

Pierre MÜLLER,
Rémy CHAPOULIE,
Max SCHVOERER (*)

TYPOLOGIE DES PÂTES CÉRAMIQUES : POTENTIALITES DE LA CATHODOLUMINESCENCE

L'étude d'une série de céramiques peut être abordée par l'analyse des pâtes et tout particulièrement du dégraissant minéral qui, sous forme cristallisée ou amorphe, fait partie intégrante du matériau. Nous envisageons ici les potentialités d'une méthode que nous développons à Bordeaux et qui est basée sur l'analyse de la cathodoluminescence de lames taillées dans des tessons.

1. Analyse des terres cuites archéologiques

La caractérisation d'une pâte céramique peut se faire à partir de l'analyse des deux constituants majeurs de celle-ci, l'argile et le dégraissant (1). L'étude que nous présentons ici est consacrée à la description d'une nouvelle méthode d'analyse des dégraissants minéraux qui présente de réelles potentialités dans la caractérisation des terres cuites archéologiques.

Actuellement, les méthodes directes d'observation utilisées pour la description des textures des terres cuites mettent en œuvre essentiellement :

- La loupe binoculaire, qui permet une première approche de l'étude de la composition des pâtes céramiques. Son emploi est relativement aisé, mais sa portée reste limitée.
- Le microscope pétrographique qui, par l'étude de lames minces d'une épaisseur d'environ 30 micromètres, permet la détermination des compositions minéralogiques du matériel étudié (2). Son utilisation s'est généralisée, mais exige une grande spécialisation de l'observateur et est parfois limitée par les modifications subies par les minéraux lors de la cuisson (4) ou par le degré de cristallinité du dégraissant minéral.
- Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à diverses méthodes d'analyse (telle que fluorescence X ou microsonde de Castaing) (3). Son emploi est remarquable mais il est fort coûteux.

En fait, pour un céramologue, l'idéal résiderait dans une méthode d'analyse qui, de manière quasi-instantanée, donnerait une "carte d'identité" de la pâte céramique par l'observation des caractéristiques et de la répartition des minéraux non argileux. C'est en fait ce que l'on commence à obtenir avec la cathodoluminescence.

2. La cathodoluminescence - Approche succincte

Sous l'effet d'un bombardement électronique, la plupart des solides transparents, mauvais conducteurs de l'électricité, sont le siège d'une émission intense de lumière appelée cathodoluminescence (5).

Dans une première approche, nous avons constaté que la couleur de la lumière émise par un minéral était caractéristique de ce dernier; on a ainsi pu observer les correspondances suivantes :

cristal	couleur
. Quartz	mauve (luminescence peu intense)
. Feldspaths potassique sodique	bleu (brillant) vert-jaune (brillant)
. Carbonates calcite dolomite	orange rouge
. Minéraux lourds zircon apatite	jaune brillant orange

Ces correspondances permettent, par une simple photographie, d'obtenir une cartographie précise en fonction de la nature et de la répartition des éléments du dégraissant minéral.

3. Développements

Des études plus approfondies (6) ont permis de constater que la correspondance "couleur de la cathodoluminescence-nature du cristal" n'était pas absolue. L'étude de l'origine de la couleur de la cathodoluminescence a mis en évidence une corrélation étroite entre la matrice cristalline du minéral considéré et des impuretés. Celles-ci peuvent nuancer la couleur de la cathodoluminescence due à la matrice cristalline et c'est en fait la résultante de ces deux entités qui donne la couleur caractéristique du minéral en cathodoluminescence.

4. Etude systématique de terres cuites archéologiques et de matériaux de synthèse

L'étude systématique de matériaux de synthèse dopés avec diverses impuretés a montré que la correspondance "couleur de CL-nature du minéral", si elle n'est pas absolue, est très fréquente (90 à 95% des cas rencontrés). Le travail fut étendu à des céramiques archéologiques pour lesquelles les déterminations cristallines furent effectuées par microscopie pétrographique, microfluorescence X sous microscope électronique à balayage, microsonde de Castaing et cathodoluminescence. On a mis ainsi en évidence la fréquence de la correspondance "couleur de CL-nature du minéral" sur les matériaux naturels (6).

5. Travaux de recherche en cours

La caractérisation des constituants du dégraissant minéral des pâtes céramiques grâce à la cathodoluminescence - au même titre que d'autres méthodes aujourd'hui bien élaborées et qui procèdent par analyse des formes, des décors ou des compositions élémentaires - conduit à dégager d'éventuelles sériations au sein d'un ensemble de terres cuites. De ce fait, elle concourt à une connaissance de plus en plus fine du matériel céramique archéologique.

Le programme de recherche correspondant, en cours de développement à Bordeaux, a pour objectif de préciser les conditions optimales d'expérimentation en cathodoluminescence appliquée à l'archéologie. Les préoccupations sont nombreuses et variées : conditionnement des échantillons (sciage, polissage, inclusion...), prise de vue (clichés couleur sous microscope optique), couplage entre la cathodoluminescence et la microscopie en polarisation d'une part et la cartographie de la distribution d'éléments par fluorescence X sous MEB d'autre part, analyse spectrale des composantes chromatiques de la luminescence. Sur le plan des applications, une série de céramiques néolithiques du Nil moyen provenant du Soudan est à l'étude (7). Sur un plan plus fondamental, nous

recherchons l'origine du phénomène physique et travaillons sur les mécanismes qui le régissent dans des matériaux de synthèse, cristaux ou verres convenablement dopés avec des éléments des terres rares ou des métaux de transition, afin de se rapprocher des caractéristiques des matériaux archéologiques.

Parmi les observations récentes et qui donneront lieu à publication dans un avenir proche, nous pouvons citer l'utilisation des écarts à la "règle" de correspondance "couleur de la cathodoluminescence-nature du cristal" qui marquent les limites de certains raisonnements et deviennent, en retournant la proposition, des marqueurs spécifiques dont nous entrevoyons qu'ils sont corrélables à la question de l'origine (géologique) des matières premières ou à des choix technologiques anciens.

Au total, notre expérience sur ce sujet nous assure que l'exploration des potentialités de caractérisation des pâtes céramiques, sur cette méthode, que notre laboratoire a proposée dès 1977 à l'occasion du premier colloque du Groupe des Méthodes Physiques et Chimiques de l'Archéologie qui s'est tenu à Rennes, est fondée. Si les recherches sur ce thème ont été interrompues durant plusieurs années pour de banales raisons matérielles, leur reprise intensive en cours devrait nous permettre de déterminer précisément les conditions de son utilisation en archéologie. Sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre, son faible coût au niveau expérimental lorsque les équipements sont réunis, la rendent particulièrement séduisante. D'autant plus que les matériaux de l'architecture et de la sculpture, que les minerais métallifères et les supports des couches picturales contiennent également des constituants cathodoluminescents.

NOTES

- (*) Laboratoire de Physique appliquée à l'Archéologie, CRIAA (UA CNRS 1003), Université de Bordeaux III, MSHA, Domaine universitaire, 33045 Talence Cédex, F.
- (1) M. PICON, "Introduction à l'étude technique des céramiques sigillées de Lezoux", Centre de Recherche sur les techniques gréco-romaines, Dijon, 2, 1973.
- (2) L. COURTOIS, "Examen au microscope pétrographique des céramiques archéologiques", Notes et Monographies techniques, 8, C.R.A., Paris, 1978.
- (3) J.-P. EBERHART, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*, Doin Editeurs, 1976.
- (4) J.-C. ECHALLIER, "Eléments de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques", *Documents d'Archéologie Méridionale*, "Méthodes et Techniques", 3, 1984.
- (5) F. BECHTEL, M. SCHVOERER, "La cathodoluminescence des céramiques anciennes", Actes de la II^e Ecole européenne de datation-caractérisation des céramiques anciennes, Bordeaux, 6-18 avril 1981, PACT 10, 1984, p.247-260.
- (6) M. SCHVOERER, P. GUIBERT, D. PIPONNIER, F. BECHTEL, *La cathodoluminescence des matériaux archéologiques*, 1, Présentation du phénomène sur un cristal AL_2O_3 de synthèse, Actes du Symposium de Delphes, Archaeometry, 11-14 novembre 1984, (sous presse).
- (7) D. PIPONNIER, M. MARTINAUD, M. SCHVOERER, J. REYNOLD, *Etude de la cathodoluminescence de céramiques néolithiques de la région de Shendi (Soudan)*, Colloque du GMPCA, Besançon, septembre 1985 (à paraître).

* *
*

DISCUSSION

Président de séance : R. LEQUEMENT

François MOSER : *Quand on a des minéraux riches en fer, en cuivre ou autre chose, qui s'altèrent sur place ou avec la température, que se passe-t-il?*

Pierre MÜLLER : *Ce sont des cas pour lesquels nous commençons une recherche un peu approfondie. Le tableau de correspondance actuellement en cours d'élaboration est un peu plus complet que celui présenté ici. Dans les teintes du bleu, par exemple, nous pouvons préciser s'il s'agit d'un albite ou d'un plagioclase. On parvient donc peu à peu (il ne faut pas oublier que ce sont des recherches en cours que l'on vous expose) à différencier certains types de cristaux proches du point de vue de leur composition chimique.*

François MOSER : Pour cette analyse, est-on obligé de briser sa poterie ?

Pierre MÜLLER : La chambre de cathodoluminescence étant de dimensions relativement importantes, il n'est pas nécessaire d'effectuer un prélèvement sur la céramique; on peut placer le tesson directement dans la chambre et en observer la tranche. Dans ce cas, il est évident que, n'ayant pas une tranche bien plane et bien polie, nous ne pouvons réaliser une bonne photographie du fait des problèmes liés à la profondeur de champ, mais l'observation visuelle permettra une première approche.

C'est un problème important. Dans l'exposé, je n'ai parlé que de l'enregistrement photographique du phénomène observé, mais l'image peut être simplement observée visuellement. Faire une photographie nécessite une préparation de l'échantillon. On peut aussi travailler en longueurs d'onde pour essayer de corrélérer les intensités de lumière avec la prédominance d'émission d'un cristal au sein de la céramique, de manière à proposer une analyse quantitative. Mais nous ne faisons que commencer à aborder ce domaine de recherche.

François MOSER : L'analyse est-elle coûteuse ?

Rémy CHAPOULIE : L'appareillage de CL seul - sans la partie microscope, électronique d'enregistrement, table traçante - coûte environ 60 000 F, mais le coût de l'analyse en elle-même est très réduit. A ce jour, un seul contrat a été élaboré pour l'étude des céramiques néolithiques du Soudan (cf. les diapositives présentées lors de l'exposé). Mais nous n'avons pas encore lancé de contrat chiffré avec des archéologues français.

Pierre MÜLLER : Il faut préciser comment se sont passées ces recherches. Au laboratoire de Bordeaux, nous travaillons sur la datation par thermoluminescence. Vous savez sans doute que cette méthode est basée sur l'étude de la lumière émise par les céramiques lors d'une élévation de la température de celles-ci. Cette lumière est la même que celle émise par excitation cathodique. Pour pouvoir analyser l'émission de TL (puisque son intensité est proportionnelle à l'âge de l'échantillon), il faut utiliser des filtres optiques appropriés. Notre première idée était d'utiliser le phénomène de cathodoluminescence pour observer directement l'émission de luminescence du tesson, et ainsi mieux travailler en datation par TL. C'est pour cette raison que nous n'avons étudié en CL, jusqu'à présent, que les échantillons traités et datés en TL; et comme les contrats de datation par TL ne portent pas sur les céramiques gallo-romaines (assez bien datées par ailleurs), nous avons essentiellement travaillé sur des céramiques médiévales, sur des carreaux vernissés de pavage ou sur des céramiques néolithiques. Nous n'avons donc pas fait de cathodoluminescence sur la céramique pour faire de la cathodoluminescence; nous l'avons toujours couplée avec d'autres méthodes.

Rémy CHAPOULIE : Notre travail nécessite une certaine expérience; il n'est pas encore évident de pouvoir donner, assez rapidement, une interprétation à tous les phénomènes observés. Mais il est vrai que nous préférierions travailler avec des archéologues pour répondre à certaines de leurs préoccupations et acquérir une expérience supplémentaire.

Robert LEQUEMENT : Au Soudan, vous avez étudié des séries de céramiques qui couvrent un espace chronologique assez long. Pour l'époque romaine, un atelier peut fonctionner aussi pendant un temps assez long. Or, quand vous parlez de "carte d'identité" à propos d'une production, cela me pose un problème parce qu'on sait que ce ne sont pas forcément les mêmes gisements d'argile qui, au cours de deux siècles, ont fourni les mêmes poteries et que les techniques de chauffe ont changé. A vous entendre, on pourrait penser qu'on obtiendra la fiche type de l'image des produits de La Graufesenque ou de ceux de Montans.

Pierre MÜLLER : Je n'ai pas dit que nous obtenions une "carte d'identité" de l'atelier, mais de la céramique étudiée. C'est au sein d'un groupe de céramiques que l'on effectuera des sériations. Au Soudan, nous avons obtenu des "cartes d'identité" à partir des photographies de toute une série de céramiques provenant d'une région bien délimitée, d'un site précis. Nous nous sommes ainsi aperçus que l'on avait des céramiques contenant des quartz, d'autres des feldpaths potassiques ou des feldpaths sodiques. Nous en

sommes très rapidement venus à différencier trois types de pâtes céramiques. On ne peut pas obligatoirement les relier à un atelier, mais plutôt à une zone d'extraction de veine argileuse qui a pu évoluer au cours du temps pour un même atelier. On ne réussit qu'à regrouper des images de pâtes céramiques.

Colette LAROCHE : Je ne pense pas que ce type d'analyse puisse aboutir sur les sigillées ou des céramiques à pâte très fine, puisque le principe repose sur les dégraissants.

Pierre MÜLLER : C'est un autre problème. L'analyse peut également être effectuée sur les argiles. Nous disposons, au-dessus de l'appareillage de cathodoluminescence tel qu'il vous a été présenté, d'une colonne de microscope. Nous pouvons donc réaliser des photographies sur un cristal ou un microcristal : c'est de la micro-cathodoluminescence; c'est ce qu'il faudrait réaliser sur des céramiques gallo-romaines (sigillées, parois fines ou céramiques très fines).

Armand DESBAT : On est évidemment très admiratif devant cette méthode qui est, en effet, très efficace pour la détermination des fabriques en fonction de l'identification des cristaux. Mais comment peut-on espérer, partant du qualitatif, passer au quantitatif?

Pierre MÜLLER : La seule solution serait de travailler non plus avec un appareillage photographique, mais avec un spectromètre, et de faire de l'analyse en longueur d'onde pour travailler sur l'intensité de la lumière : on peut supposer que l'intensité du bleu est proportionnelle au nombre de feldpaths potassiques présents, l'intensité du rouge au nombre de calcites, etc. C'est un axe de recherche que nous abordons actuellement.

Armand DESBAT : Vous avez présenté un tableau avec six ou sept éléments déterminables; mais il existe d'autres minéraux lourds. Jusqu'à quel nombre d'éléments déterminés pouvez-vous aller?

Pierre MÜLLER : Le tableau présenté est simplifié. On peut ajouter que, dans la famille des feldpaths, les plagioclases sont bleu foncé, l'anortite est jaune moutarde et, dans les carbonates, la dolomite est rouge. Parmi les minéraux lourds, les zircons sont jaunes, l'apatite est orangée. On a donc un tableau qui, peu à peu, en fonction de l'avancement des recherches, se construit.

Armand DESBAT : Les couleurs sont au nombre de sept; les éléments étant plus nombreux, il se posera un problème d'interprétation en fonction des intensités.

Pierre MÜLLER : C'est un problème. Pour l'instant, nous travaillons essentiellement par observation visuelle. Mais si l'on veut s'intéresser aux nuances dans les couleurs, il nous faudra travailler avec des appareils plus performants. Nous pourrions peut-être ainsi progresser.

Alain VERNHET : Est-ce que vous accepteriez qu'on vous envoie, dans un avenir proche et sans grands frais, des tessons venus de Montans, de Lyon ou d'ailleurs?

Robert LEQUEMENT : C'est exactement la question que je voulais poser. Est-ce que, sans programme lourd, vous pourriez faire quelques essais, car on aimerait bien voir quelques images de céramiques gallo-romaines.

Pierre MÜLLER : Nous sommes un laboratoire de recherche et non un laboratoire de service. Pour les travaux que nous engageons, nous devons passer par une ATP, un contrat CNRS ou autre... Avec un contrat, nous sommes prêts à nous engager dans une recherche sur les céramiques, par exemple du sud de la Gaule; nous pourrions voir jusqu'où nous pouvons mener cette méthode dans l'analyse des pâtes céramiques.

Robert LEQUEMENT : Je note que les fouilleurs de Montans en tout cas, et de La Graufesenque, sont prêts à fournir quelques éléments intéressants, en toute simplicité...

* *

*

