3.81	22.99	52.42	0.04	5.07	4.55	0.67	0.05	10.18
	Microsonde	0.17	3.74	23.40	50.26	0.08	6.52	2.38	0.69	0.07	12.56
Va-6	ICP-AES	1.49	2.54	23.93	55.97	0.20	4.75	0.87	0.75	0.37	9.12
	Pixe (1.5 MeV)	1.02	2.57	25.83	54.51	0.10	5.12	0.87	0.73	0.35	8.90
	Microsonde	1.09	2.64	25.49	53.83	0.15	5.54	1.13	0.59	0.44	9.11
Va-7	ICP-AES	0.25	3.36	24.30	55.63	0.12	3.52	1.89	0.94	0.19	9.80
	Pixe (1.5 MeV)	0.21	3.65	25.42	54.38	0.02	3.43	2.25	0.79	0.13	9.71
	Microsonde	0.17	3.44	25.13	55.25	0.11	4.01	1.47	0.78	0.15	9.49

Tableau VI.B.7 : Composition chimique des prélèvements d'argiles mesurées à la fois par ICP-AES, PIXE 1.5 MeV et Microsonde électronique.

Pour l'aluminium dans l'argile **Va-6**, nous observons un écart type relatif important entre les deux méthodes : il est d'environ 8 % pour une valeur d'environ 7 % pour les mesures microsonde et semble directement liée à la nature et à l'hétérogénéité de l'argile (**Tableau VI.B.8**). À cette échelle d'analyses (de l'ordre du mm^3), il n'y a plus de problème lié à l'hétérogénéité en calcium : les valeurs des écarts types relatifs sont faibles, à part pour l'argile **Va-7**, où le calcium est toujours distribué de façon hétérogène, même à cette échelle. Cette argile présente aussi une valeur d'écart type importante pour le magnésium. L'argile **ESP-7** semble aussi très hétérogène en fer, avec une valeur d'écart type de l'ordre de 14 %. Quant à l'argile **Va-6**, l'écart type calculé pour le potassium est toujours aussi important à cette échelle. Il semblerait aussi que cette méthode (PIXE) sous-évalue systématiquement les teneurs en éléments mineurs et traces situés en limite de détection comme le phosphate, le manganèse et le sodium. Toutes les différences qui apparaissent sont donc dues en grande partie à une distribution hétérogène du fer et du calcium et donc directement liées à l'hétérogénéité du matériau, mais également parfois à un taux de comptage statistique trop faible, quand les teneurs en un élément sont proches de la limite de détection (sodium et manganèse). Hormis ces variations significatives, les valeurs de composition mesurées par PIXE sont très proches de celles mesurées par ICP-AES (**Tableau VI.B.7**).

PIXE / ICP-AES	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
ESP-4	4.9	10.2	0.5	1.3	100.0	3.3	0.2	4.9	56.3	2.9
ESP-7	20.9	0.2	1.9	4.0	70.1	8.0	0.2	9.6	31.6	14.9
Va-6	31.2	1.0	8.0	2.6	52.4	7.6	0.1	2.8	5.8	2.4
Va-7	15.6	8.5	4.6	2.2	82.1	2.4	19.1	16.0	33.2	0.9
Microsonde / ICP-AES	**Na_2O**	**MgO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**P_20_5**	**K_2O**	**CaO**	**TiO_2**	**MnO**	**Fe_2O_3**
ESP-4	11.3	11.6	3.2	0.5	36.4	5.1	8.8	24.6	41.8	5.4
ESP-7	40.6	1.6	3.7	0.3	38.2	18.3	47.5	6.3	3.5	4.9
Va-6	27.2	3.8	6.5	3.8	27.9	16.4	29.2	21.3	20.1	0.1
Va-7	31.4	2.2	3.5	0.7	12.1	14.0	22.2	17.2	22.1	3.2
PIXE / Microsonde	**Na_2O**	**MgO**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**P_20_5**	**K_2O**	**CaO**	**TiO_2**	**MnO**	**Fe_2O_3**
ESP-4	14.6	1.6	2.6	1.8	100.0	8.0	10.0	26.2	69.2	2.6
ESP-7	33.2	1.8	1.7	4.3	51.6	22.2	90.7	3.5	29.1	18.9
Va-6	5.6	2.7	1.3	1.3	34.1	7.6	22.7	23.5	21.5	2.3
Va-7	23.0	6.1	1.1	1.6	79.6	14.4	53.1	1.4	14.2	2.4

Tableau VI.B.8 : Ecart-types relatifs mesurés pour chaque élément entre deux techniques d'analyses (en jaune les éléments majeurs et en beige les éléments mineurs).

La comparaison entre ces valeurs obtenues par PIXE et celles obtenues par microsonde nous conduisent également à des résultats très satisfaisants (**Tableau VI.B.8)**. Pour les éléments majeurs comme le silicium, l'aluminium, le fer et le magnésium, l'écart type relatif mesuré entre les deux méthodes, est inférieur à 5 %. Les seules variations significatives sont liées aux mêmes argiles et aux mêmes éléments que précédemment. Ces valeurs sont particulièrement importantes pour **ESP-7** étant donné son hétérogénéité en particulier en fer et en potassium. Généralement, pour l'élément potassium, nous pouvons remarquer que les valeurs d'écarts types relatifs sont plus hautes que pour les autres éléments. Mais étant donné que la microsonde a tendance à surestimer le potassium systématiquement, il est logique que la technique PIXE sous-estime aussi systématiquement cet élément comparé à la microsonde. De la même façon, pour les argiles plus riches en calcium comme l'argile **ESP-7**, une forte variation a été observée entre la microsonde et l'ICP-AES, pour cet élément. Il était plus faible dans le cas des mesures PIXE, mais cette hétérogénéité en calcium à l'échelle de la microsonde se traduit, en conséquence, par un écart type relatif important entre le PIXE et la microsonde, et particulièrement pour **ESP-7**. Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode PIXE sous-évalue systématiquement par rapport à l'ICP-AES, les éléments traces situés en limite de détection comme le phosphate et le manganèse. Les mêmes constatations peuvent être faites par rapport à la microsonde. La quantification de ces éléments mineurs par PIXE nécessiterait donc peut-être, un temps de comptage plus important.

Une analyse en composante principale (**Figure VI.B.1)** a été réalisée à partir des dix variables chimiques principales des prélèvements d'argiles **ESP-4**, **ESP-7**, **Va-6** et **Va-7**, cuits à différentes températures et analysés par les trois méthodes d'analyses (ICP-AES, PIXE et Microsonde électronique). Cette méthode est très efficace pour l'analyse de données quantitatives. Elle permet de visualiser et analyser les observations initialement décrites par les principales variables chimiques sur un graphique à deux dimensions, construit de manière à ce que la dispersion entre les données soit aussi bien préservée que possible. Le "Type d'ACP" choisi est Pearson, ce qui signifie que les calculs sont basés sur une matrice composée des coefficients de corrélation de Pearson.

Ces diagrammes nous montrent bien la faible influence de la microstructure sur ces techniques d'analyses, étant donnée la proximité des pastilles cuites à différentes températures selon la même méthode. Pour la microsonde, cette dispersion est cependant plus importante et sans doute liée à une perte de précision sur la mesure imposée par la porosité de certaines pastilles. On peut aussi remarquer que les mesures microsonde ont tendance à s'écarter

davantage de celles réalisées par ICP-AES que les mesures PIXE. Ceci est sans doute lié à la surestimation systématique des teneurs en potassium par la microsonde électronique. Mais en ce qui concerne ce type de prélèvements, ce qui différencie principalement les résultats obtenus par ces trois différentes méthodes, c'est le volume d'analyse : les plus grosses variations mesurées entre les trois méthodes, concernent d'ailleurs les argiles comme **ESP-7,** qui présentent une forte hétérogénéité à l'échelle de la microsonde (μm^3) mais aussi à l'échelle du PIXE (mm^3) dans une moindre mesure.

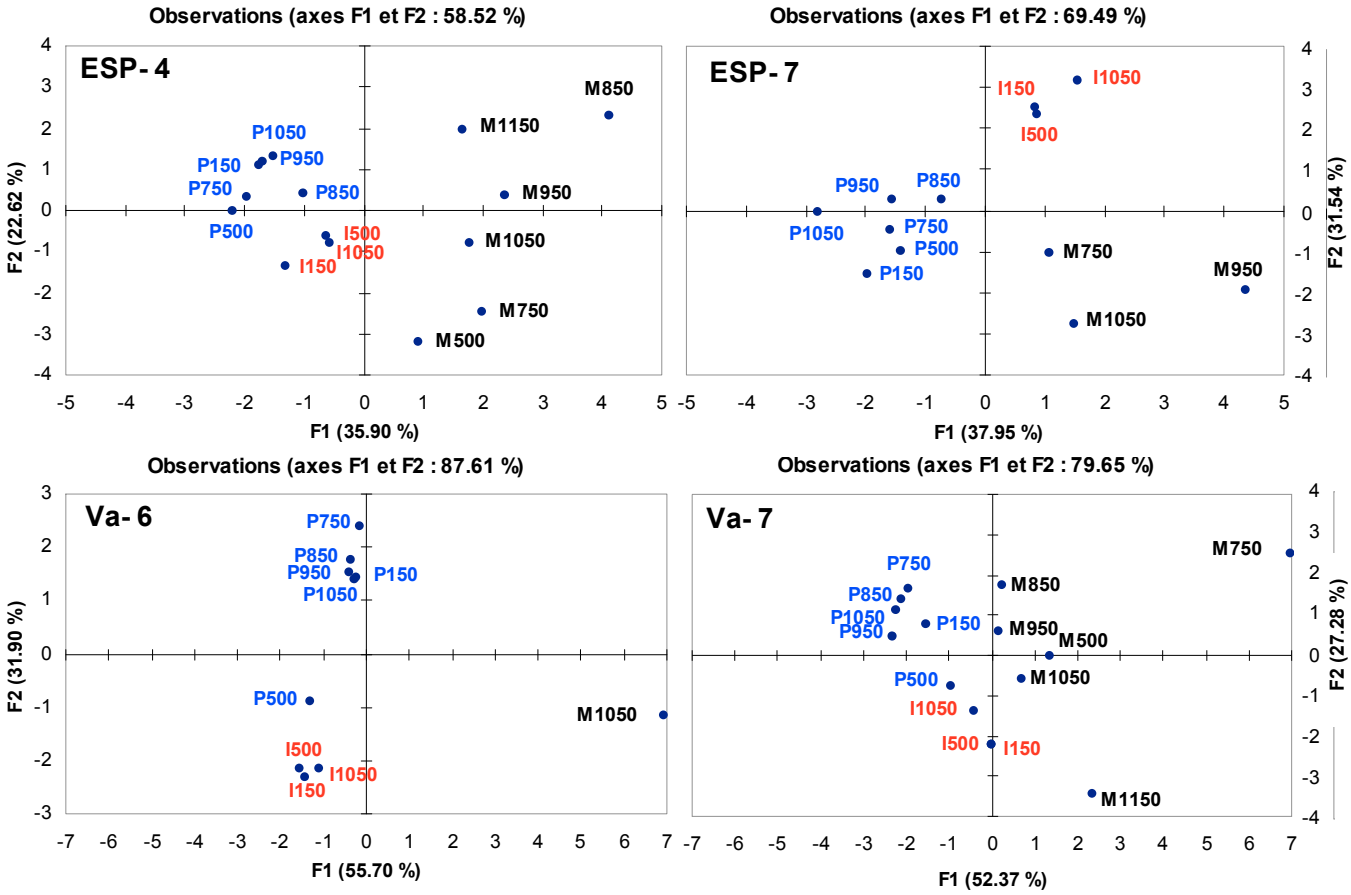


Figure VI.B.1 : Projection suivant les axes F1/F2 d'une analyse en composante principale obtenue pour la composition chimique des prélèvements d'argiles ESP-4, ESP-7, Va-6 et Va-7, cuits à différentes température et analysés par les trois méthodes d'analyses (I :ICP-AES, P : PIXE, M : Microsonde électronique. Cette analyse a été obtenue en normalisant la somme de tous les éléments mesurés, à 100 puis en prenant en compte les dix variables principales (Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn et P).

VI.C) Composition chimique des engobes de sigillées : comparaison entre le PIXE et la microsonde électronique :

Ayant évalué la capacité de ces deux méthodes et leur compatibilité, l'engobe de quelques fragments de sigillées (huit italiques et sept sud-gaulois) a été par la suite analysée par PIXE et par microsonde électronique (**Tableaux VI.C.1** et **VI.C.2**).

En ce qui concerne les résultats obtenus par microsonde, ces vernis étant plus homogènes que les prélèvements argileux étudiés précédemment, les écarts types mesurés entre les quarante points de mesure sont plus faibles, généralement inférieurs à 10 % pour les éléments majeurs. Cependant, comme nous avons pu le constater, les vernis sud-gaulois sont

moins fins que les italiques et contiennent des cristaux de quartz et d'hématite de l'ordre du micron, soit de la taille de la sonde. Ainsi, pour l'aluminium, le silicium et en particulier le fer, nous obtenons pour les productions sud-gauloises des écarts types relatifs entre les quarante points de mesure plus importants que pour les italiques (**Tableau VI.C.1**). Bien que de faible granulométrie, les engobes italiques présentent toutefois des variations plus importantes que les autres en potassium mais surtout en calcium, avec des écarts types relatifs qui peuvent atteindre 50 % pour cet élément mineur. Comme nous l'avons constaté précédemment, le calcium peut être distribué de façon très hétérogène dans ce type de préparation argileuse, et, quand c'est le cas, il est difficile de mesurer sa concentration réelle par microsonde.

Engobe		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
TSGBD29A	PIXE 1.5 Mev	**0.30**	**1.13**	**20.39**	**57.97**	**0.09**	**7.93**	**2.17**	**0.66**	**0.04**	**9.33**
		0.07	0.16	0.33	0.65	0.08	0.08	0.51	0.01	0.01	0.34
	Microprobe	**0.08**	**0.88**	**20.55**	**58.67**	**0.16**	**8.52**	**1.35**	**0.55**	**0.05**	**9.18**
		0.03	0.22	2.06	2.69	0.05	0.35	0.13	0.12	0.04	2.33
	Ecart-type relatif	**292**	**28**	**0.7**	**1.2**	**46**	**6.9**	**60**	**20**	**23**	**1.6**
TSGBD29B	PIXE 1.5 Mev	**0.27**	**1.11**	**24.83**	**52.13**	**0.12**	**7.89**	**1.29**	**0.83**	**0.03**	**11.50**
		0.03	0.02	0.26	0.68	0.04	0.04	0.05	0.03	0.00	0.84
	Microprobe	**0.06**	**0.82**	**25.82**	**52.14**	**0.21**	**7.96**	**1.16**	**0.93**	**0.03**	**10.87**
		0.03	0.28	1.84	2.46	0.07	0.34	0.22	0.99	0.03	1.45
	Ecart-type relatif	**351**	**34**	**3.**	**0.02**	**43**	**0.8**	**11**	**10**	**1.3**	**5.8**
TSGBD29C	PIXE 1.5 Mev	**0.40**	**1.11**	**26.01**	**51.78**	**0.15**	**7.54**	**1.16**	**0.82**	**0.04**	**11.00**
		0.02	0.05	0.06	0.69	0.01	0.06	0.05	0.02	0.00	0.49
	Microprobe	**0.04**	**0.83**	**26.79**	**51.00**	**0.23**	**7.65**	**1.08**	**0.99**	**0.05**	**11.34**
		0.03	0.18	1.78	2.00	0.05	0.39	0.12	0.88	0.04	1.88
	Ecart-type relatif	**935**	**33**	**2.8**	**1.5**	**35**	**1.5**	**7.6**	**17**	**29**	**3**
TSGBD29D	PIXE 1.5 Mev	**0.27**	**1.24**	**21.60**	**56.58**	**0.09**	**8.28**	**1.98**	**0.68**	**0.04**	**9.23**
		0.01	0.08	0.13	0.04	0.01	0.07	0.47	0.01	0.01	0.42
	Microprobe	**0.05**	**0.92**	**22.03**	**56.49**	**0.20**	**8.57**	**1.38**	**0.64**	**0.05**	**9.68**
		0.03	0.19	1.68	2.78	0.06	0.35	0.12	0.13	0.04	1.42
	Ecart-type relatif	**444**	**35**	**1.9**	**0.16**	**52**	**3.3**	**43**	**6.6**	**17**	**4.6**
TSGBD29E	PIXE 1.5 Mev	**0.25**	**1.10**	**21.24**	**56.55**	**0.13**	**8.11**	**1.30**	**0.83**	**0.03**	**10.46**
		0.04	0.07	0.64	0.40	0.03	0.28	0.09	0.07	0.00	0.31
	Microprobe	**0.05**	**0.77**	**22.43**	**56.32**	**0.22**	**8.21**	**1.12**	**0.66**	**0.05**	**10.17**
		0.02	0.15	1.33	2.55	0.23	0.34	0.12	0.25	0.04	1.92
	Ecart-type relatif	**360**	**43**	**5.3**	**0.4**	**40.5**	**1.23**	**16**	**25**	**29**	**2.7**
TSGBD24A	PIXE 1.5 Mev	**0.52**	**1.78**	**24.08**	**52.38**	**0.40**	**7.32**	**3.77**	**0.80**	**0.04**	**8.91**
		0.12	0.11	0.38	0.12	0.21	0.52	1.49	0.06	0.01	0.54
	Microprobe	**0.06**	**0.78**	**26.60**	**51.00**	**0.22**	**8.27**	**1.29**	**0.75**	**0.06**	**10.98**
		0.03	0.29	1.73	1.94	0.05	0.40	0.22	0.14	0.04	2.61
	Ecart-type relatif	**753**	**128**	**9.4**	**2.7**	**83**	**11**	**192**	**6.1**	**25**	**18**
TSGBD24B	PIXE 1.5 Mev	**0.35**	**0.96**	**20.29**	**58.49**	**0.13**	**8.46**	**2.27**	**0.64**	**0.03**	**8.37**
		0.00	0.02	0.35	0.34	0.02	0.30	0.07	0.02	0.00	0.42
	Microprobe	**0.08**	**0.88**	**20.98**	**57.36**	**0.18**	**8.66**	**1.33**	**0.60**	**0.04**	**9.89**
		0.03	0.12	1.14	1.75	0.05	0.36	0.21	0.16	0.03	1.91
	Ecart-type relatif	**352**	**8.2**	**3.3**	**1.9**	**24**	**2.3**	**71**	**7.4**	**30**	**15**

Tableau VI.C.1 : Composition chimique moyenne de l'engobe de quelques échantillons de sigillées sud-gauloises, mesurés à la fois par PIXE 1.5 MeV et Microsonde électronique et écarts types relatifs mesurés pour chaque élément entre deux techniques d'analyses.

On observe à l'échelle du PIXE des phénomènes inverses en ce qui concerne l'hétérogénéité des différents échantillons analysés. En effet, les variations mesurées par cette technique entre les deux surfaces d'analyses (500 x 500 μm^2) sont dans l'ensemble relativement acceptables, mais cependant plus importantes, dans ce cas, que celles obtenues pour les prélèvements argileux. Pour les éléments majeurs, ces écarts types sont généralement inférieurs à 8 %. Là encore, les valeurs de ces écarts types relatifs, qui sont caractéristiques de

l'homogénéité du vernis, diffèrent pour les deux productions. Cependant à l'échelle du PIXE, le phénomène est inversé et dans ce cas ce sont les engobes italiques qui présentent les plus fortes variations en silicium et en aluminium, même si elles ne dépassent pas les 6% (**Tableau VI.C.2**). Pour le magnésium, qui est un élément majeur des vernis italiques, les écarts types varient également fortement d'un échantillon à l'autre (de 0.5 à 14.5 %). À cette échelle, ces engobes sont cependant relativement homogènes en fer et particulièrement en potassium. À l'inverse, les engobes sud-gaulois sont très homogènes en silicium et en aluminium avec des valeurs d'écart type relatif inférieures à 3 % et des variations en fer également plus faibles à cette échelle (< 8 %). À part pour l'échantillon **TSGBD24-A**, les mêmes constatations peuvent être faites pour le potassium (**Tableau VI.C.1**).

Comme on a pu l'observer dans le cas des argiles, pour la plupart des échantillons étudiés, italiques ou sud-gaulois, les variations mesurées pour le calcium sont plus faibles à cette échelle qu'à celle de la microsonde. Cependant, les engobes de trois échantillons millavois et de deux arétins, présentent une plus forte hétérogénéité en calcium, qui ne s'accompagne pas forcément de variations importantes pour les autres éléments, hormis l'engobe de l'échantillon **TSGBD24-A**, pour qui l'écart type relatif mesuré est également élevé pour le potassium.

Engobe		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_20_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
TSARA	PIXE 1.5 Mev	**0.71**	**4.17**	**28.76**	**47.23**	**0.02**	**5.91**	**1.53**	**0.74**	**0.05**	**10.87**
		0.00	0.05	0.02	0.23	0.02	0.02	0.05	0.00	0.01	0.23
	Microprobe	**0.48**	**3.57**	**27.13**	**50.30**	**0.09**	**5.70**	**1.00**	**0.66**	**0.07**	**10.99**
		0.05	0.16	0.57	0.72	0.03	0.18	0.32	0.35	0.04	0.84
	Ecart-type relatif	**48**	**16**	**6.0**	**6.1**	**73.6**	**3.6**	**52.1**	**11.5**	**31.5**	**1**
TSARB	PIXE 1.5 Mev	**0.63**	**3.74**	**28.56**	**48.96**	**0.07**	**5.47**	**1.36**	**0.68**	**0.03**	**10.51**
		0.03	0.11	0.22	0.49	0.05	0.14	0.19	0.03	0.00	0.19
	Microprobe	**0.38**	**3.32**	**27.19**	**49.93**	**0.13**	**5.74**	**1.56**	**0.67**	**0.07**	**11.02**
		0.08	0.24	0.76	1.38	0.05	0.42	0.76	0.42	0.04	0.78
	Ecart-type relatif	**63**	**12**	**5**	**1.9**	**49**	**4.6**	**12**	**2.7**	**57**	**4.6**
TSARC	PIXE 1.5 Mev	**1.09**	**3.56**	**28.67**	**48.30**	**0.05**	**6.08**	**1.17**	**0.57**	**0.04**	**10.47**
		0.03	0.26	0.23	1.40	0.05	0.02	0.21	0.01	0.01	0.50
	Microprobe	**0.68**	**2.61**	**27.37**	**52.30**	**0.12**	**5.54**	**0.63**	**0.52**	**0.04**	**10.18**
		0.05	0.16	1.09	1.44	0.04	0.15	0.07	0.37	0.03	0.86
	Ecart-type relatif	**61**	**36**	**4.7**	**7.6**	**58**	**9.7**	**85**	**10**	**7.2**	**2.7**
TSARD	PIXE 1.5 Mev	**0.83**	**4.12**	**29.24**	**47.03**	**0.05**	**6.07**	**1.01**	**0.67**	**0.06**	**10.92**
		0.03	0.59	1.24	2.63	0.05	0.15	0.01	0.05	0.00	0.72
	Microprobe	**0.48**	**3.36**	**27.68**	**50.13**	**0.14**	**5.72**	**0.87**	**0.56**	**0.09**	**10.97**
		0.12	0.30	0.63	0.93	0.05	0.38	0.36	0.22	0.06	1.06
	Ecart-type relatif	**71**	**22**	**5.6**	**6.2**	**63**	**6.1**	**16**	**19**	**33**	**0.4**
TSARE	PIXE 1.5 Mev	**0.53**	**4.07**	**27.17**	**48.64**	**0.14**	**5.13**	**1.58**	**0.66**	**0.09**	**12.00**
		0.03	0.02	0.11	0.52	0.03	0.03	0.13	0.03	0.03	0.42
	Microprobe	**0.74**	**3.81**	**27.06**	**49.48**	**0.16**	**5.24**	**1.52**	**0.68**	**0.08**	**11.25**
		0.04	0.17	0.34	0.62	0.14	0.15	0.20	0.38	0.04	0.90
	Ecart-type relatif	**28**	**7.0**	**0.4**	**1.7**	**11**	**2.0**	**3.8**	**2.9**	**26**	**6.6**
TSARF	PIXE 1.5 Mev	**0.45**	**3.24**	**29.21**	**49.92**	**0.02**	**5.63**	**2.21**	**0.71**	**0.07**	**8.56**
		0.00	0.04	0.09	0.12	0.02	0.08	0.14	0.02	0.00	0.07
	Microprobe	**0.40**	**3.18**	**28.72**	**50.58**	**0.07**	**5.73**	**1.92**	**0.57**	**0.06**	**8.76**
		0.06	0.31	0.43	0.76	0.04	0.31	0.53	0.25	0.04	0.80
	Ecart-type relatif	**11**	**1.8**	**1.7**	**1.3**	**73**	**1.8**	**15**	**23**	**3.6**	**2.3**
TSARG	PIXE 1.5 Mev	**0.65**	**4.45**	**29.13**	**46.19**	**0.01**	**6.12**	**1.17**	**0.63**	**0.06**	**11.60**
		0.00	0.23	0.53	1.59	0.01	0.04	0.29	0.02	0.01	0.45
	Microprobe	**0.75**	**3.47**	**26.67**	**49.01**	**0.11**	**6.78**	**1.24**	**0.59**	**0.08**	**11.29**
		0.06	0.14	0.54	0.84	0.03	0.16	0.21	0.23	0.04	0.74
	Ecart-type relatif	**13**	**28**	**9.2**	**5.7**	**91.6**	**9.7**	**5.7**	**6.6**	**32.1**	**2.7**

Tableau VI.C.2 : Composition chimique moyenne de l'engobe de quelques échantillons de sigillées italiques, mesurés à la fois par PIXE 1.5 MeV et Microsonde électronique et écarts types relatifs mesurés pour chaque élément entre deux techniques d'analyses.

La comparaison entre les valeurs obtenues par PIXE et celles mesurées par microsonde (**Tableaux VI.C.1** et **VI.C.2**), conduit à des résultats relativement satisfaisants. Pour les vernis italiques, l'écart type relatif mesuré entre les deux méthodes est inférieur à 10 % pour l'aluminium et le potassium, et inférieur à 8 % pour le silicium et le fer. Les variations en magnésium sont relativement élevées pour les engobes qui présentaient déjà de fortes dispersions entre les deux surfaces analysées par PIXE. Pour le calcium, qui est un élément mineur, l'écart type relatif mesuré entre les deux techniques est très important pour trois fragments en particulier. Mais, pour ces échantillons, les variations en calcium mesurées entre les différents points de mesure microsonde et entre les deux surfaces balayées par PIXE, ne sont pas forcément très importantes, au contraire. Dans ces trois cas, c'est la méthode PIXE qui surévalue systématiquement la quantité de calcium par rapport à la microsonde.

Les mesures réalisées par microsonde ont été effectuées sur la section transverse du fragment, alors que les analyses PIXE ont été réalisées directement sur sa surface brute. Ainsi, si l'épaisseur du vernis n'est pas suffisamment importante, nous pouvons être perturbés par le signal de la pâte. Pour les sigillées italiques, la pâte contient moins de magnésium, d'aluminium et en particulier de fer et de potassium, mais en revanche plus de calcium que l'engobe. Cependant, pour ces trois échantillons, la surestimation du calcium n'est ni associée à une sous-estimation du potassium, ni à une diminution des teneurs en fer, pourtant ce dernier étant l'élément le plus lourd, c'est celui dont la profondeur d'analyse est la plus importante. Pour ces trois échantillons, il semble donc plus probable que cette variation importante en calcium soit due à un problème de pollution de surface, liée à leur milieu d'enfouissement.

Pour la plupart des vernis sud-gaulois, les écarts types relatifs mesurés entre les deux méthodes sont inférieurs à 3 % pour le silicium et inférieurs à 7 % pour l'aluminium, le potassium et le fer. Cependant pour l'échantillon **TSGBD24-A** qui présente de fortes variations en potassium et en calcium entre les deux surfaces analysées par PIXE, nous remarquons des écarts types relatifs plus importants pour le silicium, et en particulier pour l'aluminium, le potassium et le fer entre les deux méthodes. Pour le calcium, ces écarts types relatifs sont encore plus élevés. C'est également le cas de trois autres échantillons, dont deux présentaient des variations déjà fortes en calcium entre les deux surfaces analysées par PIXE. Cependant c'est seulement pour l'échantillon **TSGBD24-A** que nous constatons une surestimation en calcium et en magnésium très importante associée à une sous-estimation en fer et en potassium, cohérente avec la composition chimique de la pâte. Il est donc possible, dans ce cas, que ces mesures aient été perturbées par le signal de la pâte, l'engobe étant trop fin. Analysé par PIXE, ce vernis contient néanmoins une quantité plus importante de phosphore que par microsonde, suggérant donc également un problème de pollution de la surface.

Excepté pour cet échantillon, pour tous les autres étudiés ici, la méthode PIXE surévalue systématiquement le magnésium et sous-évalue la plupart du temps les éléments traces, pour qui les valeurs sont situées en limite du seuil de détection comme le phosphate et le manganèse. C'est seulement dans le cas des vernis sud-gaulois que pour la méthode PIXE nous observons systématiquement une surestimation importante du sodium et une très faible sous-évaluation du potassium et de l'aluminium, par rapport à la microsonde. Des analyses réalisées depuis sur la surface de quelques échantillons su-gaulois par microsonde électronique, nous ont permis de mettre en évidence des teneurs en sodium également plus fortes que celles mesurées au cœur de l'engobe. Il est donc clair que les variations en sodium que l'on enregistre entre ces deux techniques sont là encore liées à un problème de pollution de la surface. Pour les engobes italiques, le PIXE semble légèrement sous-estimer le silicium et surestimer l'aluminium par rapport à la microsonde.

Cependant, contrairement aux prélèvements argileux étudiés, pour ces vernis, la microsonde ne surévalue pas systématiquement les teneurs en potassium. Cette caractéristique semble propre aux argiles et est peut-être liée à un problème de micro porosité.

L'analyse en composante principale (**Figure VI.C.1)** réalisée (à partir des dix variables chimiques principales) sur l'engobe des quelques échantillons de sigillées italiques et sud-gauloises analysés par les deux méthodes nous montrent bien que les variations mesurées entre les deux méthodes s'effacent complètement devant les différences qui existent entre les productions italiques et sud-gauloises. Le PIXE est donc une technique non destructive tout à fait adaptée à l'étude des vernis.

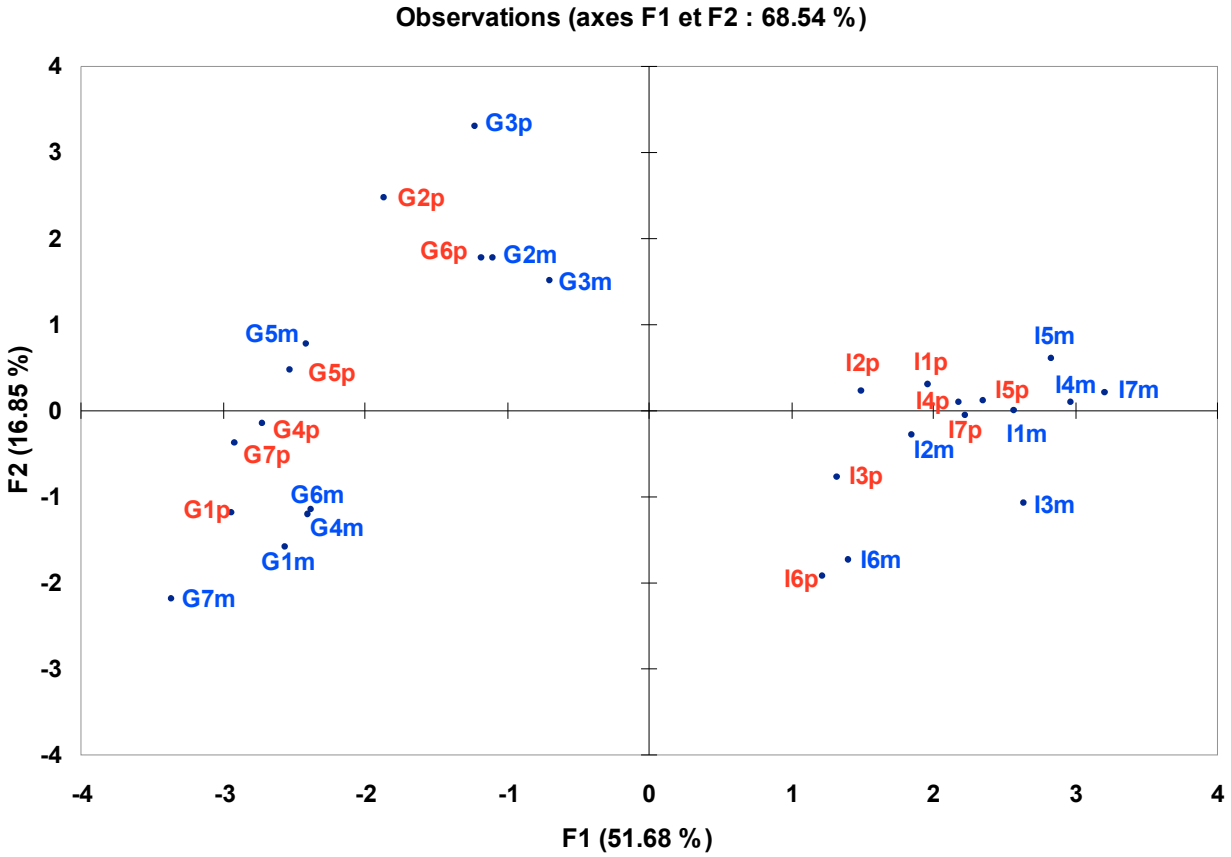


Figure VI.C.1 : Projection suivant les axes F1/F2 d'une analyse en Composante principale obtenue pour la composition chimique de l'engobe de quelques échantillons de sigillées italiques (I) et sud-gauloises (G), mesurés à la fois par PIXE 1.5 MeV (en rouge) et Microsonde électronique (en bleu). Cette analyse a été obtenue en normalisant la somme de tous les éléments mesurés, à 100 puis en prenant en compte les dix variables principales (Al, Si, Na, K, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn et P).

VI.D) Conclusion:

Pour la méthode d'analyse par ICP-AES et ICP-MS, nous avons obtenu des résultats très satisfaisants : pour chaque élément, la variation relative mesurée entre les différentes pastilles de la même argile est en accord avec les gammes d'écarts types relatifs mesurés par le laboratoire d'analyses sur des référents géologiques. La comparaison entre les pastilles de la même argile cuites à des températures différentes confirme que la différence de microstructure n'influence pas la mesure.

La microsonde électronique est en revanche sensible à la porosité du matériau qui va induire une perte de précision sur la mesure. Cependant, après normalisation, malgré cette

perte de précision, les différences de composition mesurées entre les pastilles cuites à différentes températures sont faibles, et pour cette technique la différence de microstructure du matériau ne semble pas influencer la mesure. Le principal problème que peut poser la microsonde pour ce type de matériau, c'est le volume d'analyse qui est de quelques μm^3. Si la taille du faisceau est de l'ordre de grandeur de certains grains comme le quartz ou l'hématite, nous obtenons des écarts types relativement importants entre les différents points de mesure divers. Cependant, en faisant varier le nombre de points de mesure, la valeur moyenne ne varie pratiquement pas et reste très proche des valeurs mesurées par ICP-AES, sur une quantité plus importante de matière. Nous avons aussi remarqué que quand le calcium est distribué de façon très hétérogène comme cela peut être le cas dans ce type de d'argile, il est difficile de mesurer sa concentration réelle par cette technique. Pour ces argiles plus riches en calcium, le potassium est également systématiquement surestimé par cette méthode. Mais, contrairement aux argiles, ce n'est pas le cas des engobes antiques. C'est donc bien une caractéristique propre à ces prélèvements argileux, peut-être liée à un problème de micro porosité.

Les analyses réalisées par PIXE nous montrent que les variations les plus significatives sont encore liées en grande partie à la nature et à l'hétérogénéité, en particulier en calcium, de ce type de matériel. Cette hétérogénéité entraîne des différences dans les valeurs des écarts types, entre les types divers d'argiles analysés mais également entre les deux productions de sigillées. Ces variations plus ou moins importantes selon le type de production sont caractéristiques de l'homogénéité de la préparation argileuse, mais, comme dans le cas des argiles, pour la plupart des engobes étudiés, les variations sont plus faibles à l'échelle de PIXE qu'à l'échelle de la microsonde. Généralement la méthode PIXE a tendance à sous-estimer systématiquement, par rapport aux autres techniques, les teneurs en éléments traces situées en limite du seuil de détection, comme le phosphore et le manganèse. Cela provient très certainement d'un nombre de coup statistiquement trop faible et pourrait être éventuellement corrigé si nécessaire par une augmentation du temps de comptage.

Les valeurs mesurées par PIXE sont très proches de celles obtenues par ICP-AES et microsonde électronique. Les problèmes majeurs auxquels nous sommes confrontés par cette technique, sont liés au fait que la mesure est directement réalisée sur la surface de l'échantillon. En effet, pour quelques fragments, les écarts types mesurés entre les deux méthodes pour le calcium peuvent être très élevés et dans ce cas, c'est le PIXE qui surévalue la quantité de calcium par rapport à la microsonde. Pour tous les vernis, la méthode PIXE surévalue aussi systématiquement le magnésium, même quand c'est seulement un élément mineur, alors que nous n'observions pas ce phénomène pour les prélèvements argileux. Il est donc fort probable qu'il s'agisse d'un problème de pollution de la surface de ces fragments de sigillées, due à leur milieu d'enfouissement. Cependant, pour l'échantillon **TSGBD24-A**, nous constatons une surestimation du calcium et du magnésium très importante, associée à une sous-estimation du fer et du potassium, qui le rapprocherait de la composition chimique de la pâte. Ainsi, comme nous pouvons le constater pour cet échantillon, il est possible que l'analyse d'un engobe trop fin soit perturbée par le signal de la pâte.

VII. Conclusion Générale

VII.A) D'un point de vue des sciences des matériaux :

Les vernis argileux étudiés ne sont pas des matériaux naturels au sens du géologue car ils peuvent réunir divers constituants ayant subi différentes transformations par l'homme au cours de leur préparation et de leur cuisson. Ils ne peuvent pas non plus être considérés comme un produit de synthèse au sens strict du chimiste ou du physicien, puisqu'ils sont constitués au départ d'un ensemble de minéraux argileux et rocheux plus ou moins altérés, pouvant présenter des stœchiométries variables et le plus souvent répartis de façon aléatoire. Bien qu'il présente une granulométrie très fine, c'est bel et bien un matériau complexe, et il est difficile d'en modéliser simplement le comportement en température. La multiplication et la combinaison de différentes méthodes à différentes échelles se sont donc avérées tout au long de cette étude d'un intérêt considérable. Nous avons pu effectivement constater que les engobes des sigillées, comme les différents échantillons argileux analysés, présentent une microstructure particulière liée à leur nature de départ, qui ne peut être observée et caractérisée dans son ensemble qu'à différentes échelles.

- Etudiés à l'échelle du MEB ou de la diffraction classique, donc sur des surfaces de quelques mm^2, ces vernis sont très homogènes chimiquement et minéralogiquement parlant, d'une zone d'analyse à l'autre sur un même fragment, mais également entre les différents tessons issus d'une même production. Qu'ils soient italiques ou sud-gaulois, ils présentent toujours les mêmes caractéristiques qui leur sont propres et qui sont cohérentes avec leur mode de cuisson oxydant. Les engobes étaient préparés à partir d'une argile non calcaire, riche en fer et surtout en potassium et présentant en général un rapport Al/Si proche des argiles de type illitique. Les cristaux étant, pour la majorité, inférieurs au micron, cette échelle ne nous permet pas de les observer et d'étudier leur répartition au sein de la matrice vitreuse. Cependant, l'étude de différents prélèvements argileux (fraction granulométrique <2µm), principalement illitiques et chimiquement compatibles avec les vernis antiques (riches en potassium et en fer), a permis de démontrer que l'on pouvait plus ou moins, à cette échelle, modéliser et prévoir le comportement des engobes en température, en fonction de leur composition globale de départ. Lors de la préparation d'un engobe, une grande partie des dégraissants naturels (quartz, carbonate, feldspath…) contenus dans l'argile brute est éliminée et seule la fraction la plus fine, majoritairement argileuse, est conservée. Le comportement de ce vernis va donc fortement se rapprocher de celui d'une argile pure. Ainsi, de la même façon que la présence de kaolinite entraîne la formation de mullite aux alentours de 1050°C (en atmosphère oxydante), en disparaissant, ces argiles illitiques vont entraîner la formation de deux phases riches en aluminium qui coexistent en plus ou moins forte proportion avec l'hématite : le spinelle ($MgAl_2O_4$), puis, à plus haute température, le corindon (αAl_2O_3). Une quantité suffisante de magnésium entraîne rapidement la formation du spinelle au sein de l'argile. Ces cristaux, en captant les atomes d'aluminium de la structure argileuse, favorisent la vitrification du reste de la structure. Ainsi plus l'engobe est riche en magnésium, et donc en spinelle, plus il se vitrifiera à basse température. Si la quantité de magnésium est en revanche suffisamment faible pour limiter la formation de spinelle et donc la consommation d'une grosse partie de l'aluminium, la structure illite conserve une certaine cohérence et commence à disparaître plus tardivement. La vitrification a ainsi lieu à plus haute température et c'est l'excédent d'aluminium de cette phase vitreuse qui conduit ensuite à la formation de corindon. Une quantité trop importante de calcium, élément très réactif, peut cependant influer sur la quantité de spinelle et de corindon formée en se combinant à différents éléments (Si, Al..) pour former de l'anorthite. Ce feldspath plagioclase en consommant une forte

proportion de l'aluminium disponible dans l'argile, limite ainsi la formation du spinelle et du corindon, de la même façon qu'il limite la formation de la mullite dans les argiles kaolinitiques.

Pour ce type de préparation argileuse, le magnésium va jouer un rôle majeur, et influer directement sur les propriétés mécaniques et optiques des vernis ainsi que sur la température de cuisson qu'il convient d'adopter. Pour les échantillons pauvres en magnésium, comme les vernis sud-gaulois, l'écart en température entre les différents maxima (densité, brillance et couleur) est plus faible, de sorte qu'en les cuisant entre 950°C et 1050°C, on peut obtenir, pour ce type d'argile, une qualité optimale aussi bien esthétique que mécanique. Les faibles teneurs en magnésium de ces argiles vont, de plus, favoriser la formation du corindon connu pour améliorer la résistance des matériaux et donc leurs propriétés mécaniques. Les prélèvements les plus riches en magnésium, comme les vernis italiques, commencent à se vitrifier plus tôt et ne nécessitent donc pas une température de cuisson aussi élevée que les précédents. En revanche, pour ce type d'argile, il n'existe pas de zone de recouvrement entre les maxima des trois critères esthétiques (brillance, longueur d'onde dominante et pureté d'excitation maximale).

Les argiles pauvres en magnésium, comme les vernis sud-gaulois vont donc aboutir à des engobes de meilleure qualité que les autres de type italique, mais nécessitent cependant des températures de cuisson plus élevées.

• Le fait que ces différentes phases, quartz, hématite, spinelle, corindon, anorthite et parfois mullite, puissent coexister dans un même système, est théoriquement assez improbable. L'homogénéité apparente de ces engobes est en effet principalement liée à l'échelle d'observation choisie. À l'échelle de la microsonde qui analyse un volume de matière de quelques μm^3, on constate en particulier des variations importantes du rapport Al / Si et des teneurs en potassium et en fer, entre les différents points de mesures. C'est un peu moins évident pour les engobes italiques encore relativement homogènes à cette échelle (**Figure VII.A.1**). Pour ces derniers, les variations en potassium observées sur le diagramme ne sont liées qu'aux différences existant entre les trois officines arétines étudiées. Cependant pour ces trois fabriques, on observe bien la présence de quelques points qui s'écartent des autres par un rapport Al/Si différent.

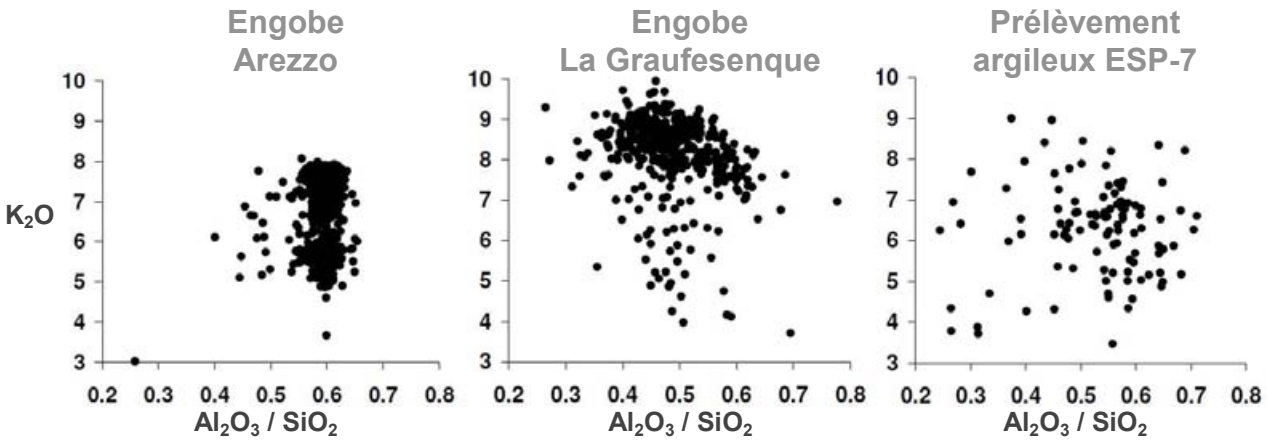


Figure VII.A.1 : Diagrammes de répartition des différents points de mesures réalisés par microsonde électronique sur les engobes des sigillées italiques (Arezzo) et de La Graufesenque ainsi que sur le prélèvement argileux **ESP-7**, finement décanté et cuit à 1050°C.

La combinaison de différentes méthodes, dont la microscopie électronique à transmission et la microdiffraction sur synchrotron, ont permis de visualiser la distribution minérale de ces vernis, la taille, la forme et la répartition des différents cristaux présents au sein de la matrice vitreuse, à l'échelle micrométrique et submicronique. À cette échelle, ils présentent effectivement une plus grande hétérogénéité. Le pourcentage de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline peut, comme le rapport Al /Si, varier d'une zone à l'autre, et on constate de plus que les cristaux d'hématite se concentrent plus particulièrement sous forme de clusters submicroniques répartis aléatoirement dans la matrice vitreuse. C'est ainsi que les zones certainement plus riches en silicium se caractérisent par la prépondérance de la phase amorphe, contrairement à d'autres, très riches en cristaux. Dans certaines régions contenant probablement au départ de la kaolinite, des cristaux de mullite peuvent être ponctuellement détectés, tandis que d'autres plus riches en calcium auront permis, localement, la formation d'anorthite. Les cristaux nanométriques de spinelle et de corindon se répartissent toutefois de façon plus homogène dans la matrice. Les premiers sont de forme aciculaire et orientés les uns par rapport aux autres parallèlement à la surface du vernis, ce qui est cohérent avec le fait qu'ils se sont formés directement au sein des sites octaédriques de l'illite en accélérant sa déstructuration, la libération du silicium contenu dans les octaèdres et donc la vitrification du reste de la matrice (**Figure VII.A.2**). Les cristaux de corindon qui se forment quant à eux dans la matrice vitreuse, présentent effectivement une forme arrondie caractéristique d'un milieu environnant liquide.

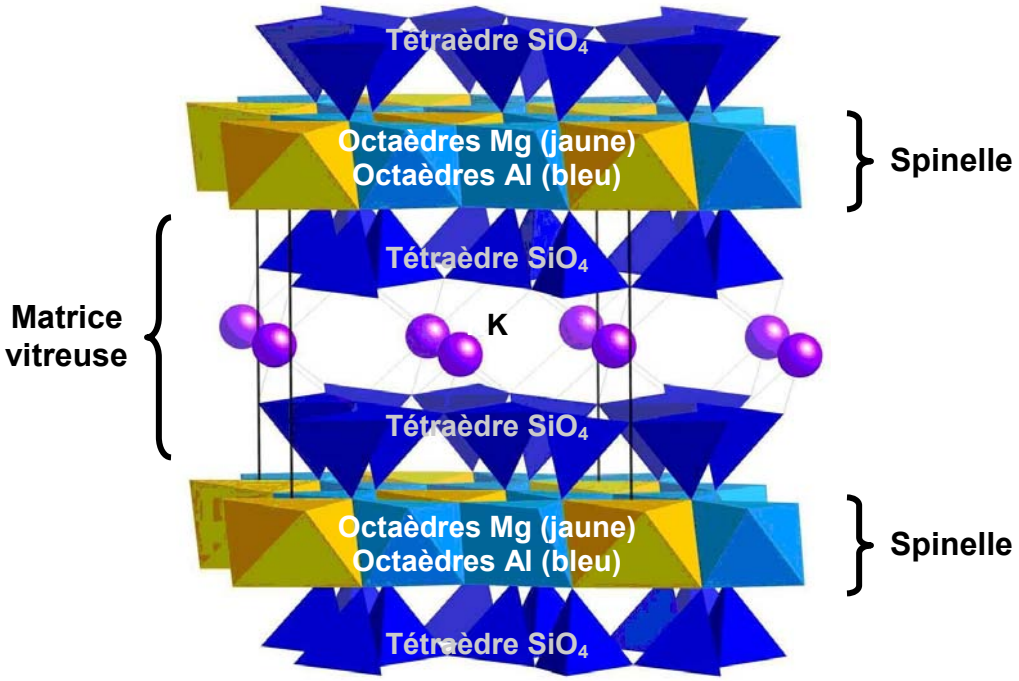


Figure VII.A.2 : Structure en feuillet des minéraux argileux dioctaédriques de type mica (illite, montmorillonite). Alternance de couches de tétraèdre SiO_4 et d'octaèdres contenant de l'aluminium (bleu) et du magnésium dans le cas de la Montmorillonite (jaune). Des atomes de potassium (violet) assurent la cohésion entre les feuillets de tétraèdres (Montmorillonite).

À cette échelle submicronique, les engobes se comportent donc comme un ensemble de petits systèmes chimiquement homogènes et plus ou moins indépendants les uns des autres, chaque micro-zone de composition chimique constante pouvant être considérée comme un ensemble hermétique indépendant de la matrice environnante. Cette microstructure

particulière nous permet d'expliquer la coexistence de différentes phases, qui ne peuvent normalement pas se former ensemble dans un milieu stable et homogène.

D'après les analyses réalisées par spectroscopie Raman, les cristaux d'hématite submicroniques responsables de la couleur rouge contiennent de l'aluminium et du titane au sein de leur structure. La présence d'aluminium et la petite taille de ces cristaux ont un effet analogue et entrainent un éclaircissement de la couleur. Le degré de substitution dépend de la nature de l'argile mais également de la température de cuisson, ce qui nous permet de différencier facilement, par cette technique non destructive, les productions italiques des sud-gauloises cuites à plus haute température.

Pour les engobes des présigillées, cette échelle d'observation submicronique voire nanométrique, n'est pas nécessaire puisqu'ils présentent déjà une forte hétérogénéité à l'échelle du MEB et se caractérisent par un mélange imparfait de deux argiles différentes : l'une de type illitique et l'autre plus proche des kaolinites. Pour ce type de productions cuites dans un four à flammes directes, l'utilisation d'une ligne synchrotron dédiée à la microfluorescence X qui permet de réaliser des mesures µXANES au voisinage du seuil K du fer, s'avère d'un intérêt considérable. En étudiant la répartition du fer II et du fer III, sur la coupe de certains fragments, il est en effet possible de mettre en évidence les variations importantes que peut arborer l'atmosphère de cuisson dans un four à flamme directe et de retracer ainsi les principales étapes du processus de cuisson.

VII.B) D'un point de vue archéologique :

VII.B.1) Les sigillées :

L'étude des engobes des différentes productions italiques et sud-gauloises nous a permis de mettre en évidence des variations systématiques entre ces deux productions. Les résultats obtenus sont cohérents avec une organisation différente des ateliers.

On constate des variations chimiques aussi bien au niveau des pâtes que des engobes entre les produits des trois officines arétines étudiées, ce qui implique qu'elles disposaient d'une certaine autonomie et liberté, du moins dans la préparation des argiles. Les ateliers arétins, installés sur différents domaines de propriétaires fonciers, semblent en effet fonctionner avec une certaine indépendance, profitant d'une organisation déjà établie bien avant la mise en place de la production de sigillées (campaniennes) (cf. § **I.A.5.a**). Les argiles utilisées pour les céramiques campaniennes sont relativement proches des engobes de sigillées et le saut technologique qu'ont dû franchir les potiers d'Arezzo (vers - 50), pour passer de la céramique à vernis noir à la sigillée, a principalement porté sur le mode de cuisson utilisé, avec les contraintes qu'il impliquait. Il semblerait que les ateliers se soient mis progressivement et individuellement à adopter un mode de cuisson en atmosphère oxydante, compatible avec les sigillées, tout en conservant la même organisation. Le contexte est très différent à La Graufesenque et le mode de fonctionnement des ateliers également. Quelle que soit la période considérée, aucune corrélation n'a pu être établie entre officine et composition chimique. Pour ce site producteur, toutes sont concentrées sur le même site et fonctionnent de manière beaucoup plus collective : les différents potiers utilisent tous la même argile pour les pâtes, la même préparation d'engobe, et les pièces sont cuites lors de cuissons communes, contrôlées par l'établissement de bordereaux d'enfournement. Cette organisation collective est plus adaptée à la production quasi-industrielle des sigillées et permet d'obtenir un produit plus homogène, à moindre coût. Comme pour la cuisson, on peut se demander si la préparation du vernis ne pouvait pas, elle aussi, être une opération commune à toutes les officines. En effet, la forte homogénéité des engobes de cette production, sur près d'un siècle,

suggére qu'une seule et même préparation argileuse était confectionnée en grande quantité et utilisée par toutes les officines. L'exemple des sigillées marbrées, produites dans ce centre, tend à appuyer cette thèse, puisque même si elles ne représentent seulement qu'un pour cent du volume global des produits retrouvés à La Graufesenque, plusieurs officines ont été impliquées dans sa fabrication. Le mobilier retrouvé n'est pas forcément représentatif de la production totale, cependant, d'après M. Génin, il semblerait qu'il n'existe pas de rapport entre la taille supposée d'une officine et le fait qu'elle produise ou non de la marbrée (**Génin M. et al., 2007**). Il est clair, en tout cas, qu'aucune des informations disponibles, aussi bien archéologiques que physiques, ne nous permet d'établir une corrélation entre les différentes officines de cet atelier et la préparation de l'engobe.

Quelles que soient les variabilités chimiques ou minérales mesurées au sein des différents ateliers, elles s'effacent devant celles qui existent entre ces deux types de productions. D'un point de vue granulométrique, les engobes italiques sont plus homogènes et plus fins que les engobes sud-gaulois qui contiennent des cristaux de quartz et d'hématite de plusieurs microns. Si l'on compare leur composition chimique, il est clair que, quel que soit l'atelier considéré, les engobes sud-gaulois se différencient des italiques par des teneurs plus faibles en sodium, mais surtout en magnésium. Ces variations chimiques entraînent une différence de microstructure entre ces deux productions. Les engobes italiques se caractérisent par la prépondérance de nanocristaux de spinelle de type $MgAl_2O_4$ de forme aciculaire, alignés et orientés parallèlement à la surface, tandis que les engobes sud-gaulois se distinguent par une proportion importante de nanocristaux de corindon (Al_2O_3) de forme arrondie, répartis aléatoirement dans la matrice vitreuse. Le corindon présente des propriétés intéressantes : il permet d'augmenter la tension superficielle et la résistance des matériaux vitrifiés et confère donc à ces engobes une bonne résistance mécanique aux frottements. Contrairement aux cristaux de spinelle, ils diminuent en revanche la translucidité du matériau.

D'un point de vue esthétique, les ateliers de La Graufesenque ont produit une sigillée avec un engobe plus rouge et qui peut atteindre un niveau de brillance deux fois plus important que les vernis italiens. Les produits des autres ateliers sud-gaulois ont une teinte intermédiaire entre les sigillées de La Graufesenque et les italiques et témoignent d'une cuisson moins bien maîtrisée. Aucun n'égale un rouge et un brillant aussi intense que les vernis des productions millavoises

Aucun n'égale le degré de qualité esthétique des productions millavoises.

Ces variations vont donc avoir une influence sur la couleur et la brillance, mais également sur les propriétés mécaniques. Les engobes des sigillées italiques nécessitent une température de cuisson trop faible pour permettre la vitrification de la pâte, ce qui entraîne une mauvaise adhérence entre les deux et donc à long terme un décollement de l'engobe. Les engobes des sigillées sud-gauloises, au contraire, nécessitent une température de cuisson plus importante qui va entraîner la vitrification de la pâte et donc une meilleure adhérence. Les contraintes mécaniques qui s'exercent entre les deux vont cependant conduire dans ce cas à des fissures perpendiculaires à la surface, parfois visibles à l'œil nu.

Le démarrage des productions sud-gauloises s'est donc accompagné d'une modification au niveau de la composition des vernis, qui a entraîné des variations de leur microstructure. Ces modifications influent directement sur la qualité esthétique et la résistance mécanique des engobes et les couvertes des sigillées sud-gauloises, au final plus rouges, plus brillantes et plus résistantes, vont toutefois nécessiter une température de cuisson plus importante, qui va entraîner un coût de production supplémentaire non négligeable.

Pour tous les ateliers de sigillées sud-gaulois étudiés, on constate l'emploi systématique d'un engobe pauvre en magnésium. L'étude des productions précoces de l'atelier de La Graufesenque (présigillées) a permis de montrer que les potiers ont utilisé des argiles de nature variée, sans doutes prélevées à proximité, pour fabriquer leurs vernis. Or tous ces engobes, quels qu'ils soient, sont également pauvres en magnésium. Pourtant les argiles prélevées dans des niveaux compatibles (permo-triasiques), aux environ des ateliers de La Graufesenque, d'Espalion et de Montans, présentent des teneurs en magnésium plus importantes, plus proches des vernis italiques. Se pose alors la question de l'origine de ce déficit en magnésium. Deux hypothèses sont envisageables : soit cette caractéristique est naturelle et propre à certains gisements, soit c'est une conséquence directe du processus adopté pour la préparation des engobes. Dans le premier cas, cela implique une recherche systématique d'argiles exemptes de magnésium qui, si on se base sur nos investigations géologiques, semblent très rares. On aurait alors affaire à une sélection adoptée volontairement par tous, et basée sur des critères difficilement identifiables.

La deuxième supposition impliquerait plutôt une spécificité dans la préparation des engobes, commune à tous les ateliers sud-gaulois et déjà adoptée par les ateliers de présigillées de La Graufesenque bien avant eux. Comme on l'a vu, au démarrage des productions de sigillées, les potiers de cet atelier ont utilisé la même argile pour la pâte que celle employée depuis une vingtaine d'années pour les productions précoces. Peut-être ont-ils également conservé certains procédés concernant la préparation du vernis. En effet la possibilité qu'un traitement particulier imposé à l'argile puisse permettre d'éliminer une partie du magnésium est envisageable. L'argile était peut-être mise à pourrir en tas à même le sol ou dans des bacs permettant l'écoulement des eaux, ce qui permettrait à l'eau de pluie d'entraîner le magnésium de l'argile (par échanges cationiques avec les ions H+) hors de la préparation et donc d'en éliminer une grosse partie. Ceci impliquerait que les ateliers de La Graufesenque aient adopté une organisation collective et de nouveaux procédés pour produire une céramique romaine, mais tout en conservant certaines habitudes et pratiques des potiers indigènes. Le résultat obtenu étant plus que satisfaisant au niveau de la qualité aussi bien esthétique que mécanique, on comprend aisément que ces procédés aient été par la suite conservés.

Quelle que soit l'origine de ce déficit en magnésium, il est clair, en tout cas, qu'un procédé ou une sélection particulière a bien été adoptée par tous les ateliers de sigillées sud-gaulois, cette modification par rapport aux produits italiques conduisant à la fabrication d'un produit de meilleure qualité. Ainsi, sous l'impulsion de négociants, probablement narbonnais pour La Graufesenque (A. Vernhet) et bordelais pour Montans (Th. Martin), les potiers sud-gaulois vont, dès les années 20 de notre ère, adopter un nouveau procédé typiquement romain (cuisson en atmosphère oxydante) et, pour La Graufesenque en particulier, mettre en place une organisation très collective (plus industrialisée), cohérente avec la production (de masse) de sigillées, mais tout en conservant un certain savoir faire indigène. D'un côté, on instaure un cadre strict en rapport avec les normes imposées par les négociants, ainsi les étapes délicates du processus, comme la cuisson ou la préparation de l'engobe sont effectuées collectivement. D'un autre côté, une certaine liberté est accordée aux potiers locaux qui ont alors conservé certaines habitudes concernant la façon de préparer le vernis et le choix de l'argile utilisée pour la pâte. Les ateliers de sigillées sud-gaulois ont donc adopté des techniques romaines tout en conservant un certain savoir-faire indigène.

VII.B.2) Les présigillées :

Ces productions précoces reproduisent les formes de la sigillée italique (même répertoire), mais leur mode de cuisson reste traditionnel et plus archaïque, les pièces étant cuites dans un four à flamme directe. La caractéristique principale des vernis rouges est l'absence quasi générale de grésage, qui les différencie singulièrement des productions de sigillées cuites en atmosphère oxydante (mode C). Bien que par ces deux aspects fondamentaux que sont la forme et la couleur, l'on puisse effectivement la considérer comme une «imitation» de sigillées, en terme de procédé, il s'agit bien d'un type de céramique différent cuit dans un four traditionnel et qui implique l'adaptation, la conservation puis la diffusion de nouveaux procédés qui lui sont propres. La production d'engobes rouges dans ce type de four générait des difficultés non négligeables, qui nécessitaient la présence d'artisans habitués à ces techniques et expérimentés dans ce type de cuisson, et non dans la cuisson oxydante en mode C des sigillées, très différente. L'atmosphère de cuisson dans un four à flamme directe peut arborer des variations importantes qui se traduisent indéniablement par des différences dans la couleur du vernis. Cependant les résultats obtenus sur les productions de Bram montrent très clairement que les potiers maîtrisaient parfaitement ce type de cuisson et, bien que certaines variations au niveau de la couleur soient certainement imputables aux aléas de la cuisson en mode A, ils ont volontairement choisi de produire des pièces à engobe noir aussi bien que d'autres à engobe rouge, transitoires entre la campanienne B et la sigillée. L'étude de ces productions montre clairement une adaptation des procédés de fabrication à ces fours traditionnels à flamme directe et une modification volontaire des préparations argileuses en fonction du type de vernis désiré : rouge ou noir. Les ateliers de Bram ont fabriqué, à leur début, des présigillées à vernis noir grésé ou non, cuites en mode A ou B, mais dès la première phase de production, on constate une volonté très nette d'obtenir des engobes rouges. Pour La Graufesenque, la présence d'une quelconque évolution est difficile à mettre en évidence sur une aussi courte période d'activité. Cependant on constate également, la mise en place systématique de différentes modifications dans la composition du vernis et dans la sélection des argiles, visant à retarder la vitrification de l'engobe et permettre ainsi sa réoxydation durant le refroidissement sous air (seule façon d'obtenir un vernis rouge dans un four à flammes nues).

• Dès la fin de la première phase de production, soit dès le début de fabrication des présigillées à engobe rouge, les potiers de Bram ont en effet essayé d'adapter la composition de l'engobe au mode de cuisson traditionnel utilisé, en mélangeant à la préparation illitique une argile de type kaolinitique riche en aluminium et en fer, moins fusible, qui permet d'obtenir des engobes rouges à des températures de cuisson aussi élevées que celles nécessaires généralement à l'obtention de vernis noir grésé. Si le contrôle de la cuisson est ainsi facilité, ce procédé ne semble pas pour autant améliorer la qualité du vernis et l'aspect de la céramique en général. Les différentes investigations menées sur les présigillées de Bram et sur quelques fragments de padane C de la vallée du Pô démontrent également l'adjonction d'hématite broyée dans la préparation des revêtements, qui se traduit par des teneurs en oxyde de fer deux fois plus importantes que les engobes des sigillées. Qu'il s'agisse d'hématite naturelle, comme dans ce cas présent, ou d'hématite obtenue par chauffage de goethite, l'idée d'utiliser des oxydes de fer pour renforcer la coloration rouge d'un enduit n'est pas en soi très originale : ce procédé était en effet déjà connu depuis longtemps de diverses populations, du Néolithique à l'Antiquité (**Passelac M. *et al.*, 2008**).

Si l'on constate une plus grande variabilité dans la composition des engobes des présigillées de La Graufesenque analysées, elle n'est que le résultat d'une recherche dans le but de produire plus facilement et de façon homogène un engobe rouge dans un four traditionnel. Cette étude montre clairement que les potiers de La Graufesenque, comme ceux de Bram, utilisaient volontairement deux types d'argile, certaines de type illitique proches des couvertes de sigillées et de campanienne B, plus adaptées à l'obtention de vernis noirs brillant, et une autre plus riche en aluminium et moins fusible favorisant la production d'un engobe rouge en cuisson réductrice. Ces deux types de préparation ont parfois été conjointement employés et disposés en couches superposées (La Graufesenque et Montans), mais également intimement mélangés, comme à Bram, ou dans les ateliers de la vallée du Pô, pour la padane C. L'observation de ces échantillons met également en évidence une parfaite maitrise du procédé de fabrication et de ce type de cuisson (mode A), avec la présence de quelques belles pièces à engobe rouge partiellement grésé (pour Bram) ou encore à la fois recouverte d'un vernis noir homogène et d'un autre rouge (La Graufesenque), signe d'une cuisson admirablement contrôlée et adaptée à l'argile sélectionnée.

Bien que ces productions témoignent de réalités et de contextes différents, elles correspondent bien à un produit fini et non à une phase de recherche et de tâtonnement en vue de produire de la vraie sigillée. Les ateliers de Bram qui n'évolueront pas en ateliers de vraie sigillée rouge et grésée, cuite en mode C, ont d'ailleurs produit de la présigillée durant plusieurs décennies et l'ont diffusé sur une large région. Il semble donc peu probable qu'à La Graufesenque ou à Montans, des potiers expérimentés dans la technique de la présigillée se soient subitement mis à produire, dans les années 20, une sigillée cuite en atmosphère oxydante d'une excellente qualité, sans l'impulsion de négociants (probablement narbonnais pour La Graufesenque, bordelais pour Montans) et l'intervention d'artisans spécialisés dans la production de sigillées cuites en mode C.

Techniquement, les potiers de La Graufesenque ont plutôt cherché, à la fin du premier siècle avant notre ère, à imiter les productions de présigillées des ateliers de Bram ou padans, déjà en activité depuis quelques années. Comme le précise M. Picon à juste titre, en conservant un mode de cuisson traditionnel (mode A et B), ces ateliers s'inscrivent dans un groupe de fabriques produisant à coût réduit (**Picon, 2002**). La mise en place de ces productions intermédiaires et bon marché pourrait répondre non seulement à un besoin local, mais aussi comme à Bram, à celui d'une zone plus large (de l'Atlantique à la Méditerranée), dans des régions où les premières productions arétines sont peu diffusées et à une époque où les importations de campanienne ont cessé. La production de vraies sigillées apparaît brutalement dans les années 20, faisant complètement disparaître les productions précoces.

Ateliers	Echantillons	Provenance	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
La Graufesenque	TSG10CeA (42)	La Graufesenque	0 - 20 AD	0.07	0.70	25.25	53.71	0.17	7.49	0.73	0.78	0.06	10.96	0.07
	TSG10CeE (44)		0 - 20 AD	0.06	0.98	28.68	51.23	0.15	9.05	1.11	0.74	0.03	7.91	0.04
	TSG10Ce/C (74)		0 - 20 AD	0.09	1.77	19.68	57.05	0.22	9.69	2.33	0.54	0.04	8.54	0.06
	TSG25CeA (38)		20 - 30 AD	0.05	0.95	23.57	54.09	0.13	8.94	1.40	0.78	0.04	10.00	0.06
	TSG25CeD (43)		20 - 30 AD	0.05	0.87	23.92	55.27	0.14	7.93	0.99	0.70	0.04	10.02	0.08
	TSG25CeI (39)		20 - 30 AD	0.08	1.01	28.92	51.33	0.15	8.94	1.16	0.74	0.04	7.56	0.09
	TSG30CeA (37)		20 - 40 AD	0.07	1.22	23.61	53.87	0.20	7.57	1.99	0.84	0.04	10.49	0.10
	TSG35G (78)		30 - 40 AD	0.09	1.34	24.34	56.81	0.18	9.73	1.84	0.69	0.05	4.84	0.09
	TSG50BrA (43)		40-60 AD	0.06	0.67	19.14	61.21	0.13	8.65	1.31	0.56	0.05	8.13	0.09
	TSG50BrB (36)		40-60 AD	0.09	1.04	23.82	53.32	0.12	8.16	1.34	0.69	0.05	11.25	0.12
	TSG50BrD (39)		40-60 AD-Drag.18/31	0.05	0.84	27.31	52.38	0.18	6.53	1.31	0.93	0.05	10.34	0.10
	TSG50BrE (30)		40-60 AD	0.08	1.10	24.64	52.38	0.15	8.14	1.55	0.78	0.05	11.07	0.07
	TSG50BrF (27)		40-60 AD	0.09	1.15	19.10	59.79	0.16	8.51	1.85	0.60	0.07	8.60	0.08
	TSG50BrH (40)		40-60 AD	0.07	1.03	19.27	59.61	0.14	8.41	1.54	0.57	0.06	9.23	0.08
	TSG50BrI (35)		40-60 AD-Drag.24/25	0.07	0.66	24.75	54.94	0.12	7.32	0.91	0.76	0.04	10.35	0.08
	TSG50CeA (41)		40-60 AD	0.07	0.76	20.77	59.27	0.15	7.62	1.14	0.63	0.04	9.46	0.09
	TSG50CeB (42)		40-60 AD	0.10	0.79	22.33	55.32	0.16	8.90	1.33	0.78	0.04	10.15	0.10
	TSG50NA (39)		40-60 AD	0.07	0.82	23.64	56.91	0.09	7.29	0.98	0.65	0.03	9.44	0.09
	TSG60C (76)		50 - 70 AD	0.06	0.99	27.86	49.75	0.24	7.72	1.26	0.85	0.06	11.12	0.09
	TSG60A (77)		50 - 70 AD	0.04	0.89	21.20	58.44	0.20	7.67	1.08	0.62	0.05	9.74	0.07
	TSG60D (35)		50 - 70 AD	0.08	0.76	22.51	55.98	0.16	8.59	1.50	0.72	0.04	9.58	0.08
	TSG60E (76)		50 - 70 AD	0.05	0.82	21.47	58.41	0.17	7.63	1.15	0.62	0.06	9.54	0.08
	TSG70CeA (22)		60 - 80 AD	0.05	0.84	25.37	54.01	0.22	7.41	1.22	0.73	0.04	10.03	0.08
	TSG70CeC (43)		60 - 80 AD	0.06	0.82	22.59	56.42	0.16	8.47	1.30	0.64	0.04	9.41	0.07
	TSG70CeF (35)		60 - 80 AD	0.04	1.23	22.26	56.45	0.16	8.20	1.46	0.75	0.07	9.32	0.05
	TSG75CeE (57)		70 - 80 AD	0.03	1.31	24.77	54.39	0.15	6.84	1.27	0.66	0.05	10.43	0.09
	TSG80A (75)		70 - 90 AD	0.05	0.91	20.88	58.08	0.22	6.68	0.86	0.79	0.05	11.39	0.09
	TSG80B (78)		70 - 90 AD	0.04	0.89	21.91	58.93	0.19	6.55	1.02	0.73	0.04	9.60	0.09
	TSG125A (77)		120 - 130 AD	0.05	0.98	21.93	57.64	0.20	7.85	1.15	0.91	0.04	9.16	0.10
	TSG125D (76)		120 - 130 AD	0.04	0.83	21.88	59.02	0.17	7.35	1.14	0.66	0.06	8.79	0.07
	TSGV1 (32)		40-60 AD-Drag. 29	0.04	0.88	22.79	56.12	0.18	8.26	1.16	0.72	0.06	9.72	0.08
	TSGV2 (44)		40-60 AD	0.04	0.77	27.99	52.15	0.15	6.73	0.90	1.03	0.04	10.13	0.07
	TSGIV-D29B-B	Iruna Veleia	Dr29b	0.09	0.98	21.40	56.80	0.21	9.41	1.84	0.69	0.05	8.44	0.09
	TSG50-GL1 (27)	Glanum	40-55 AD-Drag.24/25	0.07	1.01	24.72	53.03	0.19	8.69	1.39	0.70	0.07	10.07	0.07
	TSG60-GL2 (32)		55-65 AD-Drag. 27	0.07	0.73	22.94	57.60	0.20	6.98	0.83	0.78	0.04	9.76	0.06
	TSG80-GL3 (36)		65-95 AD-Drag. 27	0.05	0.95	20.83	59.03	0.17	8.22	1.16	0.61	0.06	8.85	0.08
	TSG100-GL5 (40)		Fin 1er s.Drag.33	0.07	0.74	21.08	57.58	0.13	8.82	1.31	0.71	0.05	9.45	0.07
	TSG100-GL7 (21)		Fin 1er s.Drag.35/36	0.07	1.15	20.48	57.55	0.16	8.99	1.64	0.53	0.04	9.34	0.05
	TSG100-GL8 (33)		80-110 AD-Drag18/31	0.05	0.91	20.45	58.22	0.17	9.25	1.28	0.62	0.04	8.94	0.08
	TSG100-GL11 (34)		Début 2e s.-Hermet 24	0.06	0.84	22.30	57.37	0.16	7.72	1.26	0.65	0.05	9.52	0.07
	TSG100-GL12 (38)		Fin 1er s.Drag.37	0.07	0.90	23.72	56.56	0.15	7.38	1.19	0.69	0.04	9.22	0.06

Ateliers	Echantillons	Provenance	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
	TSGFrD17A (30)	La Graufesenque fosse "Fronto"	G88-Drag.17	0.07	0.80	23.23	55.86	0.14	7.91	1.14	0.75	0.03	9.97	0.10
	TSGFrD17B (46)		G88-Drag.17	0.07	0.71	22.85	56.89	0.13	7.31	1.01	0.80	0.03	10.13	0.07
	TSGFrD17D (41)		G88-Drag.17	0.17	0.82	21.62	55.63	0.12	9.81	1.12	0.73	0.04	9.90	0.04
	TSGFrD24B (38)		G88-Drag.24/25	0.07	0.75	25.56	53.00	0.15	7.80	0.95	0.89	0.05	10.72	0.06
	TSGFRD24C (38)		G88-Drag.24/25	0.07	1.08	24.30	54.93	0.15	8.74	1.06	0.82	0.04	8.74	0.06
	TSGFrD2B (43)		G88-Drag.24/25	0.07	0.71	22.42	56.37	0.16	8.60	1.02	0.71	0.03	9.82	0.09
	TSGFrD2C (35)		G88-Drag.2/21	0.06	0.79	23.06	56.93	0.16	8.49	0.97	0.67	0.04	8.79	0.05
	TSGFrD2D (42)		G88-Drag.2/21	0.08	1.00	22.41	55.22	0.16	9.56	1.50	0.72	0.05	9.20	0.10
	TSGFRD17C (54)		G88-Drag.17	0.09	1.01	23.69	54.25	0.16	8.50	1.12	0.71	0.05	10.35	0.06
	TSGFRD17C (54)		G88-Drag.17	0.09	1.01	23.69	54.25	0.16	8.50	1.12	0.71	0.05	10.35	0.06
	TSGFRD17E (41)		G88-Drag.17	0.35	0.94	21.92	52.11	0.16	8.78	5.84	0.66	0.04	9.06	0.14
	TSGFRD17F (44)		G88-Drag.17	0.35	1.42	22.60	52.41	0.31	6.52	7.03	0.71	0.04	8.47	0.14
	TSGFRD29A (37)		G88-Drag.29	0.08	0.94	23.12	55.42	0.17	8.41	1.21	0.72	0.04	9.83	0.06
	TSGFRD29A (37)		G88-Drag.29	0.08	0.94	23.12	55.42	0.17	8.41	1.21	0.72	0.04	9.83	0.06
	TS6BD24A (43)	Bram	bol-Drag.24/25b (db :70 mm)	0.08	0.83	26.37	51.01	0.22	8.11	1.85	0.75	0.06	10.65	0.08
	TSGBD24B (45)		bol-Drag.24/25b (db :110 mm)	0.08	0.88	20.97	57.33	0.18	8.66	1.33	0.60	0.04	9.88	0.06
	TS6BD29A (44)		bord et frise-Dr29b (rinceau)	0.07	0.92	20.87	58.06	0.17	8.40	1.68	0.58	0.05	9.11	0.08
	TSGBD29B (43)		bord et frise-Dr29b (rinceau)	0.06	0.82	25.80	52.10	0.21	7.95	1.16	0.93	0.03	10.86	0.07
	TS6BD29C (39)		bord et frise-Dr29b (rinceau)	0.04	0.83	26.76	50.96	0.23	7.65	1.08	0.99	0.05	11.33	0.08
	TS6BD29D (43)		bord-Dr29b (rinceau/imb.)	0.05	0.93	21.83	56.43	0.19	8.59	1.46	0.64	0.05	9.78	0.04
	TS6BD29E (43)		panse-Dr29b (rinceau/imb.)	0.05	0.77	22.41	56.26	0.22	8.20	1.12	0.66	0.05	10.16	0.09
	ESP-05-16 (35)	Espalion (12)	forme lisse	0.32	0.99	22.10	56.52	0.16	8.50	1.37	0.66	0.07	9.23	0.08
	ESP-05-18 (35)	Barret (16)	tasse	0.04	0.96	21.05	60.34	0.18	7.13	0.98	0.62	0.04	8.59	0.07
	ESP-05-10 (35)	Brive (19)	Drag. 29	0.08	1.11	21.59	57.78	0.17	8.45	1.37	0.62	0.05	8.69	0.10
	ESP-05-11 (35)	Brive (19)	Drag. 29	0.06	1.43	29.83	48.08	0.10	8.32	1.28	0.90	0.07	9.86	0.06
	ESP-05-23 (35)	Rodez (12)	Drag. 37	0.05	0.85	20.92	58.81	0.13	7.87	1.23	0.61	0.05	9.42	0.07
	ESP-05-25 (35)	Rodez (12)	Drag. 24	0.11	1.71	18.68	59.64	0.23	8.23	1.31	0.92	0.04	9.06	0.07
	ESP-05-27 (35)	Rodez (12)	Ri.9	0.05	1.27	24.26	53.74	0.12	8.22	1.36	0.74	0.06	10.11	0.06
	ESP-05-36 (35)	Rodez (12)	Drag. 29	0.06	1.17	24.73	53.02	0.14	8.09	1.25	0.80	0.06	10.61	0.08
	ESP-05-2 (35)	Périgueux (24)	Drag. 29	0.04	0.62	22.12	59.72	0.17	6.65	0.81	0.70	0.04	9.05	0.08
	ESP-05-46 (35)	Périgueux (24)	Drag. 29	0.10	1.13	24.88	52.01	0.17	8.30	1.31	0.74	0.07	11.22	0.06
	ESP-05-47 (35)	Périgueux (24)	Drag. 29	0.05	0.83	20.67	61.66	0.16	6.92	0.86	0.56	0.03	8.17	0.09
	ESP-05-55 (66)	Carrade (12)	forme lisse-Drag. 35/36?	0.08	0.99	24.04	53.93	0.13	8.13	1.43	0.71	0.04	10.45	0.07
	ESP-05-62 (35)		bord d'assiette Drag.15/17	0.05	0.66	24.28	56.93	0.15	6.09	0.81	0.84	0.05	10.08	0.07
	ESP-05-67 (35)		vasque de coupe-Drag.36?	0.03	0.81	27.38	52.03	0.20	6.84	0.95	0.84	0.06	10.80	0.06
	ESP-05-68 (53)		coupe-Drag.36?	0.06	0.92	25.24	55.20	0.22	6.74	1.75	0.77	0.05	8.99	0.06
	ESP-05-69 (52)		bord d'assiette-Drag.15/17	0.05	0.71	25.09	55.96	0.19	6.28	0.94	0.83	0.04	9.81	0.10

Annexe -1 : Composition élémentaire des engobes des sigillées de La Graufesenque, obtenue par microsonde électronique (le nombre de points d'analyse par échantillon est donné entre parenthèses). La plupart des ces données ont été publiées avec leur écart type (**Sciau et *al.*, 2007**).

Ateliers	Echantillons	Provenance	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
Espalion	Esp05-1 (35)	Périgueux (24)	Drag. 29	0.04	0.68	23.23	57.47	0.23	6.34	0.65	0.69	0.04	10.57	0.07
	Esp05-3 (35)	Périgueux (24)	Drag. 37	0.04	0.89	28.47	50.79	0.26	6.87	1.14	0.79	0.08	10.60	0.07
	Esp05-5 (35)	Villetoureix (24)	Drag. 29	0.06	1.11	24.45	55.62	0.16	7.11	1.28	0.75	0.05	9.30	0.10
	Esp05-6 (35)	Cahors (46)	Drag. 29	0.06	1.27	25.20	53.77	0.20	7.05	1.24	0.71	0.06	10.35	0.09
	Esp05-7 (35)	Brive (19)	Drag. 30	0.03	0.89	21.96	59.21	0.19	6.33	0.68	0.67	0.05	9.94	0.06
	Esp05-8 (35)	Brive (19)	Drag. 37	0.04	1.18	26.64	54.02	0.19	7.23	1.06	0.67	0.05	8.85	0.07
	Esp05-9 (35)	Brive (19)	Drag. 29	0.04	1.07	23.70	55.52	0.18	7.22	0.97	0.71	0.07	10.42	0.10
	Esp05-13 (35)	Brive (19)	Drag. 37	0.04	0.88	30.47	48.61	0.23	7.10	1.08	0.82	0.08	10.64	0.06
	Esp05-14 (35)	Brive (19)	Drag. 29	0.03	0.97	22.04	57.78	0.18	6.77	0.91	0.82	0.06	10.38	0.05
	Esp05-15 (35)	Espalion (12)	forme lisse	0.04	0.97	24.38	55.56	0.20	7.37	1.15	0.76	0.05	9.44	0.08
	Esp05-17 (35)	Saintes (17)	Déch. 67	0.04	0.79	25.20	55.64	0.20	6.20	0.92	0.81	0.04	10.07	0.07
	Esp05-19 (35)	Jublains (53)	Drag. 29	0.03	0.89	23.52	56.68	0.17	6.75	0.74	0.70	0.05	10.39	0.08
	Esp05-20 (35)	Aurillac (15)	Drag. 30	0.04	0.95	27.13	51.43	0.17	6.74	1.13	0.84	0.06	11.46	0.04
	Esp05-21 (35)	Rodez (12)	Drag. 37	0.05	0.81	25.08	57.09	0.18	4.93	0.70	0.81	0.05	10.24	0.06
	Esp05-22 (35)	Rodez (12)	Drag. 29	0.04	0.72	26.76	55.17	0.19	5.29	0.61	0.85	0.05	10.25	0.07
	Esp05-24 (35)	Rodez (12)	Drag. 29	0.05	1.13	25.50	55.75	0.16	6.71	0.94	0.77	0.03	8.86	0.10
	Esp05-26 (35)	Rodez (12)	Déch.67	0.03	0.80	21.91	58.11	0.18	7.50	1.05	0.66	0.06	9.61	0.09
	Esp05-28 (35)	Rodez (12)	Drag. 29	0.04	0.84	21.99	57.67	0.20	7.00	1.08	0.65	0.06	10.40	0.07
	Esp05-29 (35)	Rodez (12)	Drag. 37	0.03	0.90	25.93	54.92	0.24	6.30	1.05	0.73	0.04	9.77	0.08
	Esp05-30 (35)	Rodez (12)	Drag. 37	0.04	0.70	28.74	50.84	0.25	5.91	0.85	0.88	0.05	11.67	0.08
	Esp05-31 (35)	Rodez (12)	Ri.8	0.03	0.98	25.12	53.96	0.16	6.68	0.83	0.78	0.06	11.32	0.08
	Esp05-33 (35)	Montrozier (12)		0.04	0.81	20.81	59.79	0.21	7.40	1.05	0.67	0.05	9.10	0.07
	Esp05-34 (35)	Montrozier (12)	Ri.8	0.06	0.83	21.67	58.61	0.19	6.91	1.10	0.68	0.06	9.82	0.06
	Esp05-35 (35)	Montrozier (12)	Drag. 27	0.04	1.05	29.70	49.98	0.16	7.21	1.37	0.87	0.05	9.52	0.07
	Esp05-37 (35)	Rodez (12)	Ri.8	0.04	0.78	20.07	61.75	0.24	7.04	1.04	0.52	0.04	8.42	0.05
	Esp05-38 (35)	Rodez (12)	Ri.8	0.07	1.17	22.70	57.90	0.22	6.74	1.83	0.96	0.06	8.25	0.10
	Esp05-39 (35)	Rodez (12)	Dr.24	0.08	1.26	24.33	54.53	0.19	6.76	2.78	0.69	0.08	9.23	0.08
	Esp05-40 (35)	Rodez (12)	Ri.8	0.04	0.91	22.04	58.60	0.14	7.01	0.94	0.72	0.06	9.47	0.07
	Esp05-41 (35)	Rodez (12)	Ri.8	0.06	0.82	30.34	46.26	0.20	5.89	1.54	1.01	0.09	13.72	0.08
	Esp05-42 (35)	Rodez (12)	Drag. 27	0.10	0.87	24.13	56.38	0.20	5.40	0.96	0.80	0.06	11.06	0.06
	Esp05-43 (35)	Montignac (24)	Ri.8	0.10	0.84	24.26	55.75	0.16	7.08	0.86	0.74	0.05	10.06	0.09
	Esp05-44 (35)	Espalion (12)	Drag. 29	0.03	0.70	31.02	47.43	0.48	6.25	1.01	0.90	0.06	12.02	0.08
	Esp05-45 (35)	Périgueux (24)	Drag. 29	0.05	0.96	30.32	48.30	0.18	7.17	1.46	0.83	0.07	10.60	0.04
	Esp05-48 (35)	Périgueux (24)	Drag. 37)	0.03	0.74	30.47	49.25	0.30	6.13	0.83	0.86	0.04	11.29	0.08
	Esp05-49 (35)	Périgueux (24)	Déch. 67	0.06	0.85	27.96	50.71	0.26	6.59	1.41	0.87	0.06	11.17	0.07
	Esp05-50 (35)	Périgueux (24)	Drag. 29	0.02	0.63	22.92	58.03	0.15	6.67	0.76	0.76	0.04	9.92	0.10

Annexe - 2 : Composition élémentaire des engobes des sigillées d'Espalion, obtenue par microsonde électronique (le nombre de points d'analyse par échantillon est donné entre parenthèses). La plupart des ces données ont été publiées avec leur écart type (**Tilhard, 2009**).

Ateliers	Echantillons	Provenance	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
Carrade	Esp05-52 (35)	Dépôt SRA Toulouse	Drag. 37 avec oves et décor	0.10	1.04	29.40	53.43	0.21	4.65	0.65	0.82	0.05	9.57	0.08
	ESP05-53 (35)		Drag. 37 avec oves et décor	0.08	0.87	30.39	51.69	0.19	4.63	0.65	0.77	0.06	10.59	0.08
	ESP05-54 (35)		Drag. 37 avec oves et décor	0.09	0.94	31.39	50.52	0.17	4.70	0.69	0.84	0.05	10.52	0.09
	ESP05-56 (35)		tasse-Drag. 27-est. PVD( )	0.06	0.82	23.68	58.31	0.13	4.96	0.54	0.69	0.04	10.70	0.08
	ESP05-57 (35)		Drag. 37 avec marque Primus	0.03	0.93	27.09	52.21	0.19	6.57	0.87	0.84	0.06	11.14	0.08
	ESP05-58 (35)		Drag. 37 avec oves et décor	0.08	0.70	30.19	51.40	0.15	4.55	0.64	0.84	0.07	11.31	0.07
	ESP05-59 (35)		Drag. 37 avec oves et décor	0.08	1.14	30.58	51.33	0.19	4.88	0.62	1.04	0.05	10.00	0.08
	ESP05-60 (35)		Drag. 37 : bord avec oves	0.08	0.82	31.15	50.42	0.22	4.94	0.64	1.05	0.05	10.53	0.09
	ESP-05-61 (53)		Drag. 37	0.19	0.94	30.85	50.24	0.24	4.96	1.04	0.85	0.05	10.57	0.09
	ESP-05-63 (46)		Drag. 37	0.11	1.11	30.90	50.99	0.23	4.71	0.82	0.80	0.05	10.21	0.07
	ESP05-64 (35)		tasse Ritt.8 (bord)	0.07	1.01	33.31	48.14	0.21	5.03	0.92	1.13	0.04	10.07	0.07
	ESP05-65 (35)		bord d'assiette Drag.18	0.05	0.85	21.94	61.46	0.16	4.65	0.60	0.69	0.05	9.48	0.08
	ESP05-66 (35)		bord d'assiette Drag.18	0.06	1.63	26.11	52.40	0.12	4.87	1.27	0.59	0.03	12.86	0.05
Aspiran	ASP-11 (35)	Aspiran		0.79	1.53	19.79	57.23	0.23	7.74	1.26	1.01	0.04	10.31	0.07
	ASP-04 (39)			0.89	1.42	23.11	54.54	0.15	8.24	1.12	0.63	0.03	9.81	0.07
	ASP-01 (38)			0.67	1.13	20.52	57.36	0.25	8.51	1.09	0.52	0.04	9.82	0.08
	ASP-02 (35)			1.22	1.09	24.49	53.94	0.17	6.40	1.15	0.85	0.04	10.58	0.06
	ASP-06 (38)			0.79	1.21	23.19	59.02	0.15	5.84	0.95	0.69	0.03	8.07	0.06
	ASP-08 (36)			0.85	1.11	20.17	56.84	0.20	7.99	1.61	0.59	0.06	10.51	0.08
	ASP-09 (45)			1.04	2.93	26.63	49.42	0.10	8.20	0.99	0.77	0.05	9.79	0.09
	ASP-12B (33)			0.74	1.05	22.04	58.08	0.09	8.16	1.15	0.60	0.03	7.98	0.08
Le Rozier	TSROZ-1 (38)	Le Rozier		0.06	1.01	22.40	58.23	0.16	7.11	1.01	0.74	0.03	9.17	0.08
	TSROZ-2 (38)			0.05	1.11	22.70	58.25	0.15	6.71	1.08	0.74	0.05	9.05	0.09
	TSROZ-3 (38)			0.04	1.21	22.71	59.58	0.14	5.13	0.93	0.64	0.04	9.51	0.07

Annexe - 3 : Composition élémentaire des engobes des sigillées de Carrade, Aspiran et Le Rozier, obtenue par microsonde électronique (le nombre de points d'analyse par échantillon est donné entre parenthèses).

Ateliers	Echantillons	Provenance	Caractéristiques	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	BaO
Montans	TSMIA (35)	Montans		0.15	0.99	30.59	44.14	0.10	6.96	1.29	0.73	0.05	14.93	0.08
	TSMIB (40) (35)		30 - 60 AD	0.33	1.11	30.62	43.81	0.07	9.29	0.98	1.17	0.04	12.51	0.06
	TSMIC (35)			0.21	0.78	32.14	45.27	0.07	8.77	1.35	0.74	0.04	10.56	0.08
	TSMID (35)			0.14	1.63	28.88	46.91	0.09	8.48	1.59	0.62	0.04	11.53	0.09
	TSMIE (35)			0.28	1.20	31.98	44.86	0.08	9.21	1.67	0.70	0.05	9.90	0.07
	TSMIF (35)		30 - 60 AD	0.18	1.03	31.20	43.48	0.08	8.37	2.36	0.83	0.04	12.37	0.08
	TSMIG (37)		50 - 100 AD	0.25	0.81	31.99	44.94	0.09	7.62	2.82	0.89	0.04	10.45	0.09
	TSMIH (35)		50 - 100 AD	0.26	1.04	31.36	43.19	0.08	9.27	1.13	0.83	0.04	12.73	0.05
	TSMII (40)			0.43	1.01	31.44	43.66	0.08	10.21	1.00	0.71	0.04	11.33	0.09
	TSMIJ (35)			0.44	0.98	31.48	43.84	0.08	10.59	1.03	0.71	0.03	10.74	0.07
	TSMIK (35)			0.26	1.19	32.93	46.38	0.08	9.39	1.11	0.82	0.04	7.68	0.11
	TSMFEL1 (35)			0.22	0.75	32.72	46.64	0.09	7.58	1.03	0.78	0.06	10.04	0.08
	TSMFEL2 (35)			0.29	1.32	32.39	42.99	0.51	8.38	1.84	0.75	0.06	11.43	0.04
	TSMFEL3 (35)			0.18	0.82	29.30	42.39	0.11	15.65	0.14	0.76	0.04	10.54	0.07
	TSMFEL4 (35)			0.44	1.01	31.37	44.36	0.08	10.89	0.82	0.72	0.05	10.20	0.05
	TSMLAS1 (35)			0.41	1.00	31.55	44.05	0.07	10.15	1.24	0.71	0.05	10.67	0.09
	TSMLAS2 (35)			0.20	0.97	32.33	45.00	0.10	8.84	0.80	0.86	0.04	10.79	0.07
	TSMLAS3 (35)			0.32	0.97	32.07	44.40	0.09	9.46	1.41	0.93	0.09	10.20	0.05
	TSMTH1 (35)		80 - 110 AD	0.16	1.24	32.05	45.02	0.27	7.21	1.38	0.71	0.03	11.80	0.11
	TSMTH2 (35)			0.41	1.38	28.95	45.95	0.28	10.31	1.60	0.88	0.05	10.08	0.10
	TSMTH3 (35)		15 - 40 AD	0.28	1.36	25.40	48.31	0.34	8.74	2.87	0.70	0.07	11.86	0.08
	TSMIIA (40)		2e s.AD	0.23	1.28	31.75	45.45	0.10	7.13	1.43	0.83	0.05	11.65	0.09
	TSMIV-A (38)	Irun Veleia		0.30	1.10	31.55	45.60	0.10	9.46	1.32	1.13	0.05	9.31	0.08
	TSMIV-D36-B (41)		Drag. 36	0.65	1.33	31.11	44.44	0.12	9.91	2.16	0.96	0.06	9.19	0.07
	TSMIV-D29B-C (41)		Drag. 29	0.50	1.21	31.13	44.55	0.09	10.48	1.52	0.63	0.04	9.79	0.06
	TSMIV-D15-D (40)		Drag. 15	0.24	1.06	32.28	45.90	0.09	9.07	1.37	0.79	0.04	9.10	0.07
	TSMIV-D29-E (40)		Drag. 29	0.20	1.07	31.95	45.06	0.10	8.96	1.59	1.04	0.05	9.92	0.07
	TSMIV-D29B-F (37)		Drag. 29	0.53	1.21	31.52	44.56	0.08	10.51	1.64	0.72	0.04	9.12	0.06
	TSMIV-D27-G (38)		Drag. 27	0.25	1.01	30.58	42.51	0.09	14.72	0.76	0.66	0.06	9.30	0.07
	TSMIV-D36-H (40)		Drag. 36	0.56	1.40	31.28	44.94	0.12	10.11	1.85	0.66	0.04	8.97	0.07
	TSMIV-D29-I (40)		Drag. 29	0.62	1.69	29.13	47.78	0.14	10.49	1.39	0.46	0.04	8.16	0.10
	TSGIV-D15-A (40)		Drag. 15	0.21	1.43	29.93	48.11	0.12	9.57	1.72	0.50	0.04	8.31	0.07
	TSGIV-D29B-C (38)		Drag. 29	0.21	1.23	32.19	45.65	0.11	8.97	1.55	0.68	0.04	9.32	0.06
	TSMBD29 (39)	Bram	bord et frise-Drag. 29b (rinceau)	0.26	1.05	32.13	44.91	0.10	9.03	0.88	0.79	0.04	10.73	0.08
	TSMBA (32)		bol 100-125	0.57	1.40	31.31	43.80	0.10	9.62	1.75	0.91	0.05	10.43	0.05
	Esp05-4 (35)	Villetoureix (24)	Drag. 24	0.22	1.30	30.27	44.98	0.31	8.44	1.25	0.73	0.05	12.37	0.07
	Esp05-51 (35)	Montignac (24)	Drag. 27	0.27	1.28	30.48	45.63	0.10	8.46	1.57	0.91	0.05	11.19	0.07

Annexe - 4: Composition élémentaire des engobes des sigillées de Montans, obtenue par microsonde électronique (le nombre de points d'analyse par échantillon est donné entre parenthèses).

Bibliographie

• **Alexander C.**, *The Workshop of Perennius*, The Metropolitan Museum of Art Bulletin, New Series, V. 2, N° 5, **1944**.

• **Aras A.**, *The change of phase composition in ceramic bodies in kaolinite-and illite-rich clay-based ceramic bodies*, Applied Clay Science, 24, p. 257-269, **2004**.

• **Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G. et Laub D.**, *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission*, tome 2, PUSE, Saint-Etienne, **2007**.

• **Ayrinhac F.**, *Valorisation des cendres volantes de chaudière à lit fluidisé circulant dans la filière du génie civil*, Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, **2005**.

• **Balsan *L.***, *Mélanges Louis Balsan*, extraits des « Procès- Verbaux de la Société des Lettres, Sciences et Arts de l'Aveyron », XXXIX, Rodez, **1968**.

• **Balty J.-C., Bouquillon A., Chabanne D., Mirguet C., Schaad D., Sciau Ph. et Servelle C.**, *Les bustes impériaux en sigillée*, dans **Schaad D., 2007**, p. 241-260, **2007**.

• **Bariand P., Cesbron F., Jeffroy J.**, *Les minéraux, leurs gisements, leurs associations,* Ed. du BRGM, Meung-sur-Loire, **1978**.

• **Bémont C.,** *Recherches méthodologiques sur la céramique sigillée, les vases estampillés de Glanum*, Bibliothèque des Ecoles françaises d'Athènes et de Rome, n° 227, Paris, **1976**.

• **Bémont C. et Jacob J.-P.**, *La terre sigillée gallo-romaine ; lieux de production du Haut Empire : implantations, produits, relations*, « Documents d'Archéologie Française », 6, Maison des Sciences de l'Homme, Paris, **1986**.

• **Bémont C., Vernhet A. et Beck F.**, *La Graufesenque. Village de potiers gallo-romains*. Ministère de la Culture et de la Communication, **1987**.

• **Bersani D., Lottici P. P. et Montenero A.**, *Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol–gel syntheses*, Journal of Raman Spectroscopy, V. 30, Issue 5, p. 355-360, May **1999**.

• **Bersani D., Lottici P. P. et Montenero A.**, *A micro-Raman study of iron-titanium oxides obtained by sol-gel synthesis*, Journal of Materials Science, V. 35, n°17, p. 4301-4305, **2000**.

• **Bird J. W. et Fawcett J. J.**, *Stability Relations of Mg-Chlorite-Muscovite and Quartz between 5 and 10 kb Water Pressure*, Journal of Petrology, V. 14, n°3, P. 415-428, **1973**.

• **Borgia I., Burgio L., Corsi M., Fantoni R., Palleschi V., Salvetti A., Squarcialupi M.C. et Tognoni E.**, *Self-calibrated quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy: application to pigment analysis*, Journal of Cultural Heritage, S281-S286, **2000**.

• ***Boucly J.-L. et Carmelez J.-C.***, *La céramique marbrée du Musée de Bavai*, Gallia Paris, V. 38, n°2, p. 279-289, **1980**.

• **Blanc A.**, *Les techniques utilisées dans les grands ateliers de potiers de l'Antiquité*, Revue Archéologique de l'Est, p. 267-289, **1963**.

• **Blanc A.**, *La terre sigillée gallo-romaine. Quelques observations faites au Laboratoire de Valence,* Revue archéologique du Centre de la France, V. 4, n° 4-1, p. 21-30, **1965**.

• **Braemer F.**, *La céramique à engobe rouge de l'âge du fer à Bassit*, I. F. A. P.O., Damas, Syria 63, Institut Francais du Proche-Orient, **1986**.

• **Calligaro T., Dran J.-C., Ioannidou E., Moignard B., Pichon L. et Salomon J.**, *Development of an external beam nuclear microprobe on the Aglae facility of the Louvre museum*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 161-163, p. 328-333, **2000**.

• **Calligaro T., Dran J.-C., Moignard B., Pichon L., Salomon J. et Walter Ph.**, *Ion beam analysis with external beams: Recent set-up improvements*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 188, p. 135-140, **2002**.
• **Carignan J. et l'équipe du SARM de Nancy**, *Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and on-line liquid chromatography*, ICP-MS.GNL, 25, p. 187-198, **2001**.
• **Chase C. H.**, *The Loeb collection of Arrétine pottery*, New-York, p 13-35, **1908**.
• **Chase C. H.**, *Museum of fine arts, Boston : Catalogue of Arrétine pottery* , Boston et New-York, p 9-26, **1916**.
• **Cremers D.A., Ferris M.J. et Davies M.**, *Transportable laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) instrument for field-based soil analysis*, Proceedings SPIE, V. 2835, p. 190-200, **1996**.
• **Curle, J.**, A Roman *Frontier Post and its People: the Fort at Newstead in the Parish of Melrose*, Glasgow, **1911**.
• **De Faria D. L. A., Venâncio Silva S. et De Oliveira M. T.**, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*, Journal of Raman Spectroscopy, V. 28, p. 873-878, November **1997**.
• **De Graef M.**, *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*, Cambridge University Press, **2003**.
• **Déchelette J.**, *Les vases céramiques ornés de la gaule romaine*, Paris, Picard, 2 vol., **1904**.
• **Dejoie C., Relaix S. et Sciau Ph.**, *Les sigillées des ateliers de La Graufesenque et de Montans. Etude comparative des pâtes et engobes*, dans **Nieto X. *et al*., 2005**, p. 9-18, **2005**.
• **Desbat A.** et **Savay-Guerraz H.**, *Les productions céramiques à vernis argileux à Saint-Romain-en-Gal*, FIGLINA, Laboratoire de céramologie de Lyon, p. 91-104. **1986a**.
• **Desbat A.** et **Savay-Guerraz H.**, *Céramiques tardives à revêtement argileux des Alpes du Nord et de la vallée du* Rhône (de Martigny à Vienne), FIGLINA, Laboratoire de céramologie de Lyon, p. 5-18, **1986b**.
• **Desbat A., Picon M. et Djellid A.**, *Le début des importations de sigillées à Lyon*, dans R.C.R.F., Acta 36, p. 513-523, **2001**.
• **Dondi M., Matteucci F., Cruciani G., Gasparotto G. Et Tobaldi D.M.**, *Pseudobrookite ceramic pigments : Crystal structural, optical and technological properties*, Solid State Sciences 9, p. 362-369, **2007**.
• **Dondi M., Cruciani G., Balboni E., Guarini G. et Zanelli C.**, *Titania slag as a ceramic pigment*, Dyes and Pigments 77, p. 608-613, **2008**.
• **Dragendorff H.**, *Terra Sigillata*, in "Bonner Jahrbucher", XCVI-XCVII, **1895**.
• **Eppler A.S., Cremers D.A., Hickmott D.D., Ferris M.J. et Koskelo A.C.**, *Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy*, Applied Spectroscopy, 50, p. 1175-1181, **1996**.
• **Ettlinger, E. *et al.***, *Conspectus Formarum Terrae Sigillatae Italico Modo Confectae*, Römisch-Germanische Komission des Deutchen Archäologischen Instituts zu Frankfurt A.M., Materialen zur Römisch-Germanischen Keramik, Heft 10, Dr. Rudolf Habelt GMBH, Bonn, **1990**.
• **Froment F., Tourni A. et Colomban P.**, *Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores*, Journal of Raman Spectroscopy, V. 39, Issue 5, p. 560-568, May **2008**.
• **Ganguly J.**, *Staurolite stability and related parageneses : Theory, experiments, and applications*, Journal of Petrology, V. 13, N° 2, p. 335-365, **1972**.

• **Gardin J.-C.** et **B. Lyonnet**, *La céramique d'Aï Khamoum* dans P. Bernard *et al.*, "Fouilles d'Aï Khanoum, campagne de 1974", Bulletin de l'École Française d'Extrême-Orient, t. LXIII, p. 45-51, **1976**.
• **Genin M.**, *Sigillées lisses et autres productions*, *Volume II*, Editions de la Fédération Aquitania (Etudes d'archéologie urbaine), Pessac, **2007**.
• **Girel J.**, *Sous le sceau de la sigillée* dans La revue de la céramique et du verre, 90, Septembre / Octobre **1996**.
• **Goudineau Ch.**, *La céramique arétine lisse*, Ecole française de Rome, « Mélanges d'Archéologie et d'Histoire, Supplément 6 », Paris, **1968**.
• **Grim R. E., Bradley W. F.**, *Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite ,* Journal of the American Ceramic Society, V. 23, Issue 8, p. 242-248, August **1940**.
• **Hermet F.**, *La Graufesenque, Condatomogos, vases sigillés, graffites*, Librairie Ernest Leroux, Paris, **1934**.
• **Hoffmann B.,** *Les relations entre potiers fabricants de moules et artistes producteurs de poinçons*, dans Rei Crelariae Romanae Fautorum, p. 8, Acta, XIII, **1971**.
• **Hoffmann B. et Vernhet A.**, *Imitations de décors arétins à La Graufesenque*, Rei cretariae romanae fautorum acta, 31-32, p. 177-193, **1992**.
• **Hoffmann B. et Picon M**., *ATEIVS à La Graufesenque*, Annales de Pegasus I, 1990-1991, Millau, p. 3-11, **1993**.
• **Hoffmann B., Juranek H. et Zamarchi Grassi P.**, *Some observations on the manufacturing techniques of Arretine Terra Sigillata with relief decoration* dans P. Vincenzi (Ed.), Proceedings of the International Symposium "The Ceramics Heritage" (in the framework of the 8th CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florence, June 29-July 4, 1994), Faenza, **1995**.
• **Holtzapffel T. et Chamley H.**, *Morphologie et genèse de smectites albo-aptiennes et paléogènes de 1'Atlantique Nord : Héritage et recristallisations*, C. R. Seances Académie des Sciences, Paris, p. 1599-1602, **1983**.
• **Kompitsas M., Roubani-Kalantzopoulou F. et Bassiotis I.**, *Laser induced plasma spectroscopy (LIPS) as an efficient method for elemental analysis of environmental samples*, EARSeL eProceedings N°1, Dresden, p. 130-138, **2000**.
• **Hoschek G.**, *The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks*, Contributions to Mineralogy and Petrology, p. 208-232, **2004**.
• **Keppler H.**, *Ion exchange reactions between dehydroxylated micas and salt melts and the crystal chemistry of the interlayer cation in micas*, American Mineralogist, 75, p. 529-538, **1990**.
• **Knorr R.**, *Töpfer und Fabriken verzierter Terra-Sigillata des ersten Jahrhundert,* **1919**.
• **Kobayashi Y., Sumi K. et Kato E**., *Reaction and sintering for the mixture of kaolin and calcium carbonate below 1000 °C*, Journal Ceramic Society, Japan 107, p. 657 -661, **1999**.
• **Labrousse M.**, *Céramiques ornées d'Arezzo trouvées à Saint-Bertrand-de-Comminges,* Gallia, V. 12, n° 12-2, p. 301-321, **1954**.
• **Lemoine Ch. et Picon M.**, *La fixation du phosphore par les céramiques lors de leur enfouissement et ses incidences analytiques*, Revue d'Archéométrie, 6, p. 101-112, **1982**.
• **Leon Y., Lofrumento C., Zoppi A., Carles R., Castellucci E. M. et Sciau Ph.**, *Micro-Raman investigation of terra sigillata slips: a comparative study of central Italian and southern Gaul productions*, Journal of Raman Spectroscopy, 2678, **2010**.
• **Leon Y., Sciau Ph., Goudeau Ph., Tamura N., Webb S. et Mehta A.**, *The nature of marbled Terra Sigillata slips: a combined µXRF and µXRD investigation*, Applied Physics A, 99, p 419–425, **2010** (one line, DOI:10.1007/s00339-010-5628-x).

• **López A.J., Nicolás G., Mateo M.P., Piñón V., Tobar M.J. et Ramil A**., *Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B, 60, p. 1149-1154, **2005**.
• **López A.J., Nicolás G., Mateo M.P., Ramil A., Piñón V. et Yáñez A.,** *LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata*, Applied Physics A, 83, p. 695-698, **2006**.
• **Madrid i Fernández M.**, *Preliminary results of Archaeological and Archaeometrical studies of Early Italian Sigillata from Baetulo* (Badalona, Barcelona), a Early Italian Sigillata (J. Poblome, P. Talloen, R. Brulet i M. Waelkens eds.), p. 337-350, Babesch, Annual Papers on Classical Archaeology, Suplement 10, Leuven, **2004**.
• **Maggetti M.**, *Phase Analysis and its Significance for Technology and Origin,* dans Archaeological Ceramics, Edited by J. S. Olin, and A. D. Franklin, Smithsonian Institution Press, Washington, p. 121-33, **1982**.
• **Maniatis Y., Simopoulos A. et Kostikas A.**, *Moessbauer Study of the Effect of Calcium Content on Iron Oxide Transformations in Fired Clays*, Journal of the American Ceramic Society, V. 64, Issue 5, p. 263-269, May **1981**.
• **Martin Th.**, *Céramiques sigillées et potiers gallo-romains de Montans*, Ed. Centre de documentation, d'étude et de formation archéologiques de Montans "Élie Rossignol", **1996**.
• **Martin Th.**, *Le commerce atlantique des céramiques sigillées de Montans sous le Haut Empire,* Journal of Intercultural and Interdisciplinary Archaeology, N°02, Special Issue, 25 December **2003**.
• **Maurel P.**, *Etude minéralogique et géochimique des formations argileuses des environs de saint-Affrique,* Thèse, Faculté des sciences de Paris, 23-2-**1963**.
• **McConville C. J. et Lee W. E.**, *Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite*, Journal of the American Ceramic Society, 88, p. 2267–2276, **2005**.
• **Mergen A. et Aslanoglu V.Z.**, *Low-temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition*, Ceram. Int., 29, p. 667–670, **2003**.
• **Mirguet C., Roucau C. et Sciau Ph.**, *L'analyse microstructurale par microscopie électronique en transmission Ou comment caractériser un matériau à l'échelle nanométrique*, dans « Matériaux du patrimoine culturel », R. Chapoulie (dir.), Presses Universitaires de Bordeaux, **2010**.
• **Mirti P.**, *Technological Features of Roman Terra Sigillata from Gallic and Italian Centres of Production*, Journal of Archaeological Science, 26, **1999**.
• **Morel J. P.**, *Les campaniennes a et b, deux aspects d'une « globalisation » économique et culturelle des céramiques tardo-hellénistiques* dans « peoples and places: the late Hellenistic period, c. 200-50 BC between the Mediterranean and the Black Sea », International conference at Sandbjerg Manor house, 27-29 November **2008.**
• **Nicolet C.**, *Les classes dirigeantes romaines sous la république: ordre sénatorial et ordre équestre* dans Annales ESC, p. 726-755, **1977**.
• **Nieto X. et Puig, A.M**., *Excavacions arqueolbgiques subaquactiques a Cala Culip 3. Culip IV: la Terra Sigillata decorada de La Graufesenque*, Monografies del Centre d´Arqueologia Subaquàtica de Catalunya 3, Gérone, **2001**.
• **Nieto X., Roca Roumens M., Vernhet A. et Sciau Ph.,** *La difusio de la terra sigillata sud gàllica al nord d'Hispania*, Monographies 6, Mac-Barcelona, p. 9-18, **2005**.
• **Oswald F. et Pryce T. D.**, *An introduction to the study of Terra Sigillata treated from the chronological standpoint*, Londres, p. 195-198, **1920**.

• **Oxè, A., Comfort H. et Kenrick P.**, *Corpus Vasorum Arretinorum. A Catalogue of the Signatures, Shapes and Chronology of Italian Sigillata*, Second edition completely revised and enlarged, Bonn, Antiquitas 3, 41, **2000**.
• **Passelac M.**, *Les premiers ateliers du sud de la France ; le centre de production de Bram*, « La terre sigillée gallo-romaine, lieux de production du Haut-Empire : implantations, produits, relations *», D.A.F.,* n° 6, p. 35-38 et 48-51, **1986**.
• **Passelac M.**, *Formes et techniques italiques dans les productions céramiques augustéennes du bassin de l'Aude : mise en évidence d'un groupe d'ateliers, « RCRF Acta »,* XXXI/XXXII, Pavie, p. 207-229, **1992**.
• **Passelac M.**, *Céramique présigillée sud-gauloise*, dans « M. Py (dir.), Dictionnaire des céramiques antiques (VIIe s. av. n. è.-VIIe s. de n. è.) en Méditerranée Nord-occidentale (Provence, Languedoc, Ampurdan) », Lattara 6, p. 532-535, **1993a**.
• **Passelac M.**, *Céramique sigillée italique*, dans M. Py (dir.), « Dictionnaire des céramiques antiques (VIIe s. av. n. è.-VIIe s. de n. è.) en Méditerranée Nord-occidentale (Provence, Languedoc, Ampurdan) », Lattara 6, p. 554-568, **1993b**.
• **Passelac M. et Vernhet A.**, *Céramique sigillée sud-gauloise*, dans M. Py (dir.), « Dictionnaire des céramiques antiques (VIIe s. av. n. è.-VIIe s. de n. è.) en Méditerranée Nord-occidentale (Provence, Languedoc, Ampurdan) », Lattara 6, p. 569-580, **1993**.
• **Passelac M.**, *Céramiques communes gallo-romaines en Languedoc occidental : exemples de production et de consommation,* dans « Les céramiques communes de Campanie et de Narbonnaise (Ier s. av. J.-C.-IIe s. ap. J.-C.). La vaisselle de cuisine et de table », Actes des journées d'étude (Naples, 1994), Naples, (Coll. CJB, 14), p. 361-387, **1996a**.
• **Passelac M.**, *Premières céramiques gallo-romaines en Languedoc occidental*, dans « Les dossiers de l'Archéologie », n° 215, p. 10-17, juillet-août **1996b**.
• **Passelac M.,** *Deux fours de potiers augustéens du Vicus Eburomagus (Bram, Aude)*, dans Laubenheimer F. (dir.), « 20 ans de recherches à Sallèles d'Aude », Besançon, p. 143-162 (PUFC, série Amphores), **2001**.
• **Passelac M.**, *Eburomagus (Bram), Sostomagus (Castelnaudary), Fines (commune de Castelnaudary), Elesiodunum-Eluso (Montferrand) : quatre agglomérations de la voie d'Aquitaine, quatre destins singuliers,* in « Peuples et territoires en Gaule méditerranéenne. Hommage à Guy Barruol », Revue Archéologique de Narbonnaise, 35 (Suppl.), p. 95-107, **2004**.
• **Passelac, M.**, *Imitations et fabrications de céramiques fines de type italique en Languedoc occidental et Roussillon à la période tardo-républicaine et au début de l'Empire*, dans «Roca Roumens M. i Principal J. « Les imitacions de vaixella fina importada a la Hispania Citerior », Tarragona, ICAC, (Sèrie Documenta 6) p. 17-45, **2007**.
• **Passelac M., Leon Y. et Sciau P.***, L'utilisation d'hématite broyée dans les revêtements de présigillées de Bram*, SFECAG, Actes du congrès de L'Escala-Empúries, p 567-576, **2008**.
• **Passelac M., Ournac P. et Rancoule G.**, *Carte archéologique de la Gaule 11/2 - L'Aude*, Académie des Inscriptions et Belles-Lettres, p. 184, **2009**.
• **Pauc R.**, *Rapport de fouille Cajarc : fours de potiers de Carrade*, rapport de fouille dactyl. déposé au SRA Midi-Pyrénées, Toulouse, 1968 à **1978**.
• **Pauc R.**, *Carrade* dans « La terre sigillée gallo-romaine. Lieux de production du haut empire : implantation, produits, relations », Paris, Eds. de la Maison des Sciences de l'Homme, Documents d'Archéologie Française 6, p. 84-90, **1986**.
• **Peignard-Giros A. et Meyza H.**, *Les sigillées de Délos,* Annales, Centre Scientifique de l'Académie Polonaise des Sciences, Vol. 11, **2009**).

• **Pérez León C., Kador L., Zhang M. et Müller A. H. E.**, *In situ laser-induced formation of α-Fe2O3 from Fe3+ ions in a cylindrical core-shell polymer brush*, Journal of Raman Spectroscopy, V. 35, Issue 2, p. 165-169, February, **2004**.
• **Picon M.**, *Recherches de Laboratoire sur la Céramique Antique*, Revue Archéologique, p. 119-132, **1973**.
• **Picon M., Carre C., Cordoliani M. L., Vichy M., Hernandez J. A. et Mignard J. L.**, *Composition of the La Graufesenque, Banassac and Montans Terra Sigillata*, Archaeometry, Oxford, V. 17, Issue 2, p. 191-199, **1975**.
• **Picon M.**, *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, **1991**.
• **M. Picon**, *Ricerche di laboratorio sulle ceramiche sigillata tardo-antiche*, dans Medri M., "Terra sigillata tardo-italica decorata", Rome, p. 151-160, **1992**.
• **Picon M.**, *Les argiles des vernis rouges et jaunes des céramiques sigillées de la Graufesenque (Aveyron) et la céladonite utilisée comme pigment vert dans les peintures murales romaines*, Revue d'Archéométrie, 21, p. 86-96, **1997**.
• **Picon M.**, *Les mesures, par dilatométrie, des températures de cuisson des céramiques de La Graufesenque : principes et applications*, Annales de Pegasus n°3, 1994/96, p. 32-40, **1998a**.
• **Picon M.**, *Les vernis rouges des céramiques sigillées de La Graufesenque: recherche sur les argiles utilisées pour leur préparation*, Annales Pegasus n°3, 1994/96, p. 58-68, **1998b**.
• **Picon M.**, *Quelques observations sur l'origine des vernis jaunes des sigillées marbrées de La Graufesenque*, Annales Pegasus n°3, 1994/96, p. 53-57, **1998c**.
• **Picon M.**, *Les modes de cuisson, les pâtes et les vernis de la Graufesenque: une mise au point*, dans Vernhet A. et Génin M., « Céramiques de la Graufesenque et autres productions d'époque romaine. Nouvelles recherches. Hommages à Bettina Hoffmann », Archéologie et Histoire Romaine n°7, 139–63, Ed. monique mergoil, Montagnac, **2002a**.
• **Picon M.**, *A propos des sigillées, présigillées et imitations de sigillées : questions de « coûts » et de marchés*, SFECAG, Acte du Congrès de Bayeux, p. 345-356, **2002b**.
• **Picon M. et Vernhet A.**, *Les très grands fours à sigillées en Gaule, et notamment à La Graufesenque : observations techniques*, SFECAG, Actes du congrès de L'Escala-Empúries, p 553-566, **2008**.
• **Pomie M. P., Menu M. et Vignaud C.**, *TEM Observations of Goethite Dehydration: Application to Archaeological Samples*, Journal of the European Ceramic Society, 19, p. 1605-1614, **1999**.
• **Pucci G**., Terra *sigillata italica, a Atlante delle Forme Ceramiche Ceramiche II, ceramica fina romana nel Bacino del Mediterraneo (Tardo elenismo e Primo Impero)*, Ed. A. Carandini, p. 361-404, Enciclopedia dell'Arte Antica Classica e Orientale Istituto della Enciclopedia Italiana, Roma, **1985**.
• **Py M.**, B*ucchero nero étrusque*, dans M. Py (dir.), « Dictionnaire des céramiques antiques (VIIe s. av. n. è.-VIIe s. de n. è.) en Méditerranée Nord-occidentale (Provence, Languedoc, Ampurdan) », Lattara 6, p. 134-140, **1993**.
• **Ritterling, E.**, *Das frührömische Lager bei Hofheim im Taunus*, "Annalen des Vereins für Nassauische Altertumskunde", 40 , Wiesbaden, **1913**.
• **Rouire J. et Rousset C.**, Guides géologiques régionaux - Causses, Cévennes, Aubrac, Masson, ISBN 2225652740, **1980**.
• **Sanchez C.**, *Le mobilier céramique de Narbonne et sa région, (IIe s. av. n. è./Ier s. de n. è.), Pour une analyse du processus de romanisation*, Thèse de doctorat, 1021 p, Lyon, **2003**.
• **Sanmarti-Greco E**. *Materiales ceramicos griegos y etruscos de epoca arcaica en las comarcas méridionales de Cataluna*, Ampurias, Barcelona, T. 35, p. 221-234, **1975**.

• **Schaad D.**, *La Graufesenque (Millau, Aveyron), volume I : Condatomagos une agglomération de confluent en territoire rutène*, Editions de la Fédération Aquitania (Etudes d'archéologie urbaine), Pessac, **2007**.
• **Schindler Kaudelka E., Schneider G. et Zabehlicky Scheffenegger S.**, *Les sigillées padanes et tardo-padanes. Nouvelles recherches en laboratoire*, in S.F.E.C.A.G., Actes du Congrès du Mans, Marseille, p. 481-494, **1997**.
• **Schneider G. et Hoffmann B.**, *Bestimmung der Herkunft antiker Keramik (Terra Sigillata) mit Hilfe von Röntgenfluoreszensnalysen*, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 53, p. 417-422, **1976**.
• **Schneider G. et Hoffmann B.**, *Chemische Zusammensetzung italischer Sigillata, a Conspectus Formarum terrae sigillatae Italico Modo Confectae*, p. 27-38, Römisch-Germanische Komission des Deutchen Archäologischen Instituts zu Frankfurt A.M., Materialien zur Römisch-Germanischen Keramik, Heft 10, Dr. Rudolf Habelt GMBH, Bonn, **1990**.
• **Schneider G. et Daszkiewicz M.**, *Chemical Analysis of Italian Sigillata from Italy and from the Northern Provinces* in D. Malfitana, J. Poblome, J.Lund (eds.), "Old Pottery in a New Century Innovating Perspectives on Roman Pottery Studies", E.C. De Sena, **2005**.
• **Schneider H. et Komarneni S.**, *Mullite,* Eds. Wiley, New York, VCH, Technology & Engineering, p. 509, **2005**.
• **Sciau Ph., Werfert M., Vernhet A. et Bemont C.**, *Recherches sur les températures de cuisson et la nature des engobes des céramiques sigillées de La Graufesenque*, Revue d'Archéométrie, 16, p. 89-95, **1992**.
• **Sciau Ph. et Vezian A.**, *La composition minérale des pâtes des sigillées de La Graufesenque: un bon moyen de déterminer la température de cuisson*, dans « Céramiques de la Graufesenque et autres productions d'époque romaine. Nouvelles recherches. Hommages à Bettina Hoffmann», Archéologie et Histoire Romaine n°7, p. 181-190, Ed. monique mergoil, Montagnac, **2002**.
• **Sciau Ph., Languille M. A., Dooryhee E., Martin Th. et Vernhet A.**, *Studies of the South Gaul Sigillata Ceramics. The Workshops of La Graufesenque and Montans*, dans "Proceedings of the 7th European Meeting on Ancient Ceramics", EMAC'03, Edited by M. Isabel Prudêncio, M. Isabel Dias, and J.C. Waerenborgh, Instituto Português de Argueologia, Lisbon, **2005**.
• **Sciau Ph., Relaix S., Roucau C. et Kihn Y.**, *Microstructural and microchemical characterization of roman period terra sigillate slips from Archeological sites in southern France*, Journal of the American Ceramic Society, 89, p. 1053-1058, **2006**.
• **Sciau Ph., Dejoie C., Relaix S. et De Parseval Ph.,** *Les engobes d'un point de vue physico-chimique*, dans « La Graufesenque (Millau, Aveyron), volume II, Sigillées lisses et autres productions », dir. M. Genin, Eds de la fédération Aquitania, p. 23-36, **2007**.
• **Sciau Ph., Relaix S., Mirguet C., Goudeau Ph., Bell A. M. T., Jones R. L. et Pantos E.**, *Synchrotron X-ray diffraction study of phase transformations in illitic clays to extract information on sigillata manufacturing processes*, Applied Physics A, Materials Science & Processing, 90, p. 61-66, **2008**.
• **Sciau Ph., Leon Y., Goudeau Ph., Fakra S., Webb S. et Mehta A.**, *Reverse engineering the ancient ceramic technology based on X-ray fluorescence spectromicroscopy*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, **2011** (one line, DOI: 10.1039/c0ja00212g).
• **Srikrishna K., Thomas G., Martinez R., Corral M. P., Aza S. et Moya J. S.**, *Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study*, Journal of Materials Science, V. 25, n°1, p. 607-612, **1990**.
• **Tarassov M., Mihailova B., Tarassova E., Konstantinov L.**, *Chemical composition and vibration spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes*, European Journal of Mineralogy, V. 14, p. 977-986, **2002**.

• **Tilhard J. L., Moser F. et Picon M.**, *Etude préliminaire en laboratoire d'un nouveau groupe de céramiques sigillées gauloises,* Travaux d'Archéologie Limousine, 6, p. 55-56, **1985.**
• **Tilhard J. L., Moser F. et Picon M.**, *Un nouvel atelier de sigillée en Aquitaine,* Aquitania, 5, p. 35-151, **1987**.
• **Tilhard J. L.**, Moser F. et Picon M., *De Brive à Espalion: bilan des recherches sur un nouvel atelier de sigillée et sur les productions céramiques de Brive (Corrèze)*, S.F.E.C.A.G., Actes du Congrès de Cognac, p. 229-258, **1991**.
• **Tilhard J. L.**, *Les céramiques sigillées d'Espalion : (Aveyron - France) : localisation de l'atelier, productions, diffusion*, Ed. de la Fédération Aquitania, **2009**.
• **Traoré K., Blanchart Ph., Jernot J.-P. *et* Gomina M.**, *Caractérisation physicochimique et mécanique de matériaux céramiques obtenus à partir d'une argile kaolinitique du Burkina Faso*, Comptes rendus Chimie 2007, vol. 10, n°6, p. 511-517, **2007**.
• **Vendier L., Sciau Ph. et Dooryhee E.**, *Etude par diffraction des rayons X des vernis rouges des sigillées du sud de la Gaule. Les ateliers de la Graufesenque*, Journal de Physique IV, Paris, 12, 6, p. 189-196, **2002**.
• **Vernhet A.**, *La Graufesenque, atelier de céramiques gallo-romain*, Catalogue d'exposition, Toulouse-Musée Saint-Raymond, Millau, Musée municipal, p. 36, **1979**.
• **Vernhet A.**, *Un four de La Graufesenque (Aveyron) : la cuisson des vases sigillés*, Gallia, 83, p. 25-43, **1981**.
• **Vernhet A. et Génin M.**, *Céramiques de la Graufesenque et autres productions d'époque romaine. Nouvelles recherches. Hommages à Bettina Hoffmann*, Archéologie et Histoire Romaine n°7, Ed. monique mergoil, Montagnac, **2002**.
• **Wang A., Haskin L. A., Kuebler K. E., Jolliff B. L. et Haskin L. A.**, *Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study : Martian meteorite EETA79001*, The American mineralogist, V. 89, n° 5-6, p. 665-680, **2004**.
• **Wenk H. R. et Bulakh A. G.**, *Minerals: their constitution and origin*, Cambridge University Press, p. 562, **2004**.
• **Willgallis A. et Heyer H.**, *Die Glanztonschicht römischer Terra Sigillata*, Berichte der Deutchen Keramischen Gesellschaft, Köln, 53, 9, p. 239-276, **1976**.
• **Wiseman T.P.**, *The potteries of Vibienus and Rufrenus at Arretium*, Mnemosyne, XVI, p. 275-283, **1963**.
• **Yvon, J., Cases J. M., Villiéras F., Michot L. et Thomas F.**, *Natural technical minerals: investigation, typology and utilisation properties,* Comptes Rendus Geosciences, V. 334, issue 9, p. 717-730, **2002**.
• **Zabehlicky Scheffenegger S. et Sauer R.**, *Metodi di distinzione dei due gruppi di sigillata padana augustea trovati sul Magdalensberg*, dans Brogiolo, G. Olcese (a cura di), "Produzione ceramica in area padana tra il II secolo a.c. e il VII secolo d.c.: nuovi dati e prospettive di ricerca. Convegno internazionale di Desenzano del Garda", 8-10 aprile 1999, p. 67-78, SAP Società Archeologica S.r.l., Mantova, **2000**.
• **Zoppi A., Lofrumento Ch. et Castellucci E. M.,** *Micro-Raman spectroscopy of ancient ceramics: a study of French sigillata wares*, Journal of Raman Spectroscopy, V. 35, Issue 8-9, p. 650-655, August - September **2004**.
• **Zoppi A., Lofrumento Ch., Castellucci E. M., Dejoie C. et Sciau Ph.**, *Micro-Raman study of aluminium-bearing hematite from the slip of Gaul sigillata wares*, Journal of Raman Spectroscopy, V.37, Issue 10, p. 1131-1138, October **2006**.
• **Zoppi A., Lofrumento Ch., Castellucci E. M. et Sciau Ph.**, *Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of* Fe_2O_3, Journal of Raman Spectroscopy, V.39, Issue 1, p. 40-46, January **2008**.

Abstract:

The terra sigillata ceramic is a decorated vessel with standardized forms characteristic of the Roman period and its manufacture was reserved to few specialized workshops. This pottery is recognizable not only by its decorations but by its colour and its brightness, attained by means of a red vitrified slip. This one was obtained by firing under oxidizing conditions an iron rich clay finely settled. This technique appeared in central Italy during the 1st century B.C. (Arezzo, Pisa) and it was spread across the Roman Empire during the Augustan period. From the beginning of our era, big centres of production of sigillata (La Graufesenque, Montans) were set up in the South of the Gaul, developing their own directory of shapes and decorations. Before it, these south-Gallic centres and other workshops with a localized production (Bram) produced in the South of The Gaul a non vitrified slip ceramic, reproducing the ancient forms of the italic sigillata.

The microstructural analysis of the slip of these different productions have been performed in a wide range of scales (by means of complementary characterization techniques) brings us relevant information on the appearance context of the first workshops of south-Gallic sigillata. The main chemical reactions occurring in the formation of the slips have been identified thanks to a study of the behaviour in temperature of a selection of permo-triasiques clays (likely source of slips). From all these data, it is now possible to identify the conditions (nature and composition of the clay, the temperature and the atmosphere of firing) leading to specific types of slip microstructure and also to bring to light the resemblances and the characteristics of different productions. The spatial variation of the report Fe2 + / Fe3 + obtained by means of Fe-K Edge XANES in the K-edge of iron, allowed, example, to precisely identify the variations of atmosphere during the annealing, and to distinguish easily the true sigillata from red imitation of sigillata which always preserves the track of their firing in reducing atmosphere. The study of sigillata slip by spectroscopy Raman highlighted the crystalline defects of the hematite (main pigment) depending on conditions of elaboration (nature of the clay and the temperature of firing) and can be thus used as criterion to distinguish the different productions.

These results show that the ceramic with non vitrified slip (sigillata imitation) corresponded well to a end product with a more traditional manufacture and in localized production, maybe aiming to fulfil a need connected to the deficit of vessels which existed during this period. The craftsmen adapted the composition of their slip according to kilns traditionally used (firing in reducing atmosphere) with the aim of obtaining a red slip, but have never tried to modify the mode of firing to make of the truth vitrified slip sigillata. The production of sigillata, fired in oxidizing atmosphere, suddenly appears in the years 20 AD, what suggests the Italian specialists' intervention mastering perfectly this technique. This transfer came along with a modification of the process of elaboration which confers on slip a better mechanical resistance and also improves their optical properties, but requires a higher temperature and thus adding an additional cost. Nevertheless the study of the resources in clays of the various south-Gallic centres tends to demonstrate that it is not about an adaptation to local clays. It would seem that a difference in the preparation of the slip is responsible for this structural modification. The potters of La Graufesenque and Montans credibly adapted new processes (mode of firing) while preserving certain know-how to make native for the preparation of the clay. This modification thus results from a voluntary choice or in any case from a voluntarily preserved particular process, which leads an evolution of the product. This one becomes more functional at the same time that the aesthetics are preserved, maybe in answer to a more marked need in utilitarian vessels in this period. Even though we cannot really speak about a change of status of the sigillata, it is clear that this evolution follows in a parallel way, the variations of political and economic context (empire/Principate) which surrounds both considered productions (italic and south-Gallic).

Keywords : Sigillata, slip, microstructure, technique, distribution

Résumé :

La céramique sigillée est une vaisselle de table décorée de formes standardisées caractéristique de la période romaine et dont la fabrication est réservée à quelques ateliers spécialisés. Reconnaissable par ses décors mais surtout par sa couleur rouge, elle se caractérise par un engobe grésé obtenu par vitrification sous atmosphère oxydante d'une préparation argileuse finement décantée et riche en fer. La technique de fabrication apparaît en Italie centrale au cours du premier siècle avant J.C. (Arezzo, Pise) et va ensuite s'étendre, durant la période augustéenne. Dès le début de notre aire, de grands centres de production de sigillées (La Graufesenque, Montans) se mettent en place dans le sud de la Gaule, développant leur propre répertoire de forme et de décoration. Avant cela, ces centres sud-gaulois et d'autres ateliers à diffusion plus régionale (Bram), ont produit dans le sud de La Gaule une céramique à engobe non grésé, reproduisant les formes anciennes des sigillées italiques.

L'analyse microstructurale des engobes de ces différentes productions, réalisée à différentes échelles par des techniques de caractérisation complémentaires, apporte des informations pertinentes sur le contexte entourant l'apparition des premiers ateliers de sigillées sud-gaulois. Les principales réactions chimiques intervenant dans la formation des vernis ont pu être identifiées grâce à une étude menée en parallèle sur le comportement en température d'une sélection d'argiles permo-triasiques (source probable des engobes). De l'ensemble de ces données, il est à présent possible de déterminer les conditions (nature et composition de l'argile, température et atmosphère de cuisson) conduisant à tel ou tel type de microstructure mais également de mettre en évidence les similitudes et les caractéristiques propres de chaque atelier. La variation spatiale du rapport Fe2+/Fe3+ obtenu par XANES au seuil K du fer, permet, par exemple, d'identifier en grande partie les variations d'atmosphère au cours de la cuisson, et de distinguer facilement les sigillées des présigillées rouges qui conservent toujours la trace de leur cuisson en atmosphère réductrice. L'étude des vernis des sigillées par spectroscopie Raman montre, quant à elle, que les défauts cristallins de l'hématite (pigment principal) dépendent des conditions d'élaboration (nature de l'argile et température de cuisson) et peuvent donc être utilisés comme critère pour distinguer les différentes productions entre elles.

Les principaux résultats montrent que la céramique à vernis non grésés (présigillées) fabriquée quelques dizaines d'années avant la production de vraie sigillée, correspond bien à un produit fini de fabrication plus traditionnelle et à diffusion locale, visant peut-être à combler un besoin lié au déficit en vaisselle de table qui existait à cette époque. Les potiers ont adapté la composition de leur vernis en fonction des fours à flammes directes traditionnellement utilisés (cuisson en atmosphère réductrice) dans le but d'obtenir un engobe rouge, mais n'ont jamais cherché à modifier le mode de cuisson pour fabriquer de la sigillée à engobe grésé. Les productions de sigillées, cuites en atmosphère oxydante se mettent en place brutalement dans les années +20, ce qui suggère l'intervention de spécialistes (italiens) maîtrisant déjà parfaitement la technique. Ce transfert s'est accompagné d'une modification du procédé d'élaboration qui confère aux vernis une meilleure résistance mécanique et améliore également leurs propriétés optiques, mais nécessite cependant une température de cuisson plus importante et donc un coût supplémentaire. Pourtant l'étude des ressources en argiles des différents centres sud-gaulois tend à démontrer qu'il ne s'agit pas d'une adaptation aux argiles locales. Il semblerait qu'une différence dans la préparation du vernis soit responsable de cette modification structurale. Les potiers de La Graufesenque et de Montans ont vraisemblablement adapté de nouveaux procédés (mode de cuisson) tout en conservant un certain savoir faire indigène pour la préparation de l'argile. Cette modification résulte donc d'un choix volontaire ou en tout cas d'un procédé particulier volontairement conservé, qui entraîne une évolution du produit. Celui-ci devient plus fonctionnel mais tout aussi esthétique peut-être en réponse à un besoin en vaisselle utilitaire plus marquée à cette époque. Même si on ne peut pas vraiment parler d'un changement de statut de la sigillée, il est clair que cette évolution suit, de façon parallèle, les variations de contexte politique et économique (empire / Principat) qui entoure les deux productions considérées (italiques et sud-gauloises).

Mots clef : Sigillée, engobe, microstructure, technique, diffusion