



DOCUMENTS ET TRAVAUX

INSTITUT GÉOLOGIQUE ALBERT-DE-LAPPARENT
CENTRE POLYTECHNIQUE SAINT-LOUIS A CERGY

SCIENCES DE LA TERRE ET CÉRAMIQUES ARCHÉOLOGIQUES

EXPÉRIMENTATIONS, APPLICATIONS

*EARTH SCIENCES
AND ARCHAEOLOGICAL CERAMICS
EXPERIMENTATIONS, APPLICATIONS*

N° 16

1992

Volume coordonné par Sophie MERY

*Doc. et Trav. IGAL, Cergy, N° 16, 159 p.,
52 fig., 20 tab., 10 pl. couleur h.t.*



L'ÉVOLUTION MINÉRALOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES PÂTES CALCAIRES AU COURS DE LA CUISSON : EXPERIMENTATION EN LABORATOIRE ET APPLICATION ARCHEOLOGIQUE

Jean-Claude ECHALLIER* et Sophie MERY**

* ERA 36 du CRA du CNRS Sophia Antipolis, 1, avenue Albert-Einstein, 06560 Valbonne

** ERA 30 du CRA du CNRS, 3, rue Michelet - 75006 Paris et Institut Géologique Albert-de-Lapparent (IGAL)
Centre Polytechnique Saint-Louis (CPSL), 13, Boulevard de l'Hautil - 95092 Cergy-Pontoise Cedex

RÉSUMÉ : Démonstration a été faite que des vases en terre cuite iraniens avaient été copiés dans la région de Hili (Emirats arabes unis) pendant le dernier tiers du III^e millénaire av. J.-C. Après identification sur place d'une mame de composition voisine de ces copies, nous avons cherché à évaluer leur degré de cuisson par comparaison avec des témoins de cuissons expérimentales réalisées en laboratoire. Afin d'interpréter les résultats obtenus, nous avons été conduits à élargir notre base de données expérimentales en étudiant le comportement à la cuisson d'une gamme diversifiée de pâtes calcaires. De nombreux paramètres ont été pris en compte, qui relèvent autant de la composition des terres de départ (granulométrie, espèces minéralogiques, constituants chimiques) que des conditions de cuisson (durée, température et atmosphère de cuisson). Les observations ont porté sur le phénomène de décarbonatation, les conditions de cristallisation des silicates calciques de néoformation, l'évolution des caractères macroscopiques (coloration, cohésion) et microscopiques des pâtes (évolution de la matrice et de certaines catégories de dégraissant).

ABSTRACT : It is demonstrated that iranian pottery vases have been copied at Hili (United Arab Emirates) during the last third of the IIIrd millennium B.C. Following the identification of a local marl with a composition close to these copies, we tried to estimate their firing degree by comparison with the check samples from experimental firings carried out in laboratory conditions. In order to explain the obtained results, we enlarged our experimental data-base studying how several other calcareous fabrics did react when fired. Several parameters have been considered referring to the original clay composition (granulometry, mineralogical and chemical components) and the firing conditions (duration, temperature and atmosphere). We observed the phenomenon of decarbonatation, the crystallisation conditions of secondary calcic silicates, the macroscopical (colour, cohesion) as well as the microscopical evolution of the fabric (matrix and several tempers).

INTRODUCTION

Le programme de recherche expérimentale dont nous présentons ici les résultats définitifs (Echallier et Méry 1989, 1991), a été conçu comme un complément à l'étude de la production céramique dans la péninsule d'Oman (Emirats arabes unis et Sultanat d'Oman) à l'Age du Bronze, étude entreprise en 1983 par l'un de nous (Méry 1989, 1991 ; Blackman *et al.* 1989). Son principal objectif était de fournir les éléments comparatifs indispensables à une interprétation raisonnée des données obtenues par l'analyse minéralogique (pétrographie en lame mince) et chimique (dosage par activation neutronique) des objets archéologiques provenant des fouilles effectuées à Hili,

près de la ville d'al-Aïn, dans l'émirat d'Abou Dhabi (Cleuziou 1981, 1984, 1989a, 1989b ; Cleuziou et Tosi 1989 ; Cleuziou et Vogt 1985).

L'analyse initiale de ce matériel a montré que deux catégories de céramiques d'inspiration iranienne découvertes dans la tombe A de Hili Nord avaient été fabriquées à partir de terres très voisines, l'une ayant été cuite en atmosphère oxydante (céramique rouge peinte en noir), l'autre en atmosphère réductrice (céramique grise incisée). Ceci nous a conduits à rechercher les conditions de fabrication de ces poteries. Pour cela nous avons sélectionné,

parmi les terres localement disponibles, le prélèvement d'argile dont la composition minéralogique et chimique était la plus proche de celle de ces céramiques. Pour la partie expérimentale de notre programme, nous avons d'autre part retenu une gamme complémentaire de terres, assez diversifiée tant du point de vue des minéraux argileux que de la composition chimique, en vue d'obtenir le maximum d'informations sur les phénomènes intervenant

en cours de cuisson. Afin de nous placer le plus près possible des conditions réelles de fabrication de poteries, nous avons choisi des terres naturelles plutôt que des mélanges artificiels de produits industriels. De ce fait, si nous n'avons pu graduer très finement notre série d'échantillons sur le plan de la composition, nos résultats se sont avérés en revanche plus directement applicables aux céramiques archéologiques.

I. ETUDE EXPERIMENTALE

Neuf terres ont été retenues en fonction de leur composition, mais aussi de leur aptitude au modelage et de leur tenue à la cuisson. Nous nous sommes limités à des marnes et argiles marneuses dans la mesure où les échantillons archéologiques se classaient dans ces groupes. Un seul échantillon (Exp. 7) a été, au contraire, sélectionné du fait de sa très faible teneur en calcium, et constitue la limite extrême de notre échantillonnage. A l'opposé, l'échantillon Exp.4 a été retenu à cause de sa teneur anormalement élevée en calcium. Nous utiliserons dans ce travail les termes d'argile et de marne dans les limites suivantes :

- argile : CaO 1 % (Exp.7)
- argile marneuse : 1 % CaO < 15 % (Exp. 6,8)
- marne : CaO 15 % (Exp.1, 2, 3, 5, 11)

Dans la classification habituelle la limite entre les argiles et les marnes est située entre 13 et 15 % de CaO, les argiles ne faisant pas effervescence à l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾, contrairement aux marnes (Millot 1964: 53-54). Or, la présence de CaO dans la matrice argileuse, même en proportion relativement faible, provoque dans les céramiques la cristallisation de silicates calciques de haute température, ce que ne permettent pas les argiles dépourvues de calcium. Nous avons donc retenu le terme d'argile marneuse pour les argiles contenant entre 1 % et 15 % de CaO, réservant le terme d'argile aux échantillons pratiquement dépourvus de calcium.

L'échantillon Exp. 1, marne prélevée sur le site d'habitat de Hili 8, à 2 kilomètres de la tombe A de Hili Nord, nous a servi à la fois d'échantillon expérimental et de matériel de comparaison lors de l'application à la céramique de la Tombe A de Hili Nord. Pour la partie proprement expérimentale de notre programme, l'origine importait peu dans le choix des terres de comparaison : elles ont donc été sélectionnées, en fonction de leur composition minéralogique et chimique, parmi celles qui se trouvaient

à notre disposition en quantités suffisantes pour réaliser tous les essais.

Chacun des échantillons utilisés pour la fabrication des éprouvettes a fait l'objet d'une analyse de la phase argileuse par diffraction de rayons X, puis d'une analyse chimique globale (éléments majeurs et mineurs).

Détermination des minéraux argileux et caractéristiques chimiques globales des échantillons expérimentaux (Fig. 1 et 2)

Exp.1 (marne d'Oman). Interstratifié irrégulier de type illite-montmorillonite, contenant accessoirement des traces de chlorite (pennine) et d'une argile fibreuse de la série des sépiolites. Marne très riche en calcium et magnésium, anormalement pauvre en alumine.

Exp.2 (marne de Calabre). Interstratifié illite-montmorillonite, avec kaolinite. Marne très équilibrée sur le plan chimique, avec une teneur relativement élevée en silice.

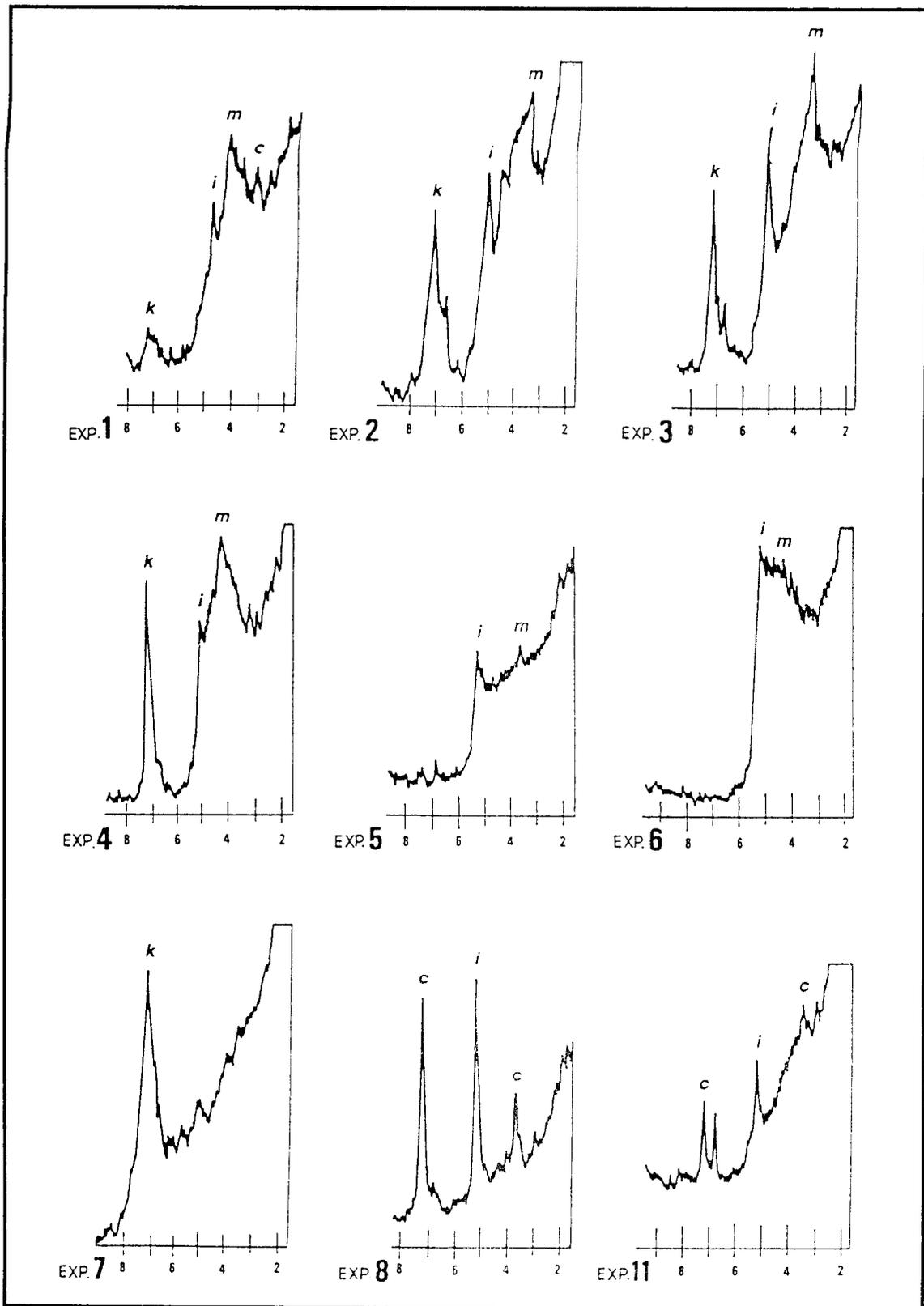
Exp.3 (marne d'Egine). Interstratifié illite-montmorillonite dominant et kaolinite. Composition moyenne sur le plan chimique.

Exp. 4 (marne de Sicile). Interstratifié illite-montmorillonite dominant et kaolinite. Cet échantillon, du fait de sa très haute teneur en calcium et de sa pauvreté en silice, constitue la limite supérieure de notre série, par opposition à l'échantillon Exp.7 qui en forme la limite inférieure.

Exp.5 (marne bleue de Paris). Interstratifié illite-montmorillonite, sans kaolinite. Très riche en calcium, mais teneur en silice plus élevée que celle de Exp.4.

Exp.6 (argile marneuse verte de Paris). Interstratifié illite-montmorillonite pur. Riche en silice et relativement

(1) Nous avons préféré écarter le terme d'argile siliceuse, puisque les argiles sont par nature riches en silice (la plupart d'entre elles contiennent entre 45 et 55 % de silicium dans leur structure moléculaire). Dans le cas d'une argile contenant de petits quartz détritiques, il conviendrait mieux de parler d'argile silteuse, terme utilisé en pétrographie sédimentaire.



c = chlorite, i = illite, k = kaolinite, m = muscovite.

Fig.1 - Composition des échantillons expérimentaux: détermination des argiles.

Fig.1 - Composition of the experimental samples: clay minerals.

pauvre en calcium.

Exp.7 (argile grise de Gentilly). Kaolinite pure et très bien cristallisée. Très pauvre en calcium, riche en fer et très riche en alumine, s'opposant sur ce point à Exp.1.

Exp.8 (argile marneuse de mer du Nord). Mélange d'illite et de chlorite. Echantillon assez pauvre en calcium, très riche en fer et en alumine, également riche en sodium et en potassium.

Exp.11 (marne de provenance indéterminée). Mélange d'illite et de chlorite. Echantillon anormalement riche en manganèse, raison pour laquelle il a été sélectionné, afin d'évaluer l'influence de cet élément sur la coloration.

Ajout de calcite dans certains échantillons

Parallèlement à l'étude de la phase argilo-calcaire, il nous a paru intéressant de comparer l'évolution de la calcite au cours de la cuisson sous trois habitus différents :

INFLUENCE DES CONDITIONS D'EXPERIMENTATION SUR CERTAINES TRANSFORMATIONS MINERALES. LE PROBLEME DES TEMPERATURES DE CUISSON

Les transformations qui affectent certains minéraux à la chauffe sont dépendantes de paramètres comme la composition chimique, la température, la pression ou la nature des fluides susceptibles d'intervenir dans la réaction (tension de vapeur d'eau ou de CO₂ par exemple). Dans le cas des céramiques, il faut ajouter l'état de division de la matière (granulométrie).

Les modifications en cours de chauffe des minéraux des céramiques ont été signalées par plusieurs auteurs (comme Courtois 1976: 16-17), mais n'ont jusqu'à maintenant pas fait l'objet d'études systématiques en dehors des travaux de M. Maggetti et de son équipe (voir en particulier Heimann et Maggetti 1981: 163-177). Leur importance est pourtant loin d'être négligeable dans l'analyse des céramiques archéologiques, notamment parce que certains minéraux, comme la calcite, servent souvent d'indicateur de température de cuisson. Les premiers essais de détermination de ces températures de cuisson se sont surtout fondés sur des analyses dilatométriques (Maréchal 1966: 259-267), mais la difficulté d'interprétation des courbes obtenues par cette méthode a été depuis mise en évidence (Gautier 1977:26-30). La dissociation de la calcite, perceptible aussi bien en microscopie que par diffraction des rayons X ou en ATD, sert maintenant souvent de base aux estimations de température de cuisson, bien que certains travaux aient souligné les variations importantes de la température de décarbonatation d'un

- Calcite crypto-cristalline, liée à la phase argileuse, présente naturellement dans la plupart des échantillons.

- Calcite micro-cristalline, formant les micro-foraminifères par exemple, présente dans la majorité des échantillons. Quatre d'entre eux (Exp.2, 3, 8 et 11) ont toutefois été enrichis par introduction de globigérines (issues du lavage de marnes tertiaires du bassin méditerranéen) aisément identifiables en microscopie.

- Calcite macro-cristalline, bien cristallisée en gros grains, présente à l'état naturel dans certains échantillons. Elle a été introduite dans l'échantillon Exp.1 (série B) sous forme de fragments de coquilles de gastéropodes pilées, parce que leur microstructure très caractéristique permet de les identifier aisément à la binoculaire et au microscope polarisant et de les différencier des grains de calcaire naturellement présents dans la terre. Nous avons contrôlé avant broyage que ces coquilles n'avaient subi aucune altération puisqu'elles étaient toujours en aragonite.

Les protocoles d'analyse sont donnés en annexe.

échantillon à un autre. Ainsi, G. Périnet et L. Courtois (1983: 157-160) concluent à des températures de décarbonatation très basses, de l'ordre de 700°C, qu'ils interprètent en terme de température de cuisson. Il nous a paru intéressant de rechercher les causes de ces variations.

La composition étant connue (CaCO₃) et la pression n'entrant pas en ligne de compte (puisque'il s'agit de la pression atmosphérique dont les variations sont insignifiantes), les principaux paramètres pouvant intervenir sur la température de décarbonatation sont : la granulométrie, la nature des fluides (atmosphère de cuisson) et l'état cristallin initial.

LES DONNEES THEORIQUES

La dissociation de la calcite en chaux (CaO) et gaz carbonique (CO₂) se fait théoriquement à 894,4°C à la pression ordinaire dans l'air (Deer, Howie et Zussman 1967: 478), mais les analyses par ATD (analyse thermodynamique différentielle) font généralement apparaître une température de dissociation plus élevée pour la calcite pure (environ 940°C) et plus basse pour les éléments constitués de calcite trouvés dans les céramiques. En fait, cette température ne correspond qu'à la phase finale de la réaction. Des études par thermogravimétrie et ATD ont en effet montré que la décarbonatation démarrait beaucoup plus tôt : elle débute faiblement vers 750°C pour s'accé-

Echantillons expérimentaux	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
Exp. 1	48.12	6.95	3.25	16.58	22.79	0.62	1.07	0.34	0.10	0.16
Exp. 2	54.22	13.42	5.04	3.93	17.77	0.53	2.56	0.76	1.47	0.24
Exp. 3	50.47	12.04	6.08	7.42	19.86	0.92	2.36	0.67	0.06	0.11
Exp. 4	29.44	13.59	3.55	2.49	48.36	0.10	1.54	0.55	0.03	0.28
Exp. 5	39.54	14.10	4.71	3.53	34.59	0.08	2.63	0.55	0.08	0.16
Exp. 6	62.89	16.01	6.22	3.41	6.15	0.07	4.13	0.88	0.07	0.12
Exp. 7	55.71	31.71	8.26	0.83	0.53	0.03	0.82	1.99	0.02	0.07
Exp. 8	49.26	22.48	9.21	4.93	4.29	2.02	6.35	1.01	0.23	0.17
Exp. 11	53.15	14.21	6.17	2.28	16.55	0.55	2.11	0.31	3.66	0.99

Fig. 2 - Composition chimique des échantillons expérimentaux: éléments majeurs et mineurs.

Fig. 2 - Chemical composition of the experimental samples: major and minor elements.

léer brutalement entre 800 et 850°C et, dans des conditions normales d'expérimentation en laboratoire, s'achève vers 900°C (Webb et Krüger 1970: 317-319). Cette dégradation progressive peut être facilement contrôlée par diffraction des rayons X.

Un certain nombre d'éléments sont susceptibles de perturber ce schéma théorique : ce sont essentiellement la granulométrie, l'atmosphère de cuisson, la composition minéralogique (tant du carbonate que du milieu) et la vitesse de chauffe.

LES EFFETS DE LA GRANULOMETRIE

T.L. Webb et J.E. Krüger (1970 : 306) ont montré que l'état de division de la matière intervenait dans la température de dissociation des carbonates, les particules les plus petites facilitant les échanges gazeux, ce qui entraîne un abaissement de la température de décarbonatation. Ceci explique que dans les céramiques fabriquées à partir de marnes, où la calcite est présente sous forme de très petites particules liées à la phase argileuse, on observe des températures de décarbonatation le plus souvent inférieures à la température théorique. Lorsque la pâte céramique marneuse contient de gros fragments de calcaire dont la dissociation est plus tardive que celle des carbonates de la fraction fine, la température observée est une

résultante intermédiaire et les courbes de décarbonatation ont tendance à s'étaler.

Nous avons pu mettre cette dérive en évidence à partir de l'étude des échantillons expérimentaux Exp. 1A (marne d'Oman) et Exp. 1B (marne d'Oman + fragments de coquilles de gastéropodes). Les deux échantillons ont été analysés en ATD dans les mêmes conditions de pression et d'atmosphère. La décarbonatation était complète dans l'échantillon A à 870°C alors que l'échantillon B n'a été décarbonaté qu'à 890°C, très près par conséquent de la température théorique de dissociation de la calcite (Fig. 3). Nous avons par ailleurs observé que l'amorce d'amorphisation des particules carbonatées de la fraction argileuse était visible au microscope polarisant dans les éprouvettes de marne d'Oman cuites à 728°C alors que les caractères optiques des carbonates de la fraction dégraissante (10 microns) ne commençaient à se modifier que dans les éprouvettes cuites à 748°C.

L'ATMOSPHERE DE CUISSON

Les études de R.A. Rowland et D.R. Lewis (1951) et celles de T.L. Webb et J.E. Krüger (1970: 304) ont montré les effets retardateurs de la cuisson sous flux de CO₂ : dans ces conditions, la température de décarbonatation de la calcite est relevée de 50 à 75°C à la pression ordinaire.

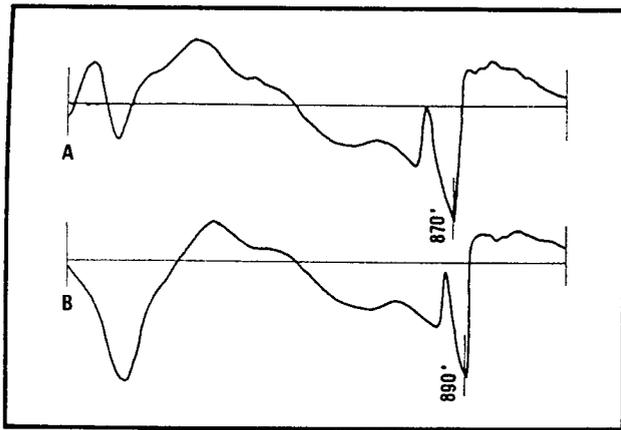


Fig. 3 - Effets de la granulométrie sur la température de décarbonatation. A: marne d'Oman naturelle (Exp.1A), B: marne d'Oman dégraissée de coquilles de gastéropodes pilées (Exp.1B).

Fig. 3 - Effects of the granulometry on the temperature of decarbonation. A: marl of Oman (Exp.1A), B: marl of Oman tempered with crushed gasteropod shells.

Les expérimentations ayant porté sur des corps purs, nous avons voulu tester ces résultats sur deux de nos échantillons témoins : Exp. 1 (marne d'Oman) et Exp.5 (marne bleue de Paris). Les deux échantillons ont été étudiés en ATD dans l'air (atmosphère oxydante), puis sous flux de CO₂. Dans l'air, la température de décarbonatation totale a été pour les deux échantillons de 870°C (Fig. 4). Sous flux de CO₂ elle a été de 905°C, soit 35°C plus haut. Le phénomène de retard observé pour les minéraux purs est donc bien reproductible et applicable aux mélanges argilo-calcaires de certaines céramiques. La dissociation de la calcite ne se produit pas dans les céramiques à la même température selon l'atmosphère de cuisson dominante (oxydante ou réductrice), ce dont il faut évidemment tenir compte lors de l'estimation des températures de cuisson des céramiques archéologiques. L'écart que nous avons enregistré lors de cette expérimentation est plus faible que celui observé par d'autres auteurs. Nous pensons qu'il faut faire intervenir ici un autre phénomène, mis en évidence par F. Chantret et B. Courtault (1963: 1-3) et jouant en sens inverse. Ces auteurs ont en effet montré que dans le mélange d'un carbonate et d'une phase argileuse, la très forte réactivité des constituants avait tendance à abaisser le point de décarbonatation, réduisant ainsi les effets retardateurs du flux de CO₂.

L'influence de l'atmosphère de cuisson sur les oxydations de certains minéraux (rubéfaction des amphiboles par exemple) n'a, à notre connaissance, pas été étudiée, mais il est très vraisemblable qu'elle existe et que les températures de transformation pourraient s'en trouver modifiées (en fonction du bilan cristalochimique du fer dans la terre d'origine et des conditions d'atmosphère: ainsi le Fe²⁺, plus mobile, s'intégrerait mieux dans certaines phases néoformées). Ces problèmes très complexes n'ont pu être

abordés dans le cadre de cette étude.

LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

Les mélanges argile-chaux présentent, nous venons de l'évoquer, une forte réactivité qui amène un abaissement de la température de décarbonatation de la calcite. D'autres causes de perturbation existent, qui résident dans la structure minérale ou la composition chimique du carbonate. L'aragonite, qui constitue la coquille d'un certain nombre de mollusques, est une forme métastable de carbonate de calcium (CaCO₃). Elle tend naturellement à se transformer en calcite (forme stable) à la pression et à la température ordinaires. Cette transformation est très lente et les coquilles provenant de sites archéologiques sont le plus souvent conservées en aragonite. Par contre, si l'on chauffe l'aragonite, la transformation en calcite est très rapide et se situe entre 400 et 500°C. G.T. Faust (1950) a montré que la transformation aragonite-calcite fragilisait la calcite néoformée et abaissait sa température de décarbonatation de 60 à 75°C. Ce phénomène ne doit pas être négligé puisque les débris coquilliers sont fréquents (naturellement ou ajoutés) dans le dégraissant des céramiques archéologiques.

Les expérimentations de G.T. Faust ayant porté sur des minéraux purs, nous les avons reprises en mélangeant à une argile kaolinique (pour éviter les perturbations dues à la présence de calcium dans l'argile), d'une part de la calcite pilée et d'autre part des fragments de coquilles en aragonite. Les résultats de l'ATD, représentés sur la figure 5, font effectivement apparaître une température de décarbonatation plus basse (940°C au lieu de 970°C) de la calcite néoformée à partir de l'aragonite des coquilles.

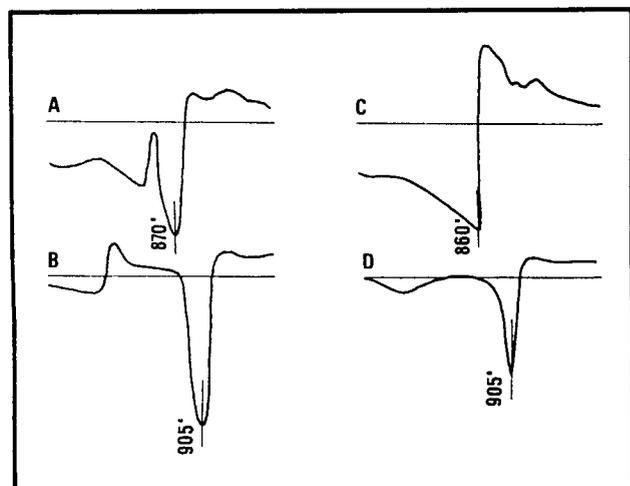


Fig. 4 - Effets de l'atmosphère de cuisson sur la température de décarbonatation. A: Exp.1A dans l'air, B: Exp.1A sous atmosphère de CO₂, C: Exp.3 dans l'air, D: Exp.3 sous atmosphère de CO₂.

Fig. 4 - Effects of the firing atmosphere on the temperature of decarbonation. A: Exp.1A in the air, B: Exp.1A in CO₂ atmosphere, C: Exp.3 in the air, D: Exp.3 in CO₂ atmosphere.

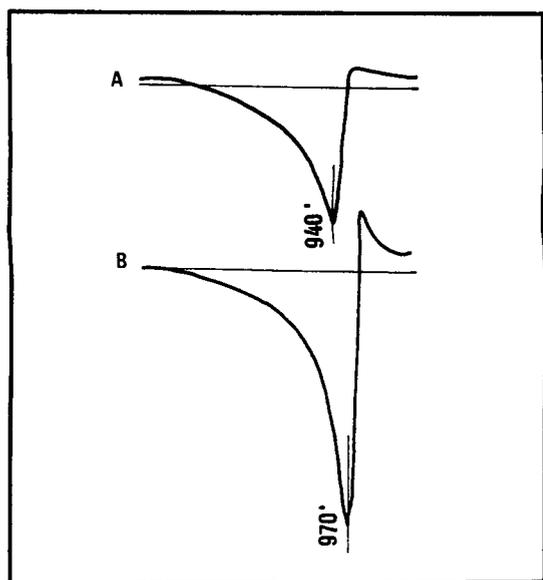


Fig. 5 - Effets de la présence d'aragonite sur la température de décarbonatation. A: mélange de kaolin et d'aragonite, B: mélange de kaolin et de calcite spathique.

Fig.5 - Effects of the presence of aragonite on the temperature of decarbonation. A: mixing of kaolin and aragonite, B: mixing of kaolin and spathic calcite.

La réactivité de la calcite pilée avec la phase argileuse est d'autre part beaucoup plus forte. Notons toutefois que la différence de température observée n'est ici que de 30°C au lieu des 60 à 75°C relevés par G.T. Faust⁽²⁾. Nous tiendrons compte de ce décalage dans les estimations de température de cuisson à partir de la décarbonatation des fragments de coquilles dans les céramiques archéologiques.

Dans les céramiques, le carbonate ne se présente pas toujours sous forme de calcite mais de carbonate magnésien, le plus courant étant la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. En théorie, la dolomite se dissocie vers 800°C et la calcite néoformée se dissocie à son tour au dessus de 900°C (Webb et Heistek 1957: 338-339). Dans la pratique, nous avons constaté lors de cuissons expérimentales d'argiles dolomiques, que la dissociation de la dolomite était effective avant 750°C⁽³⁾. Contrairement à la transformation aragonite-calcite, la dissociation de la dolomite paraît être sans effet sur la température de décarbonatation de la calcite néoformée, et cela aussi bien dans l'air que sous flux de CO_2 .

LA VITESSE DE CHAUFFE

T.L. Webb et J. Krüger, travaillant sur la dolomite,

ont mis en évidence une augmentation du seuil de décarbonatation parallèlement à l'augmentation de la vitesse d'échauffement. Ce phénomène paraît dû à la lenteur relative de la réaction, les échanges gazeux n'ayant pas le temps de se produire lorsque la vitesse de chauffe est élevée. Nous avons nous-mêmes fréquemment observé, dans des lames minces de céramiques archéologiques contenant de gros grains de calcaire, que seule la périphérie du grain était décarbonatée, le coeur restant inchangé.

Dans les fours électriques utilisés dans tous les laboratoires d'analyse, la vitesse d'échauffement est généralement beaucoup plus rapide que dans les fours à bois, ce qui peut conduire à des estimations de température trop élevées pour les céramiques archéologiques. A titre indicatif, les fours électriques qui ont servi dans le cadre de nos expérimentations avaient respectivement une montée moyenne de 0,8°C/mn, 5°C/mn, et 22°C/mn, et les fours d'ATD une montée de 10°C/mn, alors que la température dans les fours à bois traditionnels n'augmente que de 1 à 1,5°C par minute en moyenne.

LES RECUISONS

T.L. Webb et H. Heistek (1957: 317-318) ont également montré lors de la recuisson d'un échantillon de carbonate de calcium hydraté (portlandite en partie recarbonatée) issu d'une première cuisson de calcite, que la température de décarbonatation de l'échantillon était sensiblement plus basse que lors de la première cuisson. Ce phénomène s'apparente à l'effet de chrono-thermie, bien connu dans le domaine des céramiques industrielles (Munier 1957: 86-91) et équivaut à un allongement de la durée de cuisson. Il intervient lorsque les céramiques archéologiques sont analysées par traitements thermiques : les températures de décarbonatation observées alors ne sont qu'apparentes, et plus basses que les températures réelles. Nos expérimentations par diffraction en continu à haute température nous ont permis de constater que ce phénomène intervenait aussi dans le cas d'échantillons cuits à des températures trop basses pour avoir entraîné la décarbonatation. L'effet de chrono-thermie est donc susceptible d'affecter toutes les céramiques archéologiques, quel qu'ait été leur degré de cuisson.

Ces exemples montrent à quel point les estimations de la température de cuisson des céramiques à partir de la calcite sont délicates : il est à chaque fois nécessaire d'évaluer le poids des différents facteurs impliqués dans la température de décarbonatation.

(2) Les températures absolues sont ici nettement plus élevées que dans les courbes publiées par d'autres auteurs, mais un phénomène comparable a déjà été observé sur des mélanges artificiels par F. Chantret et B. Courtault (1963 : 3, pl. 1).

(3) Ces résultats sont confirmés par F. Chantret (1968). Toutefois dans les échantillons étudiés par cet auteur, la dissociation de la dolomite ne se produit qu'à 760°C. On peut se demander si l'abaissement de température que nous observons toujours dans les mélanges argileux n'est pas dû à une réaction du même type que celle se produisant avec la calcite

En résumé, il apparaît que les estimations effectuées à partir d'observations microscopiques de grains de carbonates contenus dans les céramiques archéologiques sont en règle générale trop élevées si elles se basent sur la température théorique de décarbonatation de la calcite. Dans l'état actuel de nos expérimentations, nous sommes enclins à envisager des températures réelles de fin de décarbonatation situées entre 750 et 800°C, cette décarbonatation

pouvant débiter vers 700°C, peut-être même un peu plus tôt dans certains cas. A l'inverse, les estimations effectuées par le biais de traitements thermiques (comme l'ATD) réalisés sur des céramiques archéologiques pourraient s'avérer inférieures à la réalité. Dans ce cas il est impossible d'apprécier la marge d'erreur car l'effet de chronothermie joue en sens inverse des autres paramètres, dans des proportions indéterminables a posteriori.

EVOLUTION DES CARACTERES MACROSCOPIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CUISSON

COLORATION

Les mécanismes régissant la formation des couleurs des terres cuites à basse et moyenne températures restent en partie à élucider. L'application aux céramiques de l'étude physico-chimique des couleurs n'a suscité de travaux théoriques que dans le domaine des produits vitrifiés et des terres cuites industrielles. Il nous a, pour cette raison, semblé opportun de présenter les résultats obtenus lors de nos expérimentations de cuisson en milieu oxydant, tout en sachant qu'il serait imprudent d'en tirer des conclusions définitives.

Dès les années 50, F. Bigot (cité par Bodin 1956 : 113-114 et 188) montrait que ce n'était pas le seul pourcentage de chaux qui déterminait la couleur des terres carbonatées cuites en atmosphère oxydante, mais surtout le rapport moléculaire alumine/chaux. Puis en 1961, F.W. Klaarenbeek (1961: 753-760) a mis en évidence, à partir de l'étude de terres cuites industrielles, l'importance du rapport ternaire Ca/Fe/Al dans les colorations. Nous avons cherché à vérifier, à partir de nos expérimentations, si l'on pouvait appliquer la même règle aux céramiques archéologiques.

L'observation du tableau des colorations (Fig. 7) réalisé à partir des neuf séries d'éprouvettes expérimentales et de quatre tessons archéologiques cuits ou recuits entre 500 et 1100°C, montre que l'ensemble peut être subdivisé en quatre groupes de couleurs et que les colorations obtenues ne correspondent pas toujours à la logique admise à la suite de F. Bigot :

- un premier groupe prend à la cuisson un teinte beige à jaune pâle qui éclaircit au cours de la chauffe. Ce groupe comprend d'un part des échantillons riches en chaux et relativement pauvres en fer et en alumine (Exp.1, 4, et 5) et un échantillon pauvre en chaux et riche en fer et en alumine (Exp.7), ce qui paraît contradictoire.

- Un second groupe, moins calcique et proportion-

nnellement plus riche en fer et en alumine, prend à la cuisson des couleurs socre-rose à orangé (Exp.2 et 3, A439, A531, A537 et A501).

- Un troisième groupe, peu calcique, riche en fer et en alumine, prend une coloration rouge soutenue qui change peu au cours de la cuisson jusqu'à 1100°C (Exp.6 et 8).

- Un quatrième groupe enfin, composé d'un seul échantillon (Exp.11) assez riche en calcium et n'ayant que des teneurs moyennes en fer et en alumine, cuit gris foncé à brun-rouge, en fonçant au cours de l'élévation de température, ce qui apparaît encore en contradiction avec la règle de F. Bigot.

Le rapport Alumine/Fer ne permet pas, à lui seul, de rendre compte de la répartition des colorations. Au calcul des rapports moléculaires Chaux/Alumine, les colorations se regroupent selon la règle de Bigot, sauf pour deux échantillons (Exp.7 et 11) qui constituent des anomalies. Avec le rapport Chaux/Fer le regroupement est globalement identique au précédent et présente les mêmes anomalies. Les rapports Chaux/Alumine et Chaux/Fer semblent donc liés au niveau des colorations et les éléments à prendre en compte ne sont donc pas seulement la chaux et l'alumine, mais bien le rapport ternaire Chaux/Alumine/Fer comme le préconise Klaarenbeek.

Si nous examinons l'anomalie de coloration que présente Exp. 11, nous constatons sur le diagramme ternaire (Fig. 6) que ses rapports Ca, Al et Fe le situent dans le groupe des céramiques roses à orangées. Sa coloration anormale, qui l'aurait à première vue fait considérer comme étant pratiquement dépourvu de chaux, est uniquement due à sa haute teneur en manganèse, colorant puissant. Moins riche en manganèse, il cuirait rose-orangé.

L'échantillon Exp. 7 constitue une anomalie plus intéressante. Très pauvre en chaux et presque aussi riche en fer que Exp. 6 et 8, il cuit aussi clair que

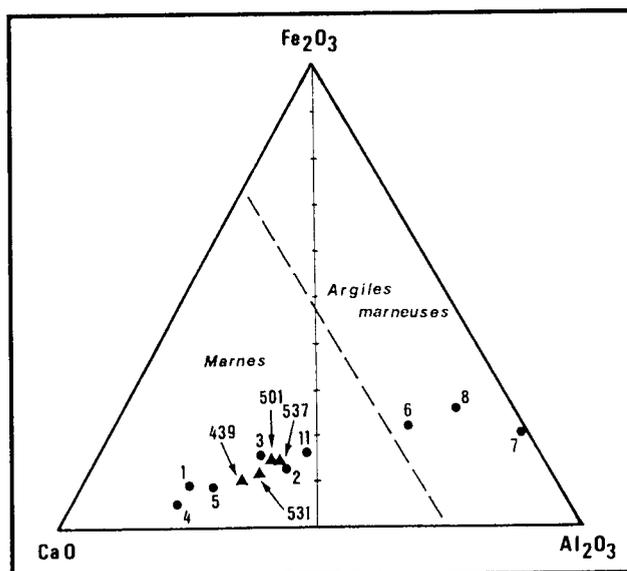


Fig. 6 - Rapport Calcium/Aluminium/Fer.

Fig. 6 - Calcium/Aluminium/Iron ratio.

Exp. 1 (pauvre en fer et riche en chaux), alors que selon le schéma classique il devrait cuire rouge vif. Cette anomalie n'est qu'apparente : on doit en effet prendre en compte, non seulement le rapport ternaire Ca/Al/Fe, mais aussi le type de liaisons moléculaires existant entre le fer et l'alumine. En effet, la coloration produite par le fer ne provient pas seulement des quantités d'oxyde de fer libre dans l'argile mais aussi des liaisons structurelles Fer/Aluminium qui existent dans le matériau, liaisons qui constituent une solution solide réactive. Cette règle est valable pour tous les échantillons. Si nous comparons les compositions argileuses des divers échantillons (Fig. 1) nous constatons que tous, sauf Exp. 7, contiennent de la montmorillonite ou de la chlorite. Ces deux minéraux argileux comportent du fer lié à l'aluminium dans leur structure moléculaire. Les réactions de coloration peuvent se développer et la règle de Bigot s'applique partiellement. Au contraire, Exp. 7 est composé uniquement de kaolinite. Ce minéral ne comporte pas normalement de fer dans sa structure moléculaire, bien qu'accidentellement il puisse en contenir des traces, par remplacement d'ions Al par des ions Fe. Pourtant Exp. 7 montre une forte teneur en fer. Comme ce fer ne peut pas être engagé dans la structure moléculaire de l'argile il ne peut s'agir que de fer libre présent sous forme d'impuretés dans la kaolinite. Sous cette forme, le fer est peu réactif, ce qui explique la cuisson claire, en apparence anormale, de cet échantillon.

Sans avoir épuisé le sujet, ces observations montrent que les facteurs intervenant dans la coloration des céramiques sont multiples et complexes. Dans l'interprétation des colorations, il serait d'autre part important de tenir compte des phénomènes de transformation dus à l'enfouissement, phénomènes qui sont mal connus et d'approche délicate. Notons qu'il est, dans l'état actuel de nos expérimentations, difficile d'évaluer un éventuel rôle du ma-

gnésium dans la coloration des terres cuites, puisqu'une seule série d'éprouvettes en contient en proportion notable (Exp.1: 16,58 % MgO). Il ne semble toutefois pas avoir d'influence sur les terres les plus calciques puisqu'on ne constate pas de réelle différence de coloration (teintes et évolution en cours de chauffe) entre Exp. 1 d'une part et Exp.4, Exp.5 d'autre part (ces deux derniers échantillons contenant respectivement 6 et 4 fois moins de magnésium que Exp.1). Le rapport Calcium/Magnésium (Fig. 6E) montre d'ailleurs une répartition aléatoire des colorations pour ces deux corps.

COHESION

Le degré de cohésion des éprouvettes fabriquées à partir des neuf échantillons expérimentaux après cuisson entre 500°C (ou 700°C selon les cas) et 1100°C ainsi que l'évolution de ce degré de cohésion au cours du temps ont fait l'objet d'observations échelonnées : toutes les 24 h pendant la semaine suivant la cuisson, puis au bout de 3, 6 et de 21 mois (non illustré ici).

Le début de la réhydratation de la chaux vive issue de la dissociation des carbonates est perceptible 24 heures après la cuisson pour les plus gros grains (fragments de coquilles de Exp. 1B). Le phénomène s'amplifie surtout à partir de 48 heures, entraînant la désagrégation plus ou moins complète des éprouvettes dans certaines plages de températures, puis se stabilise au bout d'une semaine environ. Ces observations correspondent à celles effectuées récemment par D. Dufournier (1989: 9-17).

- **Marnes.** Les éprouvettes de l'échantillon le plus calcique (Exp.4: 48,36% de CaO) sont pulvérisées dans la plage de températures comprises entre 800 et 950°C. De nombreux grains de carbonate inférieurs à 0,2 mm sont visibles. Au delà de 950°C, leur état de désagrégation est moins avancé.

Les éprouvettes de marne d'Oman sans ajout de coquilles (Exp.1A: 22,79% de CaO) sont intactes jusqu'à 748°C. A partir de 768°C, elles sont parcourues de fins réseaux de fissures en étoile qui se développent autour des grains de chaux réhydratée (entre 1 et 2 mm environ de diamètre). Le phénomène va en s'amplifiant jusqu'à 998°C, et peut entraîner la désagrégation des éprouvettes en plusieurs fragments : les grains de carbonates visibles sont de plus en plus nombreux et mesurent jusqu'à 4 mm, les fissures sont plus profondes et leurs réseaux plus denses. Le phénomène décroît ensuite jusqu'à la température maximale (1105°C), mais la plupart des éprouvettes sont cependant abîmées.

Les éprouvettes de la série Exp. 1B (avec ajout de coquilles), sont intactes jusqu'à 679°C, température à laquelle de fissures deviennent visibles sur les parois. Au delà de cette température et jusqu'à 848°C, les réseaux de fissures (en étoile ou longitudinaux) qui se développent à partir des fragments de coquilles entraînent une désa-

Temp.	N	500	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
Exp.1	B.81			B.42							B.41
Exp.2	B.90		C.61	C.62			C.62	B.81			
Exp.3	B.90	E.61	C.62							D.62	A.90
Exp.4	B.90	C.61	B.61								
Exp.5	C.90	D.61	C.62	B.62	B.41	B.43	B.44		B.62		A.82
Exp.6	D.82	D.63		D.54	D.44	D.56			H.36	J.38	
Exp.7	E.90	C.90	B.81						J.78		B.82
Exp.8	D.90	D.54	D.32							E.32	
Exp.11	F.61	F.62			D.90	F.62	D.90		F.62		H.41

Fig. 7 - Tableau de coloration des échantillons expérimentaux après cuisson et des échantillons archéologiques après recuisson. Correspondance dans le Code des couleurs des sols A. Cailleux (Boubée, Paris).

Fig. 7 - Colouring chart: experimental samples after firing and archaeological samples after refiring. Correspondence with A. Cailleux chart of soils colours (Boubée, Paris).

grégation partielle des éprouvettes. Entre 848 et 1037°C, les éprouvettes sont très fragmentées. Au delà de 1037°C, leur état de désagrégation est moins avancé.

Les autres échantillons de marnes présentent tous des altérations similaires, plus ou moins marquées, dans les mêmes plages de températures.

- **Argiles marneuses.** Toutes les éprouvettes sont intactes ou présentent au pire un fin réseau de fissurations.

- **Argiles.** Toutes les éprouvettes sont intactes.

Ces observations montrent que la teneur en calcium de la terre de départ ne détermine pas seule le degré de cohésion des éprouvettes expérimentales après refroidissement. Ainsi les éprouvettes de la série Exp.5, très

riches en calcium (34,59% de CaO) sont moins désagrégées que les pastilles de marne d'Oman sans ajout de coquilles, pourtant beaucoup moins riches en calcium. En réalité, c'est le rapport entre le volume pris par les carbonates après cuisson et refroidissement et le volume global de la terre qui va conduire, ou non, à l'éclatement de l'éprouvette⁽⁴⁾. L'augmentation du volume du carbonate est due à la réhydratation en portlandite (Ca(OH)₂) de la chaux vive (CaO) issue de la dissociation de la calcite à une température qui varie en fonction d'un certain nombre de paramètres, et qui, dans le cas de Exp. 1B, commence dès 770°C. Connaissant la dimension de départ des fragments de coquilles que nous avons introduits dans l'échantillon, nous avons pu estimer qu'il y avait doublement du volume initial des carbonates. Les éprouvettes contenant des carbonates dans la fraction des argiles et des silts sont en bon état quelle que soit leur température de cuisson (Exp.2, 5, 6 et 8), à l'exception de Exp.4, échantillon qui est aussi le plus riche en calcium

(4) Ce phénomène de réhydratation accompagné d'une augmentation du volume du grain est bien connu des céramistes : les "points de chaux" abîment la paroi des vases jusqu'à parfois les faire éclater. Voir par exemple Butterworth (1956) et Rye (1976)

de la série étudiée. Dans ce dernier cas, ce n'est pas la taille (inférieure à 500 microns) mais le nombre très élevé de points de chaux qui a entraîné l'effritement des pastilles. Dans le cas de Exp. 2, où toutes les éprouvettes sont intactes, la nature des carbonates entre aussi en ligne de compte. Les foraminifères y sont très nombreux, mais ils sont creux et leurs tests mesurent moins de 5 microns d'épaisseur, donc leur force d'expansion lors de la réhydratation de la chaux vive est négligeable.

Notons que le phénomène de foisonnement par doublement de volume du carbonate d'origine est surtout sensible entre 800°C (décarbonatation totale) et 950°C. Au delà de cette température, les pastilles des séries très effritées (Exp. 1B, Exp. 5) sont moins fragmentées, indice vraisemblable d'un blocage de l'expansion des grains lors de leur réhydratation, blocage dû à un début de fusion pâteuse de la métaphase, qui renforce la cohésion de l'ensemble.

Enfin, l'argile Exp. 7 ne contenant pratiquement pas de calcium, on pouvait s'attendre, étant donné le bon degré de cohésion des pastilles entre 500 et 750°C, à une stabilité des éprouvettes au delà de 800°C.

COQUILLES, GRAINS CALCAIRES, FORAMINIFERES

En dehors du phénomène de foisonnement des frag-

ments de coquilles entre 800 et 1000°C, d'autres observations faites au niveau macroscopique méritent d'être notées.

- Jusque vers 700°C, les fragments de coquilles sont gris pâle. Entre 700 et 800°C il y a mélange, dans les éprouvettes Exp. 1B (marne d'Oman + ajout de coquilles), de fragments blancs et gris. Au delà de 800°C, toutes les coquilles sont devenues blanches.

- Malgré leur doublement de volume, la structure des coquilles ne se modifie pas jusque vers 1000°C: elles se présentent sous la forme de lamelles anguleuses et finement striées qui se détachent facilement du reste de la pâte. Au delà de 1000°C, les fragments de coquilles font davantage corps avec la pâte environnante et il devient difficile de les distinguer des autres grains de carbonates.

- Les foraminifères ajoutés dans certains échantillons (Exp. 2, 3, 6, 8 et 11), sont seulement visibles dans les éprouvettes très colorées (Exp. 8 et 11) sous forme de petits cercles blancs de moins de 1mm de diamètre. Ils sont visibles jusqu'à la température de 1100°C et n'ont donc pas été "digérés" par la phase argileuse durant la cuisson. Toutefois, fragilisés par la cuisson, ils ont tendance à disparaître par arrachement lors de la confection de lames minces.

EVOLUTION DES CARACTERES MICROSCOPIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CUISSON

Si les modifications optiques de certains dégraissants des terres cuites ont déjà fait l'objet d'observations, là encore, des expérimentations systématiques font encore défaut qui permettraient de mieux saisir à l'étude au microscope polarisant l'effet déstabilisateur de la cuisson sur certains minéraux.

Nos propres travaux, s'ils n'entraînent pas un bouleversement radical des connaissances antérieures, montrent que l'expérimentation reste aujourd'hui dans ce domaine, non seulement souhaitable mais nécessaire. L'utilisation du microscope polarisant, dont l'intérêt majeur est de permettre une observation directe des effets de la cuisson sur les dégraissants, s'est révélée au cours de nos expérimentations, non seulement complémentaire de la diffractométrie des rayons X dans l'étude des carbonates, mais essentielle dans celle des amphiboles et des olivines. Reste à souligner que les estimations proposées des différents seuils d'altération dus à la chauffe ne sont valables en terme de températures de cuisson que dans les limites strictes des conditions de nos expérimentations (dont les paramètres principaux sont l'atmosphère de cuisson, la vitesse de chauffe, la température maximale atteinte et les paliers de cuisson).

CONSTITUTION DE L'ECHANTILLONNAGE

Dans le cas de la marne d'Oman, dégraissée ou non de coquilles de gastéropodes broyés, la sélection des éprouvettes pour les lames minces s'est opérée en fonction de deux objectifs principaux: repérer d'éventuelles variations entre les séries Exp. 1A et Exp. 1B (notons tout de suite que nous n'en avons pas constaté, à l'exception des fragments de coquilles bien sûr), et observer le phénomène de dissociation des carbonates (donc travailler surtout sur une plage de températures comprises entre 700 et 800°C). L'étude a porté sur 35 lames minces :

- Exp. 1A : non cuit, cuit à 554, 704, 774, 786, 820, 832, 844, 855, 876, 892, 953, 975, 998, 1021, 1039, 1069, 1105°C ;

- Exp. 1B : non cuit, cuit à 554, 573, 615, 658, 679, 704, 728, 748, 768, 774, 786, 797, 818, 855, 1058, 1155°C.

D'autres échantillons expérimentaux ont été observés en lame mince : marnes (Exp. 2, 3 et 11) et argile marneuse (Exp. 8). Huit lames ont été préparées pour chaque série.

LA MATRICE

La matrice est constituée de toutes les particules, argileuses ou non, inférieures à 5-10 microns. Son observation en lumière naturelle permet d'apprécier sa coloration, sa translucidité et sa structure. Son examen en lumière polarisée conduit à l'identification d'une partie des cristallites la constituant et à l'appréciation de son degré d'isotropie.

La composition des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail nous a amenés à distinguer quatre cas :

- **Matrice carbonatée** (Exp.1 : Pl. I, Exp.3). En lumière naturelle, on observe un léger assombrissement au fur et à mesure de la montée en température : on passe très progressivement du beige-rosé, jusque vers 700°C, au brun-verdâtre, vers 1000°C. On n'observe pas en revanche de modification de la structure du fond, nébuleuse dans les trois séries d'échantillons étudiées.

En lumière polarisée, les caractéristiques essentielles des matrices à fine dispersion de carbonates (Pl.I,1) sont conservées dans l'éprouvette Exp. 1B cuite à 658°C. Les cristallites de calcite constituant la matrice ont des teintes de polarisation beige-grisâtre à irisations multicolores des ordres supérieurs. Cette matrice ne s'éteint pas lors de la rotation de la platine du microscope parce que plusieurs cristallites de calcite se superposent dans l'épaisseur de la lame mince. On observe, en particulier sur le pourtour des éprouvettes Exp. 1B/679°C et Exp. 1A et 1B/704°C, une baisse de biréfringence du fond, ce qui s'explique par un début d'amorphisation des particules argileuses et carbonatées les plus fines de l'échantillon. Seuls les grains de calcite mesurant entre 5 et 10 microns sont à ces températures encore biréfringents (Pl. I, 2). A 748°C, la matrice est très faiblement biréfringente, brun-rouge (Pl. I, 3). Elle est devenue brun-noir dans l'éprouvette Exp. 1A/832° et présente, après cuisson à 855°C quelques figures de moutonnement verdâtres (Pl. I, 5). La matrice des éprouvettes cuites à des températures supérieures à 1000°C est uniformément brun-verdâtre (Pl. I, 6). Les figures de moutonnement, nombreuses, pourraient bien correspondre à un début de grésification de la pâte. Les minéraux néoformés identifiés par diffraction des rayons X sont indécélables au microscope optique du fait de leur granulométrie (fraction ultra-microscopique) - cette observation étant d'ailleurs valable pour tous les autres échantillons étudiés.

Les micas (biotites et muscovites) qui entrent dans la composition du fond de pâte des deux échantillons (plus nombreux dans la marne d'Oman que dans celle d'Egine), sont difficiles à identifier dans les éprouvettes cuites jusqu'à 750°C (Exp. 3) et 768°C (Exp. 1) car ils sont masqués par les teintes de biréfringence des carbonates. Au delà de cette température et jusqu'à 950°C (Exp.3) ou 1000°C (Exp.1), ils sont bien visibles dans la matrice à biréfringence basse et diffuse des échantillons. Au delà de 1000°C, seules les

grandes muscovites (10 microns et plus) restent biréfringentes.

- **Mélange de cristallites de calcite, de phyllites argileuses et de paillettes de mica** (Exp.2). En lumière naturelle, on constate au fur et à mesure de la montée en température un léger assombrissement de la matrice qui passe du brun-jaune, à 700°C, au brun, à 1050°C. Sa structure reste nébuleuse et sa translucidité moyenne. En lumière polarisée, la matrice est à 700°C (Pl. II, 1) essentiellement constituée d'un mélange de phyllites argileuses (plus ou moins orientées d'où une anisotropie faible et diffuse), de cristallites de calcite et de petits micas (biotites et muscovites). Dès 800°C (Pl. II, 2), les plus petits cristallites de calcite ne sont plus biréfringents et l'échantillon prend l'aspect d'une pâte phylliteuse brun-jaune à tendance micacée. Au delà de 800°C, la matrice présente une anisotropie faible et diffuse, elle apparaît brun-rouge et le nombre des phyllites argileuses et des micas biréfringents de la fraction ultra-fine diminue sensiblement (pour les raisons déjà évoquées à propos des pâtes essentiellement carbonatées). A 1000°C, elle est sub-isotrope (Pl. II, 3). A 1050°C, très peu de micas de la fraction fine sont encore biréfringents.

- **Matrice marno-argileuse à tendance micacée** (Exp.11). L'échantillon, riche en éléments détritiques compris entre 10 et 200 microns, présente à 700°C une matrice phylliteuse à tendance micacée et structure maillée (Pl. II, 4). En lumière naturelle, elle est brun clair à brun-rouge, grumeleuse et riche en nodules phylliteux plus sombres que le reste de la pâte. A 1050°C, la matrice est verdâtre et les grumeaux sont noirs (ils sont très certainement plus riches en manganèse que le reste de la pâte). La structure maillée de la matrice ne se conserve que jusqu'à 750°C et, au delà de cette température, sa biréfringence est très basse et diffuse. Elle apparaît brun-rouge à 800°C (Pl. II, 5), brun-verdâtre à 1050°C (Pl. II, 6). Comme dans les autres échantillons, les nombreux micas de la fraction fine sont rarement biréfringents au delà de 1000°C.

- **Matrice micacée** (Exp.8). La cuisson affecte progressivement la coloration de la matrice: orangée à brunâtre à 700°C, elle est uniformément brune à 1050°C. Elle affecte aussi sa biréfringence, puisque d'un fond anisotrope à 700°C (Pl. II, 7), constitué d'un feutrage de fines paillettes de micas biréfringents (biotites et muscovites inférieures ou égales à 5-10 microns), on passe progressivement entre 850°C (Pl. II, 8) et 950°C à un fond à biréfringence très basse, rouge sombre, sur lequel se détachent de nombreux micas biréfringents de la fraction 5-10 microns. A 1050°C (Pl. II, 9), les micas biréfringents sont non seulement beaucoup moins nombreux, mais leur biréfringence à légèrement baissé, un phénomène déjà noté par L. Courtois (1971 : 26). On notera que le nombre de quartz visibles qui sont inférieurs à 10 microns est inversement proportionnel à celui des micas. Rares dans la lame mince de l'éprouvette cuite à

700°C, les quartz paraissent beaucoup plus nombreux dans celle cuite à 1050°C, tout simplement parce qu'ils ne sont plus masqués par l'abondance des micas dont la biréfringence est supérieure à la leur.

En résumé :

- en lumière naturelle, on constate dans tous les échantillons un léger assombrissement de la coloration de la matrice, mais pas de modification notable de sa structure.

- Les modifications décelables en lumière polarisée sont plus nombreuses et plus spectaculaires. Les phylites argileuses et les carbonates de la fraction inférieure à 5 microns ne sont plus biréfringents au delà de 700-750°C, ce qui est l'indice de la déstructuration de leur réseau cristallin. A 750°C, seuls les granules de calcite compris entre 5 et 10 microns sont encore biréfringents. Au delà de cette température, tous les échantillons étudiés ont une matrice à biréfringence très basse et diffuse. S'y détachent, en plus ou moins grande quantité selon les cas, de petits micas (dont la biréfringence tend à baisser avec la montée en température) et des quartz. Les micas inférieurs à 5-10 microns sont pour la plupart déstructurés à 1000°C.

- Les néoformations de silicates calciques à haute température ne sont pas identifiables au microscope polarisant: elles n'affectent que la fraction ultra-microscopique.

LES CARBONATES

En 1976 (: 17), L. Courtois observait que les carbonates spathiques (calcite et dolomite) ayant "...subi un début de désorganisation cristalline résultant d'un chauffage modéré à l'air, ou plus élevé (< 800/850°C) en atmosphère chargé en CO₂ ... [présentaient] une opacification et une réflexion blanc-bleuté en lumière naturelle réfléchi.". En 1984, l'un de nous (Echallier 1984: 16) précisait que la calcite de recarbonatation était micro-cristalline, les micro-structures ne se reconstituant pas.

Nos observations portent sur l'étude en lame mince de six séries d'éprouvettes (Exp.1A, Exp.1B, Exp. 2, 3, 8 et 11), mais sont surtout fondées sur l'étude de la marne d'Oman (Exp.1 A et B), d'une part parce que les carbonates y sont très nombreux et d'une taille qui facilite leur identification, d'autre part parce que nous avons disposé pour cet échantillon d'une série d'éprouvettes plus importante que pour les autres échantillons expérimentaux.

Nous évoquerons successivement le cas des dégraissants ajoutés par nos soins (coquilles de gastéropodes dans Exp.1B, foraminifères dans Exp. 2, 3, 6 et 11) et celui des dégraissants contenus à l'origine dans ces

terres (calcite spathique dans Exp.1, 2, 3 et 11, grains de micrite dans Exp.1, etc.).

- **Coquilles de gastéropodes.** En lame mince, les fragments de coquilles sont incolores dans l'échantillon cru Exp.1B et présentent une structure lamellaire ou entrecroisée (Pl. III, 1). Leur biréfringence est très importante et leur extinction variable (roulante à absente, Pl. III, 2). Dès 554°C, on note une micritisation des coquilles, qui est l'expression de la réorganisation du réseau cristallin du carbonate, l'aragonite orthorhombique s'étant, entre 400 et 500°C, transformée en calcite rhomboédrique. Grisâtres en lumière naturelle, les coquilles conservent des teintes de polarisation très élevées, mais ne s'éteignent plus lors de la rotation de la platine. Les microstructures, bien que perturbées sont toujours observables.

Dans les éprouvettes cuites à 728 et 748°C, les coquilles (ou les parties de coquilles) situées en bordure de l'éprouvette (donc dans la zone la plus chauffée) ont une biréfringence très faible, gris-moyen (Pl. III, 3). Leur coloration se modifie, elles deviennent beiges à jaunâtres (Pl. III, 4). La décarbonatation de la calcite néoformée à partir de l'aragonite est donc optiquement décelable à relativement basse température.

Après cuisson à 768° le phénomène affecte la plus grande part des coquilles, après cuisson à 774° la totalité. La décarbonatation est donc presque complète dans cette plage de températures, la chaux vive issue de la dissociation de la calcite s'étant réhydratée en portlandite après la cuisson. L'abaissement de 30°C par rapport à la température de décarbonatation de la calcite correspond au décalage enregistré par diffraction des rayons X et ATD. Il s'explique par la fragilité de la calcite néoformée (micrite) issue de la transformation aragonite/calcite. Les microstructures de coquilles ne sont plus identifiables dans les éprouvettes cuites à 774 et 855°C (Pl. III, 5 et 6).

On observe dans l'éprouvette cuite à 1058°C (Pl. III, 7 et 8) une recristallisation partielle des coquilles : toujours affectées d'une biréfringence très basse, elles sont piquetées de cristallites qui polarisent dans les blancs et gris du 1° ordre, et parfois miment les micro-structures d'origine. Nous n'avons pas pu identifier ces phases cristallines au microscope. A cette température, les coquilles, dont la coloration n'a pas changé, sont en lumière naturelle entourées d'une auréole verdâtre, plus sombre que le reste de la pâte. Ces auréoles épaisses de quelques microns témoignent peut-être d'une migration de calcium à partir des grains dans la pâte céramique, quand le calcium est devenu un fondant puissant et qu'il a acquis une certaine mobilité.

- **Calcite spathique.** Le décalage de température de décarbonatation entre la calcite néoformée des coquilles et les fragments de calcite spathique contenus naturellement dans la marne d'Oman est sensible optiquement. Les caractères optiques des fragments de calcite monocristal-

line sont inchangés à 748°C (Pl. I, 3 ; III, 3 et 4) : ils sont incolores et leur biréfringence est très élevée, avec des teintes de polarisation beige-grisâtre à irisations multicolores des ordres supérieurs. Dans l'éprouvette cuite à 768°C, ils n'ont conservé leurs caractères optiques qu'au centre de l'éprouvette, là où la température était moins élevée. Dans l'éprouvette cuite à 774°C, tous les grains sont micritisés. Après cuisson à 953°C, les grains sont bordés de l'aurole verdâtre décrite plus haut. Cette aurole est bien marquée au delà de 1000°C (Pl. III, 7 et 8).

- **Grains de micrite.** Ils se comportent à la cuisson comme les fragments de coquilles, l'abaissement de la température de décarbonatation s'expliquant ici par les très petites dimensions des cristallites de calcite. Dans l'éprouvette Exp.1 cuite à 728°C, les grains situés en bordure de coquille sont micritisés. A 768°C, la totalité des grains est micritisée : ils sont beiges au lieu de grisâtres et leur biréfringence est équivalente à celle des coquilles.

- **Foraminifères.** Incolores, de relief élevé et fortement biréfringents jusqu'à 700°C (Pl. IV, 1), les tests de foraminifères sont, dans les éprouvettes cuites à 750°C et 800°C, soit micritisés (Exp. 2 ; Exp. 3 : Pl. IV, 3 et 4), soit isotropes (Exp. 8 et 11). On les reconnaît alors à leur forme, ou bien à une aurole sub-isotrope à bord diffus, plus sombre que le reste de la pâte et mesurant jusqu'à 100 microns d'épaisseur (Pl. IV, 5 et 6).

Il semble ressortir de ces observations que la température de décarbonatation des tests de foraminifères dépend du mélange où ils ont été incorporés : ils sont décarbonatés à des températures assez basses dans les argiles relativement pauvres en calcium (Exp. 8 et 11), plus réactives que les terres saturées en carbonates (Exp. 2 et 3).

LES AMPHIBOLES

Dès 1971 (: 27), L. Courtois observait que les amphiboles calciques (série actinote-ferroactinote) et les hornblendes vertes résultant de l'ouralitisations des pyroxènes se rubéfiaient au cours de la cuisson sous atmosphère oxydante et que leur biréfringence baissait très légèrement. Récemment, P.E. Mac Govern (1986: 35) a fixé le seuil de rubéfaction des hornblendes vertes à 750°C environ.

Nos propres expérimentations amènent des données complémentaires sur le processus de rubéfaction des hornblendes vertes dans les terres cuites sous atmosphère oxydante, données qui reposent essentiellement sur l'observation des éprouvettes des séries Exp.1A et 1B et sont confirmées par celle de la série Exp.11, issue d'un contexte pétrographique très différent de la marne d'Oman.

La marne d'Oman contient naturellement une petite quantité de hornblendes vertes (Pl. V, 1). Les caractères

optiques de ce minéral restent inchangés après cuisson à 554°C: coloration intense dans les verts avec pléochroïsme net et teintes de polarisation du jaune-orangé du 1° ordre au bleu-vert du 2° ordre. Après cuisson à 615 et 658°C, un liseré brunâtre de quelques microns est visible en lumière naturel sur le bord des minéraux, mais c'est après cuisson à 679 et 704°C que leurs caractères d'origine se modifient réellement. Le pléochroïsme reste net mais la coloration devient hétérogène (aspect marbré), vert et brun, vert et orangé, ou orangé et brun. La biréfringence monte légèrement, les teintes de polarisation s'étalant dans la plupart des cas du jaune au rouge du 2° ordre. On constate parfois une montée des teintes de polarisation jusqu'au début du 3° ordre (Exp.1B/728 et 768°C ; Pl. V, 2 et 3). Ces caractères ne se modifient plus jusqu'à la température maximale atteinte (Exp.1B/1105°C).

Ces données nous conduisent à formuler un certain nombre de remarques :

- nous n'avons pas observé d'abaissement, mais au contraire une légère montée de la biréfringence des amphiboles dans la marne d'Oman cuite: la biréfringence moyenne des hornblendes vertes, habituellement comprise entre 0,014 et 0,026 (milieu du 1° ordre à milieu du 2° ordre) monte parfois jusqu'à 0,036 (début du 3° ordre). Ce phénomène paraît lié à l'oxydation des ions fer présents dans les hornblendes vertes.

- Les caractères optiques des hornblendes vertes rubéfiées ne sont pas ceux des hornblendes brunes (ou hornblendes basaltiques). Ces dernières ont en effet une coloration plus homogène et plus intense, et sont fréquemment entourées d'un liseré opaque d'oxydes de fer. Hornblendes vertes et hornblendes basaltiques n'ayant pas la même composition chimique (de façon générale, la hornblende verte est plus alumineuse que la hornblende basaltique qui elle, est plus riche en fer et peut contenir du titane), il est d'ailleurs abusif de parler d'une transformation, dans les terres cuites, des hornblendes vertes en hornblendes basaltiques comme l'ont fait certains auteurs (Rice 1987: 431).

- Nous proposons d'abaisser la température de rubéfaction des hornblendes vertes de 75°C par rapport aux estimations de P.E. Mac Govern puisqu'elle est effective vers 680°C dans l'échantillon Exp.1. Précisons que ce seuil de rubéfaction, qui est évidemment valable en terme de température dans les conditions particulières de cuisson où nous avons travaillé, doit être considéré comme provisoire. En effet, si nous pouvons affirmer que les hornblendes vertes ne sont pas rubéfiées dans l'éprouvette Exp.1B cuite à 554°C, nous n'avons pas identifié de hornblendes dans les lames minces des éprouvettes cuites entre 554 et 680°C et ne pouvons pas, par conséquent, estimer avec précision la température minima de rubéfaction.

- Les caractères optiques des hornblendes vertes rubéfiées ne se modifiant pas avec la montée en température, elles sont un marqueur précis, mais limité de la température de cuisson des céramiques : on se trouve en deçà ou au delà du seuil de rubéfaction (dans les limites strictes de nos expérimentations répétons-le).

LES PERIDOTS

La marne d'Oman contient à l'état naturel de nombreux péridots et l'observation des éprouvettes de cette série montre que ces minéraux pourraient constituer de bons marqueurs de la température de cuisson des céramiques.

Dans l'échantillon cru (Pl. III, 1 et 2), les olivines sont incolores et présentent des teintes de polarisation des 2° et 3° ordres (fréquemment des jaune-orangé du 2° ordre). Elles sont parfois craquelées. La trace de leurs clivages n'est jamais visible, comme c'est généralement le cas chez les péridots. La plupart de ces olivines présentent une altération serpentineuse classique, les reliques d'olivines biréfringentes se trouvant séparées par des plages phylliteuses, souvent peu colorées (en beige, verdâtre ou orangé), et à peine pléochroïques. Ces plages sont organisées en bandes dont la structure peut être anastomosée ou entrecroisée. Elles polarisent dans les gris et blanc du 1° ordre.

Après cuisson à 768°C, de l'hématite crypto-cristalline (rouge-orangé intense et nettement pléochroïque), commence à se développer autour des grains et le long des fractures les parcourant. Elle se développe aussi à partir du bord du cristal, en mimant les plans de clivage du cristal d'olivine. Il s'agit très vraisemblablement du clivage (010), seul clivage facile de l'olivine, et bien parallèle à sa direction d'extinction dans toutes les sections que nous avons observées. Les teintes de polarisation ne sont pas affectées à ce stade de l'altération.

Dans l'échantillon cuit à 855°C (Pl. V, 3 à 6), l'hématite pléochroïque est bien développée dans les plans de clivage de l'olivine. Le cristal "rubéfié" prend un aspect très finement hachuré en lumière naturelle, les teintes de polarisation ne se modifiant pas, sauf dans les zones les plus chargées en hématite où elles sont masquées par la couleur de ce minéral.

Au delà de 1000°C, l'hématite pléochroïque a littéralement envahi les cristaux d'olivine (Pl. V, 7 et 8), à tel

point que dans certains cas on ne perçoit même plus la trace des clivages.

L'olivine complètement rubéfiée présente dans les échantillons cuits à haute température un certain nombre de caractères en commun avec les hornblendes basaltiques et les biotites (rubéfiées elles aussi et qui ont perdu leur aspect moiré): coloration homogène brun-rouge très soutenue et pléochroïque, teintes de polarisation masquées par la couleur propre du minéral. Sur de très petites sections et en l'absence de formes discriminantes (prisme de l'amphibole, lamelle de biotite), la distinction n'est pas toujours possible.

Si l'on constate au fur et à mesure de la montée en température un développement d'hématite pléochroïque dans les clivages de l'olivine à partir du bord du cristal, la genèse de cette rubéfaction est impossible à déterminer dans l'état actuel de nos expérimentations.

Une hypothèse serait que nous nous trouvions en présence d'un phénomène de migration à courte distance d'oxydes de fer empruntant les circuits de discontinuité de la matière (ici les clivages), un phénomène mis en évidence par B. Meloy et F. Pagès (1984: 14) lors d'expérimentations sur les altérations à la chauffe des calcaires en foyers ouverts. Ces auteurs ont montré que les migrations se produisaient vers la zone la plus chauffée de l'échantillon, ce qui paraît contradictoire avec nos propres observations, le phénomène se développant de l'extérieur vers l'intérieur du cristal. Une seconde hypothèse paraîtrait plus plausible, celle d'une simple oxydation de phases ferrifères préexistant dans les clivages de l'olivine⁽⁵⁾. En admettant que cela soit vrai, il faudrait déterminer par des expérimentations complémentaires si la présence de fer dans les clivages est ou non liée au processus d'altération serpentineuse de la roche d'origine. S'il se confirmait à l'avenir que cette "rubéfaction" n'est pas trop dépendante du type d'olivine et de son degré d'altération, ces minéraux pourraient constituer en microscopie optique des marqueurs très utiles dans l'évaluation du degré de cuisson des céramiques, en atmosphère oxydante tout au moins. Le phénomène n'est en effet perceptible optiquement qu'à des températures supérieures à 750°C, il est donc postérieur à la rubéfaction des hornblendes vertes. Autre fait d'importance, la rubéfaction reste peu marquée jusqu'à 850°C environ et s'intensifie régulièrement semble-t-il au cours de la chauffe, ce qui pourrait permettre une estimation plus précise du degré de cuisson des céramiques dans des conditions analogues à celles de nos expérimentations.

(5) Les oxy-hydroxydes de fer du type limonite et goethite se transforment en 1 heure à l'air libre en hématite normale entre 350 et 600°C, puis en hématite parfaite (cristaux typiques) à 900°C.

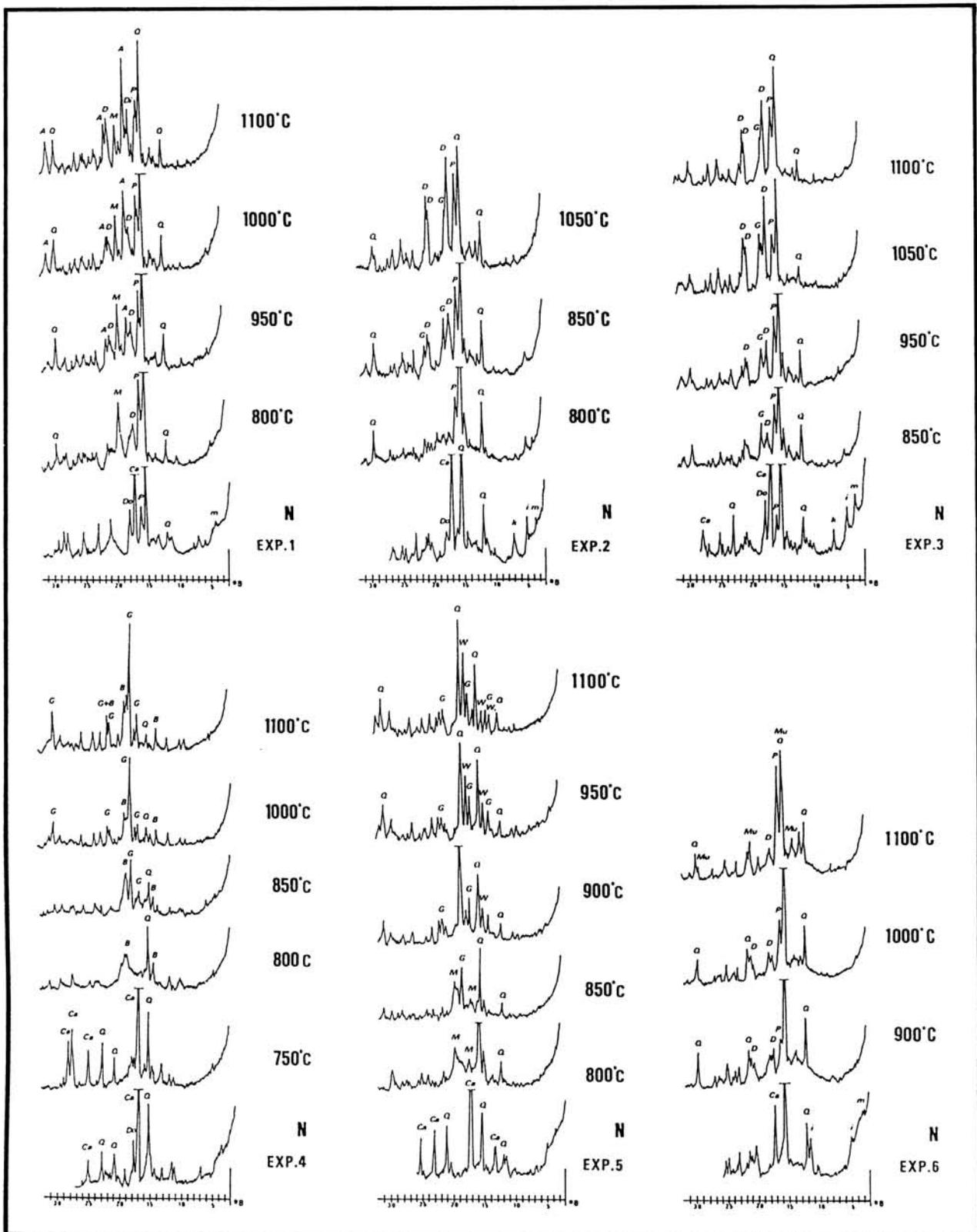


Fig. 8 - Diagrammes de rayons X après cuisson et refroidissement des échantillons Exp.1, 2, 3, 4, 5 et 6. Evolution en fonction de la température de cuisson (N=échantillon cru).

Fig. 8 - X-ray diffractograms after firing and cooling of the experimental samples Exp.1, 2, 3, 4, 5 and 6. Evolution according to the firing temperature (N=raw sample).

A = akermanite, B = brédigite, Ca = calcite, D = diopside, Do = dolomite, G = géhlénite, i = illite, M = mayénite, Mu = mullite, m = muscovite, P = plagioclase, Q = quartz, W = wollastonite.

EVOLUTION MINERALOGIQUE DES GRAINS CALCAIRES

L'observation des éprouvettes de la série Exp.1B cuites entre 554 et 1105°C a montré que les fragments de coquilles mélangés à la marne d'Oman restaient visibles et conservaient leur structure macroscopique jusqu'à la température de 1000°C environ, tandis que leurs caractères microscopiques s'étaient largement modifiés.

Sachant que l'aragonite (CaCO_3 , orthorhombique) se transformait vers 500°C en calcite (CaCO_3 , rhomboédrique) et que cette calcite se décomposait ensuite en chaux (CaO) par départ de CO_2 (en principe vers 900°C), il nous a paru intéressant d'étudier l'évolution de cette chaux au cours du temps, pour tenter d'enregistrer les stades d'une éventuelle recarbonatation. En effet, au cours des analyses, on observe uniquement de la calcite dans les céramiques archéologiques même dans les cas où la microscopie montre qu'il y a eu décarbonatation à la cuisson - ce qui prouve qu'il y a eu recarbonatation a posteriori.

Un fragment de coquille a donc été prélevé dans une éprouvette cuite à 1000°C et analysé par diffraction des rayons X deux jours après la cuisson. L'analyse a montré que la chaux (CaO) était déjà réhydratée en portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Cette transformation, connue de longue date (par exemple Butterworth 1956 : 532-544), s'accompagne nous l'avons évoqué d'un important gonflement du

grain, cause de l'éclatement des produits céramiques riches en grains calcaires et cuits à une température supérieure au seuil de décarbonatation de la calcite.

L'expérience a été répétée sur le même échantillon laissé à l'air libre, au bout de 8 jours, puis de 1, 4, 9, 12, 18 et 21 mois. Dans tous les cas, l'analyse a montré que nous étions toujours en présence de portlandite et qu'il n'y avait pas eu recarbonatation. Celle-ci ne semble donc pas être un phénomène rapide en milieu aérien, la portlandite paraissant assez stable au seul contact de l'air. La recarbonatation de la portlandite serait donc vraisemblablement liée aux conditions de conservation dans le sol. Nous n'avons toutefois pu vérifier dans le cadre de cette étude sa stabilité dans des conditions d'enfouissement.

Nous n'avons observé de formation de portlandite que sur les fragments calcaires de la fraction dégraissante. Nous verrons ultérieurement que la calcite crypto-cristalline qui constitue la phase carbonatée de l'argile entre en réaction au delà de 850°C avec les silicates constituant cette argile et se stabilise sous forme de silicates calciques néoformés. La calcite présente dans les céramiques évolue donc différemment selon qu'elle fait partie de la fraction non plastique (dégraissant au sens large) ou qu'elle est liée à la fraction argileuse.

NEOFORMATION DE SILICATES CALCIQUES AU COURS DE LA CUISSON

Certains auteurs ont mis en évidence l'existence de minéraux néoformés au cours de la cuisson dans les céramiques archéologiques. Nous avons, à l'occasion de ce travail, étudié non seulement les plages de stabilité de ces minéraux en fonction de la température, mais aussi la nature des minéraux obtenus en fonction de la composition chimique et minéralogique de départ, ce qui est impossible à partir des échantillons archéologiques.

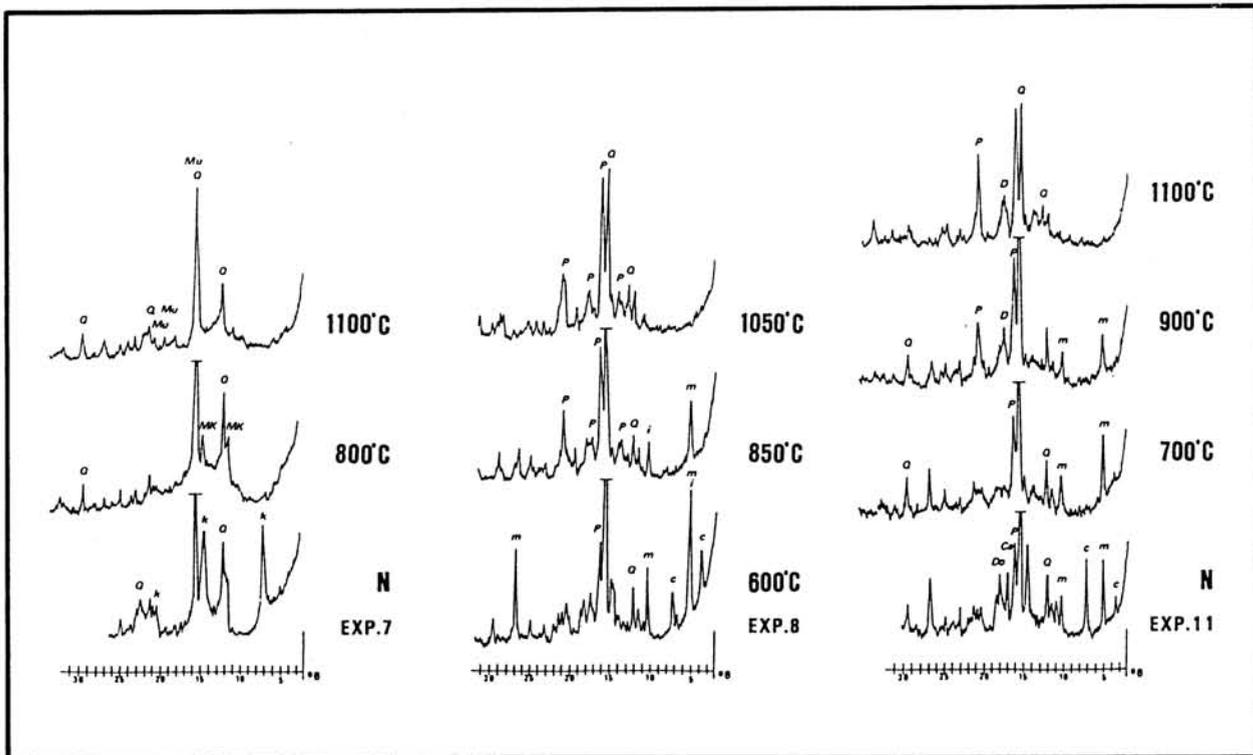
TRANSFORMATIONS MINERALES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CUISSON (Fig. 10)

L'analyse après cuisson et refroidissement des échantillons expérimentaux a confirmé que dans une terre donnée il existait un ordre d'apparition et des plages de stabilité des différents minéraux.

Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X des échantillons expérimentaux permettent d'établir un tableau de ces transformations minérales en fonction de la température de cuisson. Comme tous les tableaux publiés

à ce jour (Maggetti 1981 : 39 et 1982 : 128 par exemple), celui-ci ne tient pas compte de la nature minérale ni de la composition chimique du matériau de départ. Pourtant, ces deux paramètres sont déterminants quant à la nature des minéraux de néoformation et leur température de cristallisation. Le diopside par exemple, commence à cristalliser entre 800 et 850°C dans l'échantillon Exp.1, très riche en calcium et magnésium, alors que sa cristallisation ne débute que vers 850°C dans Exp.2, échantillon plus pauvre en calcium et magnésium.

Il apparaît que certains minéraux, comme la géhlénite ou la mayénite, peuvent commencer à cristalliser à basse température, avant même que toute la calcite soit décarbonatée, mais qu'ils ne sont bien cristallisés qu'à des températures nettement plus élevées (vers 950°C). Au contraire, des minéraux comme la wollastonite ou la mullite ne commencent à cristalliser qu'à haute ou très haute température. Un autre cas de figure est celui de la mayénite, dont les pics décroissent si la cuisson dépasse le seuil des 950-1000°C. Nous n'avons pas enregistré de décroissance sensible de la géhlénite au dessus de 950°C dans nos échantillons expérimentaux, à la différence de ce que M. Maggetti avait observé.



Ca= calcite, c= chlorite, D= diopside, Do= dolomite, i= illite, k= kaolinite, m= montmorillonite, Mk= méta-kaolinite, Mu= mullite, P= plagioclase, Q= quartz.

Fig. 9 - Diagrammes de rayons X après cuisson et refroidissement des échantillons Exp.7, 8 et 11. Evolution en fonction de la température (N=échantillon cru).

Fig. 9 - X-ray diffractograms after firing and cooling of the experimental samples Exp.7, 8 and 11. Evolution according to the firing temperature (N=raw sample).

En ce qui concerne les plagioclases, il convient de différencier l'évolution en cours de cuisson des plagioclases de la fraction dégraissante, présents dans la terre crue, de celle des plagioclases de néoformation. Seuls les premiers sont visibles en microscopie. En diffraction X, on constate une croissance des pics des plagioclases entre 750 et 800°C (c'est à dire avant que la calcite ne soit entièrement dissociée) qui pourrait être l'indice d'une réorganisation de leur réseau cristallin. Les seconds n'existent qu'à l'état de germes crypto-cristallins dans la métaphase argileuse et ne sont pas visibles au microscope polarisant. On enregistre dans la plupart des échantillons une brutale croissance des pics des plagioclases entre 950 et 1000°C, or cette plage de températures correspond à celle de formation des plagioclases dans les terres qui n'en contenaient pas à l'origine (c'est le cas de Exp.6, voir Fig. 8). Dans ce cas là seulement on peut parler de néoformation de plagioclases. Dans certains cas nous avons constaté à partir de plagioclases présents dans la terre crue une brutale régression de la cristallinité vers 1050-1075°C suivie d'une reprise vers 1100°C. Il pourrait s'agir d'une brutale réorganisation du réseau cristallin avec inversion de la composition.

EXEMPLE D'EVOLUTION AU COURS DE LA MONTEE EN TEMPERATURE (Fig. 11 et 12)

Les échantillons étudiés dans la plupart des laboratoires sont, comme les échantillons expérimentaux que nous venons de présenter, presque toujours analysés après refroidissement. Il était essentiel d'observer ce qui se produisait au cours de la cuisson, en utilisant un appareillage permettant d'effectuer des analyses par diffraction des rayons X au cours de la chauffe de l'échantillon (nous n'avons, faute de place, pas reproduit ici les diffractogrammes des expérimentations de diffraction X en continu à haute température). Pour cela, nous avons choisi la marne d'Oman sans ajout de coquilles, sur laquelle nous avons procédé à une diffraction des rayons X en continu (tous les 50°C) tout au long de la cuisson (entre 600°C et 1200°C). Afin de réduire les risques d'éclatement de l'échantillon en cours d'analyse, l'éprouvette a été préalablement consolidée par une première cuisson à 615°C, température inférieure au début de décarbonatation enregistré sur ce même échantillon.

Cette expérimentation a mis en évidence les mêmes cristallisations que celles identifiées par diffraction des rayons X dans l'expérimentation classique réalisée après cuisson en four électrique. On note toutefois une dissociation précoce de la calcite, due au phénomène de chronothermie.

La régression de la chaux est ici proportionnelle à la cristallisation des silicates calciques. Nous savons par l'observation microscopique des fragments de coquilles de Exp. 1B que les carbonates de la fraction supérieure à 10 microns restent identifiables jusqu'à des températures très élevées (1000°C) et n'interviennent pas de façon sensible dans les néoformations de silicates calciques. Dans cette réaction, c'est donc bien la chaux qui, sous sa forme crypto-cristalline, réagit avec la phase argileuse silicatée pour construire de nouveaux minéraux.

Nous n'avons pas enregistré de formation de portlandite après la cuisson, ce qui semblerait indiquer que toute la chaux libre est entrée dans la composition des silicates calciques. Notons que la température atteinte lors de cette expérimentation (1200°C) était nettement plus élevée que dans les expérimentations courantes, ce qui a entraîné une assimilation plus complète par début de fusion.

L'akermanite, le diopside et la mayénite ont montré un comportement identique à celui observé lors des expérimentations précédentes.

Le secteur angulaire de diffraction, réduit vu le type d'appareillage utilisé (10°), ne nous a pas permis d'étudier l'évolution du quartz et du plagioclase.

IMPORTANCE DE LA PHASE DE REFROIDISSEMENT SUR LES NEOFORMATIONS CRISTALLINES (Fig. 12)

Pour tester l'évolution des silicates néoformés au cours du refroidissement, nous avons repris la même expérimentation en enregistrant le diagramme des rayons X en continu au cours de cette phase cruciale de la cuisson céramique. Pour des raisons instrumentales portant sur la durée possible d'enregistrement, nous n'avons pu monter qu'à 1050°C dans cette nouvelle expérience. Nous avons d'autre part utilisé une éprouvette (Exp. 1A) pré-cuite à moins de 600°C (592°C) pour étudier les répercussions à basse température sur les phénomènes de chronothermie.

Cette seconde expérimentation en diffraction continue à haute température a apporté un certain nombre de renseignements nouveaux.

Tout d'abord, nous n'avons enregistré aucune variation dans la composition minéralogique au cours du refroidissement. On peut à première vue supposer que s'il y a disparition de certaines phases cristallines dans les tessons archéologiques, ce phénomène n'a pu se produire qu'au

cours de l'enfouissement. Mais on peut aussi se demander si l'absence de certains minéraux dans les tessons archéologiques ne serait pas plutôt l'indice d'une cuisson à des températures sensiblement plus basses que celles envisagées parfois.

Nous avons constaté par ailleurs qu'un léger abaissement de la température de pré-cuisson (592°C au lieu de 615°C) réduisait très sensiblement l'effet de chronothermie. Il est donc vraisemblable qu'à l'inverse, une élévation de cette température de pré-cuisson l'accroîtrait de façon non négligeable. Or c'est exactement ce à quoi on peut s'attendre lorsqu'on étudie une céramique archéologique par des méthodes d'analyse thermique, puisqu'elle a déjà été cuite une première fois avant d'être utilisée comme échantillon pour les analyses.

Il apparaît enfin qu'une cuisson à 1050°C, dans les conditions de composition de l'échantillon étudié (Exp. 1, 22,79% de CaO), laisse une partie de chaux libre non utilisée et que la transformation de cette chaux en portlandite par réhydratation ne se fait pas pendant le refroidissement mais postérieurement à ce refroidissement.

EFFET DES DEPASSEMENTS DE TEMPERATURE ET SOUS-CUISSONS (Fig. 12)

Nos expérimentations à différentes températures ont mis en évidence des domaines de stabilité différents, non seulement pour les minéraux pré-existant dans les terres utilisées, mais aussi pour les minéraux néoformés en cours de chauffe - un phénomène bien connu en pétrologie expérimentale. Au cours de la montée en température, les silicates calciques cristallisent jusqu'à un maximum qui leur est propre. La mayénite par exemple atteint son optimum de cristallisation à 950°C, et l'akermanite à 1150°C à la pression ordinaire. Le diopside n'a lui, pas encore atteint son développement maximum à 1200°C.

Nous avons pu, au cours de la cuisson à 1200°C, observer les effets du dépassement de cette température optimum de cristallisation sur deux minéraux : la mayénite et l'akermanite. Dans les deux cas, on assiste, juste après l'optimum, à une rapide décroissance des pics du minéral, et plus le dépassement est important, plus l'effondrement est marqué.

Au refroidissement, le minéral se stabilise à l'intensité qu'il présentait à la température maximum atteinte lors de la cuisson, intensité résultante qui peut être très faible. En conséquence, la faible présence ou la faible cristallinité apparentes d'un minéral de néoformation dans une céramique archéologique ne peuvent, à elles seules, être interprétées comme l'indice d'une cuisson à basse température, mais peuvent au contraire indiquer qu'il y a eu dépassement de la température optimum de cristallisation du dit minéral. Il est donc impératif de croiser les observations et d'exercer un contrôle sur plusieurs espèces

crystallines si l'on veut utiliser valablement les minéraux de néoformation comme des indicateurs de la température de cuisson des céramiques.

EFFETS DES PALIERS DE CUISSON (Fig. 12)

Les phénomènes de chronothermie, bien connus en céramique industrielle, ont, jusqu'à présent, surtout fait l'objet d'études dilatométriques (Munier 1957 : 86-91). Nous avons tenté de tester par d'autres méthodes les effets des paliers de cuisson sur la cristallinité des silicates néoformés.

Une première expérience a été réalisée lors de la cuisson à 1200°C avec un palier de 30 minutes à cette température. En ce qui concerne la mayénite, le dépassement de la température optimum de cristallisation a été important (250°C) et le maintien de la température maximum (1200°C) a aggravé ses effets, équivalant en cela à une montée en température. Dans le cas de l'akermanite, où le dépassement de l'optimum a été nettement plus faible (50°C), le palier de cuisson n'a pas eu d'effet sensible sur l'état de cristallinité du minéral par rapport au diagramme réalisé à 1200°C. Quant au diopside, qui n'a pas atteint sa cristallinité maximum à 1200°C, le palier a produit les mêmes effets qu'une montée en température, d'où une croissance de la cristallinité du minéral.

Nous avons par ailleurs cherché à évaluer l'importance réelle de la température absolue dans ce phénomène par rapport à la durée. Dans ce but, une troisième diffraction en continu a été réalisée. Cette fois la température maximum était de 850°C (température peu élevée par rapport aux expérimentations précédentes), avec maintien de cette température pendant 1 h 45 mn. L'analyse a continué pendant la phase de refroidissement jusqu'à 600°C. Le palier de cette troisième cuisson (850°C) se situait dans le cas de la mayénite 100°C seulement au dessous de sa température de cristallisation optimale (950°C). Les effets du palier de cuisson ont été très nets, équivalant à une élévation de température qui se traduit sur les diffractogrammes par une croissance des pics de mayénite. Le seuil

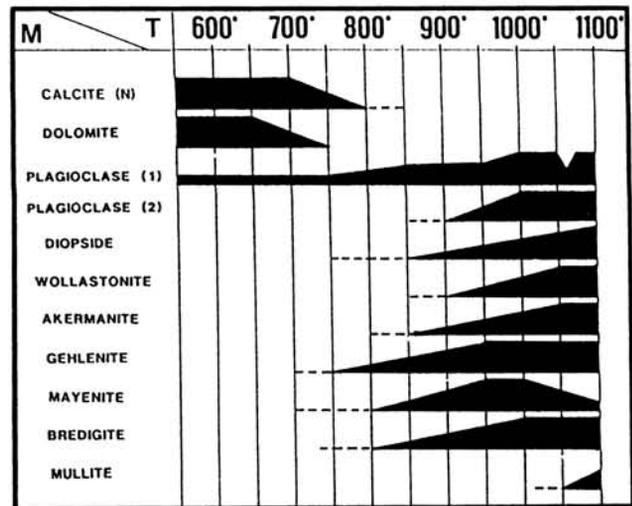


Fig. 10 - Evolution apparente des minéraux après cuisson et refroidissement des échantillons expérimentaux.

Fig. 10 - Visible evolution of the minerals after firing and cooling of the experimental samples.

de cristallisation maximale a été atteint après une heure environ de maintien à 850°C. Dans le cas du diopside et de l'akermanite, le palier à 850°C a été sans effet, tout simplement parce qu'il intervenait trop bas par rapport à la température de cristallisation optimale de chacun de ces minéraux.

Les effets d'un palier de cuisson déterminé induisent par conséquent des résultats différents selon les minéraux de néoformation, en fonction de la température optimale de cristallisation de chacun d'eux. La plus grande prudence est par conséquent nécessaire dans les essais de détermination de température de cuisson des céramiques archéologiques à partir d'études de cristallisation de minéraux par diffraction des rayons X. Il faudrait pour bien faire, pouvoir répéter des expérimentations comme celles-ci sur un grand nombre de minéraux néoformés, en changeant les paramètres de température maximale et de maintien de cette température.

NEOFORMATION DE SILICATES CALCIQUES EN FONCTION DES COMPOSITIONS MINERALOGIQUES ET CHIMIQUES

INFLUENCE DE LA NATURE DES ARGILES

Afin de tester l'influence de la nature minéralogique des argiles sur les types de silicates calciques formés à haute température, les échantillons expérimentaux ont été sélectionnés en fonction des minéraux argileux qu'ils contenaient (Fig. 1) :

- interstratifié illite-montmorillonite (Exp.1, 5, 6) ;

- interstratifié illite-montmorillonite + kaolinite (Exp.2, 3,4) ;
- illite + chlorite (Exp.8, 11) ;
- kaolinite (Exp.7).

D'une façon générale la relation minéral argileux/silicate calcique néoformé n'est pas apparue clairement à l'expérimentation :

- le diopside a cristallisé aussi bien à partir d'un interstratifié illite-montmorillonite (Exp.1, 5, 6) que dans un mélange illite-montmorillonite + kaolinite (Exp.2, 3, 4) ou un mélange illite + chlorite (Exp.11). De même, la mayénite s'est formée dans un mélange illite-montmorillonite (Exp.1) comme dans un mélange illite-chlorite (Exp.8).

- Dans le groupe argileux illite-chlorite, on a identifié aussi bien de la mayénite (Exp.8) que du diopside (Exp. 11) en complément du plagioclase. Or le premier échantillon, Exp.8, est riche en alumine et pauvre en chaux, alors que l'échantillon Exp.11 présente, lui, des teneurs moyennes aussi bien en alumine qu'en chaux.

- Dans le groupe à illite-montmorillonite + kaolinite, deux échantillons expérimentaux ont une teneur moyenne en chaux (Exp.2, 3) alors que le troisième (Exp. 4) présente une forte teneur en chaux. Dans les deux premiers échantillons nous trouvons du diopside, dans le troisième de la brédigite.

Il semble par conséquent que la formation des silicates calciques de néoformation soit davantage liée à la composition chimique de leur milieu de cristallisation qu'à leur constitution minéralogique. Si celle-ci joue un rôle dans ces cristallisations, nous n'avons pas été en mesure de l'appréhender directement à l'analyse, sauf peut-être en ce qui concerne la géhlénite.

RÔLE APPARENT DES DIVERS ELEMENTS CHIMIQUES

D'après les résultats de nos expérimentations, il semblerait que la cristallisation des silicates secondaires est très dépendante de la composition chimique de la terre d'origine, mais que tous les constituants chimiques n'ont pas le même poids.

Le rôle du calcium est évidemment prépondérant dans la formation des composés calciques de haute température :

- ainsi, dans Exp.7, échantillon très pauvre en calcium (0,53% de CaO), aucun minéral calcique ne se forme. On passe directement (Fig. 9) d'un méta-kaolin, mal cristallisé dès 700°C à une mullite de basse température peu abondante et mal cristallisée⁽⁶⁾. Cette mullite se forme dès 1050°C alors que sa température normale de début de cristallisation est 1200°C.

- Dans Exp.4 (Fig. 8), échantillon pauvre en silice et

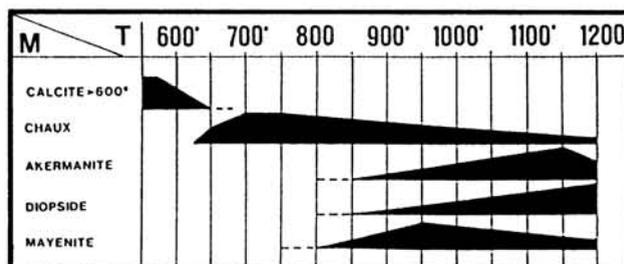


Fig. 11 - Evolution de quelques minéraux au cours de la cuisson de l'échantillon Exp.1A.

Fig. 11 - Evolution of several minerals during the firing of Exp.1A sample.

anormalement riche en calcium (48,36% de CaO), on voit au contraire apparaître un minéral qui n'avait semble-t-il jamais été signalé dans le domaine des analyses de céramiques archéologiques, mais qui est connu en céramique industrielle : la brédigite⁽⁷⁾. Cette phase cristalline n'apparaît, vers 850°C, que pour des teneurs en CaO égales ou supérieures à 40%.

- Entre ces deux extrêmes, les cristallisations de haute température ne semblent pas, dans leur nature même, être liées directement à la teneur en calcium. On peut prendre l'exemple de la mayénite, qui cristallise aussi bien dans un échantillon très riche en calcium comme Exp.1 (22,79% de CaO, voir Fig. 8), que dans un échantillon assez pauvre en calcium comme Exp.8 (4,29% de CaO, voir Fig. 14).

C'est le magnésium qui paraît jouer le rôle complémentaire de celui du calcium dans les cristallisations recensées :

- dans l'échantillon Exp.1 (Fig. 8), très riche en magnésium (16,58% de MgO), cristallisent à la fois de l'akermanite et du diopside, deux silicates doubles de calcium et de magnésium.

- Dans l'échantillon Exp.3 (7,42% de MgO), il semble qu'il n'y ait pas suffisamment de magnésium pour qu'il y ait cristallisation de deux silicates magnésiens, puisqu'on n'observe que du diopside, plus un silicate de calcium et d'aluminium, la géhlénite (Fig. 8).

- Dans tous les autres échantillons, les teneurs en magnésium semblent trop faibles (<5%) pour qu'il y ait

(6) Ce phénomène a déjà été signalé à propos d'une étude sur les kaolins industriels par Lemaitre *et al.* (1982: 501-502). L'apparition de mullite à relativement basse température n'avait en revanche pas encore été signalée. On peut penser que dans le cas présent, la richesse en fer n'est pas étrangère à ce phénomène

(7) La brédigite (Ca SiO₄) est une forme de basse température de la larnite. Voir Onoratini *et al.* (1988: 579-586)

formation de silicates calco-magnésiens.

La silice semble jouer un rôle dans la formation de la mullite (silicate d'aluminium) à une température nettement plus basse que celle observée habituellement (1050°C au lieu de 1200°C), puisqu'elle ne cristallise que dans les deux échantillons expérimentaux les plus riches en silice (Fig. 8) : Exp.6 (62,89% de SiO₂) et Exp.7 (55,71% de SiO₂). Dans les autres échantillons expérimentaux, qui pourtant sont relativement riches en silice (par exemple Exp.2 avec 54,2% de SiO₂), la mullite ne se développe qu'au delà de 1050°C. Pour estimer réellement son rôle, il faudrait pouvoir séparer la silice liée à la structure des minéraux argileux de celle qui constitue les micro-grains de quartz détritique. L'analyse chimique ne permet pas cette séparation et les dosages par diffraction des rayons X n'ont aucune précision. Cette situation est d'autant plus regrettable que les deux types de silice n'interviennent vraisemblablement pas de la même façon dans les minéraux de néoformation.

Assez curieusement, la teneur en alumine ne semble pas, à elle seule, avoir d'effet majeur sur la formation de mullite, puisque celle-ci cristallise dans Exp.6, qui ne contient que 16,01% de Al₂O₃ et n'apparaît pas dans Exp.8 qui en contient 22,48%.

Nous n'avons pu évaluer le rôle du fer et du manganèse, contrairement à ce qui se passe sur le plan des colorations. Il n'est cependant pas impossible que le fer joue un rôle complémentaire en facilitant certaines réactions ou, au contraire, en inhibant d'autres.

Le sodium (lié au calcium), paraît avoir une influence sur la cristallisation des plagioclases. Dans l'échantillon Exp.8, très riche en sodium (2,02%), on voit très nettement se développer un minéral du type albite (Fig. 14). On n'observe par contre aucune cristallisation de feldspath de type potassique (orthose-sanidine) dans cet échantillon, malgré sa très forte teneur en potassium (6,35%), un phénomène pourtant noté par M. Maggetti (1981: 33-49). Cette remarque vaut pour certains de nos autres échantillons expérimentaux (par exemple Exp.6 qui contient 4,13% de K₂O). L'action du potassium, qui est pourtant un puissant fondant, est peut-être contrecarrée ici par les fortes teneurs en alumine.

Les éléments mineurs - titane et phosphore - sont apparemment sans influence sur la cristallisation des silicates calciques.

CONDITIONS DE CRISTALLISATION DE CERTAINS MINÉRAUX

Le diopside [Ca (Mg, Fe) (Si₂O₆)] est le minéral le mieux représenté parmi les cristallisations de haute température que nous avons enregistrées. Il cristallise dès qu'il y a association de calcium, de magnésium et de fer, mais un trop fort déséquilibre entre le calcium et le

magnésium (cas de Exp.4) semble inhiber sa cristallisation. Une trop forte teneur en alumine et/ou en fer a le même effet (cas de Exp.8) ainsi, bien entendu, qu'une trop faible teneur en calcium et en magnésium (cas de Exp.7).

La géhlénite (Ca₂ Al₂ SiO₇) a été identifiée dans quatre échantillons expérimentaux (Exp.2, 3, 4 et 5), mais les conditions chimiques de sa cristallisation n'apparaissent pas clairement. La chaux ne semble pas dominer le processus puisque sa teneur est, selon les cas, moyenne (17,77% de CaO dans Exp.2), ou très élevée (48,36% de CaO dans Exp.4, 34,59% dans Exp.5). La cristallisation de la géhlénite paraît d'autre part indépendante de la teneur en silice de l'échantillon (la teneur en SiO₂ varie de 29,44% à 54,22%). Elle ne semble pas non plus directement liée à l'alumine puisque sur six échantillons (Exp.2, 3, 4, 5, 6 et 11) dont les teneurs en Al₂O₃ sont à peu près équivalentes (entre 12,04 et 14,21%), seuls les quatre premiers ont produit de la géhlénite.

Reprenant les travaux de Peters et Jenni, R. B. Heilmann et M. Maggetti (1981: 163-177) avaient émis l'hypothèse que la formation de géhlénite pourrait être liée à la taille des particules argileuses, celles de grande taille (sans autre précision) favorisant cette cristallisation. Nos expérimentations sont en conformité avec cette hypothèse, bien que nous ne puissions avoir de certitude. En effet, les quatre cas d'apparition de géhlénite que nous avons enregistrés étaient bien associés à des argiles à complexe illite-montmorillonite, trois de ces échantillons contenant également de la kaolinite. Cette dernière, dont les particules sont de très petite taille, serait donc étrangère à la formation de géhlénite, qui ne serait pas non plus liée à la présence d'illite (argile à particules de taille moyenne), puisque dans deux échantillons contenant de l'illite mais pas de montmorillonite, la géhlénite n'a pas cristallisé. Le seul point commun aux échantillons à géhlénite est la présence de montmorillonite (à particules de grande taille), qui par conséquent semble bien étroitement liée à la cristallisation de la géhlénite.

Toutefois, deux autres échantillons qui contenaient de la montmorillonite n'ont pas produit de géhlénite (Exp.1 et 6), mais cette anomalie n'est peut-être qu'apparente. En effet :

- Exp.1 est trop pauvre en alumine pour permettre la formation d'un silicate alumineux ;

- Exp.6 est trop pauvre en calcium pour permettre la cristallisation simultanée de diopside et de géhlénite.

Si la composition chimique n'est pas sans importance, c'est peut-être bien en définitive la nature des minéraux argileux qui conduit ou non à la formation de géhlénite ; celle-ci dépendrait alors de la présence de montmorillonite dans la terre d'origine.

Le problème de la stabilité de la géhlénite avait été

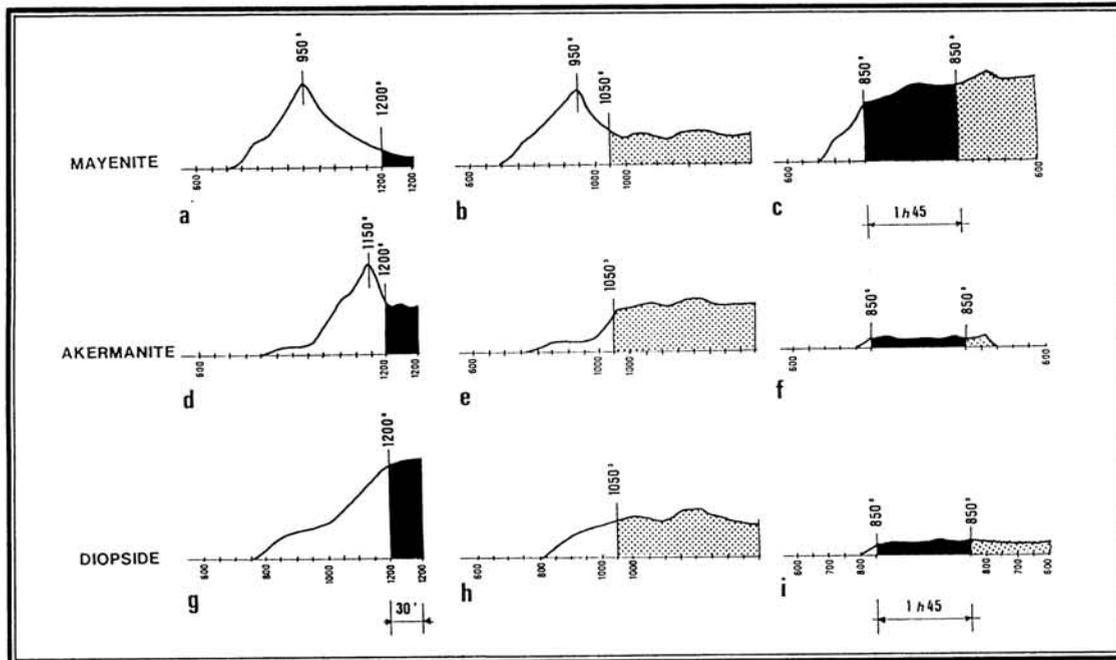


Fig. 12 - Effets des dépassements de température, sous-cuissons et paliers de cuisson.

Fig. 12 - Effects of overstepping of temperature, under-firing and stages of firing.

évoqué par R.B. Heimann et M. Maggetti pour expliquer son absence dans certains échantillons, mais nos expérimentations montrent que ce minéral ne cristallise pas systématiquement à la cuisson dans les argiles marneuses.

L'akermanite ($\text{Ca}_2 \text{Mg Si}_7 \text{O}_{17}$) n'a été identifiée que dans le seul échantillon Exp.1. La présence de ce minéral est liée à des teneurs anormalement élevées en MgO (16,58%), mais aussi en CaO (22,79%). Cette observation confirme les travaux de G. Onorati *et al.* qui n'ont observé de concentrations sensibles en akermanite (= ménilite) qu'à partir de pourcentages élevés en calcium.

La wollastonite (Ca SiO_3) a été identifiée dans un seul échantillon (Exp.5) où son développement semble lié à une très forte teneur en CaO (34,59%). Son absence dans Exp.4 (pourtant plus riche en calcium que Exp.5) peut s'expliquer par la faible teneur en silice de cet échantillon (29,44%), tout le silicium libre ayant déjà été utilisé dans la formation de géhlénite et de brédigite, deux phases qui cristallisent à plus basse température que la wollastonite (Fig. 10). Dans l'échantillon Exp.5, la wollastonite paraît liée à des traces de diopside. Ces observations concordent avec celles de G. Onorati *et al.* (1988: 584) qui situent le passage diopside/wollastonite vers 30 à 35% de CO_3Ca .

La mayénite ($\text{Ca}_{12} \text{Al}_{14} \text{O}_{33}$) a été observée dans quatre échantillons (Exp.1, 2, 5 et 8). Ils ont pourtant des compositions chimiques très différentes, en particulier en ce qui concerne l'aluminium et le calcium. Notons cependant que si la mayénite est bien cristallisée et abondante

dans Exp.1, elle est au contraire très discrète et mal cristallisée dans les trois autres échantillons. Nous n'avons pu préciser la relation entre la présence de mayénite et la composition chimique ou minéralogique des échantillons.

Les plagioclases ont été identifiés dans six de nos échantillons crus (Exp. 1, 2, 3, 6, 8 et 11). Dans plusieurs cas, nous assistons au fur et à mesure de la montée en température à une anorthisation du plagioclase, ce qui correspondrait apparemment à un enrichissement relatif en calcium. Puis, vers 1050°C , la tendance s'inverse (voir Exp.1, Fig. 8) et il semblerait que l'on revienne vers un pôle albite, par perte de calcium. En réalité, un tel va-et-vient de calcium nous semble incertain, aussi bien à basse qu'à haute température, et nous proposons, à titre d'hypothèse, un autre schéma d'explication. A basse et moyenne températures, l'anorthisation des plagioclases ne correspondrait pas à un enrichissement en calcium, élément peu mobile à ces températures, mais à un appauvrissement en sodium, élément qui, lui, est au contraire très mobile. Ce phénomène, entraînant un apparent enrichissement en calcium, produirait un effet d'anorthisation. Le calcium devenant à la fois très mobile à haute température et un fondant puissant, il se produirait alors un véritable départ de calcium entraînant une apparente albitisation (le phénomène se produit d'ailleurs dans Exp.1 vers 1050°C , température à partir de laquelle les caractères de fondant du calcium commencent à se manifester). Soulignons qu'il s'agit là seulement d'une hypothèse de recherche, les études dans ce domaine n'étant pas suffisamment avancées.

II. APPLICATION AUX CERAMIQUES DE LA PENINSULE D'OMAN

Les céramiques grises incisées, rares dans la péninsule d'Oman où elles sont associées aux sépultures collectives de la fin de la période Umm an-Nar (vers 2300-2000 av.J.-C.), témoignent de contacts entre cette région et l'Iran du Sud-Est, puisque leur forme (gobelets), leur décor (d'inspiration architecturale) et certains des traits techniques qui les caractérisent (vases tournés et tournassés de couleur uniformément grise) les apparentent étroitement (voir par exemple Frifelt 1975 et Méry 1991: 208-222).

Une trentaine de vases de ce type découverts dans des sites omanis éloignés de plusieurs centaines de kilomètres les uns des autres (Hili et Umm an-Nar dans l'Emirat d'Abou Dhabi, Amlah et Bat dans le Sultanat d'Oman) ont fait l'objet d'une étude en lame mince (Ibid : 222-239). La moitié d'entre eux, à pâte fine, s'est avérée présenter en lame mince la composition pétrographique caractéristique d'autres vases découverts dans les mêmes tombes Umm an-Nar, vases également de couleur grise mais décorés de motifs peints en noir. La confrontation des différents résultats d'analyse (pétrographie en lame mince et activation neutronique) permettant d'envisager valablement une fabrication en Iran des céramiques grises peintes en noir (Blackman *et al.* 1989), il a donc également été

considéré comme très probable que les céramiques grises incisées ayant la même composition pétrographique en proviennent aussi.

Toutefois, plusieurs vases en céramique grise incisée à pâte finement sableuse découverts dans la tombe A de Hili Nord avaient un microfaciès très différent, non seulement des précédents, mais aussi de tous les autres types de production contemporains découverts sur ce site, à l'exception d'un petit nombre de vases à pâte finement sableuse rouge et décor peint en noir d'inspiration iranienne. Nous avons donc cherché à déterminer l'origine des matières premières employées pour la fabrication de ces vases, en suivant la démarche classiquement adoptée dans les études de provenance (étude cartographique et comparaison avec des échantillons d'argiles et de sables). Après avoir identifié une marne sableuse de composition pétrographique et chimique très proche de celle des céramiques archéologiques (marne d'Oman, Exp. 1) parmi les prélèvements faits dans le secteur de Hili, nous avons cherché à préciser les conditions de cuisson de ce matériel (atmosphère et température) en le comparant, par diverses méthodes, aux témoins de cuissons expérimentales fabriqués à partir de la marne d'Oman.

COMPOSITION MINERALOGIQUE ET CHIMIQUE DES CERAMIQUES

Tous les tessons de céramique grise incisée à pâte finement sableuse analysés en lame mince vases entiers : A113, A259, A260, A264, A439 et 3 tessons : A531, A537, A538) appartiennent à la même famille pétrographique, bien que de petites variations soient perceptibles entre eux (quantité et dimensions des grains, proportion des différents minéraux, etc.). L'étude des autres types de production céramique de la tombe A de Hili Nord a montré qu'une minorité de céramiques rouges appartenait à cette même famille pétrographique. Deux jarres à col non décorées (A411 et A501) et une bouteille à décor peint en noir (A503) sont en effet identiques en lame mince à la céramique grise incisée.

La matrice, à fine dispersion de carbonates, est caractérisée, soit par des teintes de polarisation beige-grisâtre des ordres supérieurs à irisations multicolores et une absence d'extinction (A113, A259, A260, A439, A501, A537 - Pl. VI, 1.), soit par un fond à très faible biréfringence, sans extinction, sur lequel se détachent des granules ultra-fins de calcite (A264, A411, A503, A531, A538 - Pl. VI, 2).

La fraction dégraissante est constituée de grains plus ou moins dispersés, compris entre 10 et 200 microns :

- les carbonates, de loin les plus nombreux, comprennent des fragments arrondis de micrite, mêlés à des grains sub-ar-

rondis à anguleux de calcite monocristalline (Pl. VI, 1 à 4), à des fragments de calcaires micro-granulaires et de calcaires bioclastiques, à quelques coquilles de bivalves et à des foraminifères type globigérinidés, très recristallisés.

- Les grains de quartz, presque aussi nombreux que les carbonates, ont des contours irréguliers sub-arrondis à anguleux et une extinction généralement franche.

- Les olivines sont assez nombreuses. Incolores, elles polarisent fréquemment dans les jaune-orangé du 2^o ordre. Des bandes de serpentine colorées en beige à orangé, avec cristallisation concomitante de magnétite dans certains cas, se développent à partir des cassures de l'olivine d'où une structure maillée caractéristique.

- On identifie aussi des plagioclases, des microclines et des orthoses, ainsi que des pyroxènes incolores. Les hornblendes vertes sont rares.

Afin de compléter l'étude minéralogique de la céramique, six tessons de céramique grise (A113, A260, A264, A439, A531, A537) et un tesson de céramique rouge (A501) ont été analysés par diffraction des rayons X sous forme de poudres (Fig. 16) :

CERAMIQUES ARCHEOLOGIQUES	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	MnO	P2O5	TOTAL
A 439	49.40	10.89	3.81	10.66	21.27	1.02	2.17	0.57	0.10	0.13	100.02
A 531	49.82	11.75	4.36	11.23	18.74	1.35	1.90	0.58	0.11	0.13	99.97
A 537	50.52	12.39	5.50	9.60	18.56	0.89	1.77	0.49	0.09	0.10	99.91
A 501	53.73	12.68	5.42	6.53	17.53	0.91	2.32	0.68	0.10	0.11	100.01
moyenne	50.86	11.93	4.77	9.50	19.02	1.04	2.04	0.58	0.10	0.12	-
écart maximum	4.33	1.79	1.69	4.70	3.74	0.46	0.55	0.19	0.02	0.03	-
écart type	0.46	0.69	0.71	1.81	1.37	0.18	0.22	0.07	0.01	0.01	-
ECHANTILLON GEOLOGIQUE											
Exp. 1	48.12	6.95	3.25	16.58	22.79	0.62	1.07	0.34	0.10	0.16	99.98
écart à la moyenne des 4 tessons	2.14	5.08	1.52	7.08	3.77	0.42	0.97	0.24	0.0	0.04	-

Fig. 13- Composition chimique des échantillons expérimentaux et des tessons archéologiques (éléments majeurs et mineurs), écarts au sein du groupe Oman et écarts de Exp.3 par rapport au groupe Oman. (M: moyenne des tessons d'Oman, E: écart maximum au sein du groupe des tessons d'Oman, ET: écart type des tessons d'Oman).

Fig. 13 - Chemical composition of the experimental samples and the archaeological sherds (major and minor elements).

- le quartz, la calcite et les plagioclases ont été identifiés dans les sept tessons ;

- la dolomite a été identifiée dans trois d'entre eux (A113, A260 et A537) ;

- des structures argileuses (du type illite) n'ont été identifiées que dans les tessons A113 et A439.

Des analyses chimiques globales (éléments majeurs et

mineurs, Fig. 13) réalisées sur trois tessons de céramique grise et un tesson de céramique rouge, ont permis de les classer dans la catégorie des marnes moyennement calciques (teneur en CaO comprise entre 17,53 et 21,27%), relativement alumineuses (de 10,89 à 12,68% de Al₂O₃). Les tessons se caractérisent également par leur richesse en magnésium (de 6,53 et 11,23% à MgO). L'étude des rapports binaires et ternaires montre que le tesson de céramique rouge s'écarte sur le plan chimique du groupe relativement homogène formé par les autres tessons.

ORIGINE DES MATIERES PREMIERES

Un mélange d'éléments issus d'une part de marnes et calcaires dolomitiques et sableux, d'autre part d'éléments de roches magmatiques basiques et ultrabasiques tel qu'on a pu l'identifier dans les céramiques archéologiques apparaissait, à l'étude pétrographique, tout à fait compatible avec l'environnement pétrographique de leur site de découverte. La région d'al-Aïn (Fig. 14) où se trouve la tombe A de Hili Nord est en effet dominée par des chaînons calcaires tertiaires (jabal Hafit et jabal Aqlah), son substratum est formé de calcaires alternant avec des dolomites et des marnes, tandis que des chaînes d'ophiolites (jabal Hajjar), constituées de roches magmatiques basiques et ultrabasiques du type gabbro, péridotite et serpentinite, s'étendent à une vingtaine de kilomètres à l'Est (Glennie *et al.* 1974). L'oasis d'al-Aïn est par ailleurs bordée par les dunes de sable de l'extension nord du Rub al-Khali, le grand désert d'Arabie. Ce sable dunaire est autour d'al-Aïn composé à part sensiblement

égale de fragments de calcaires divers et de quartz non métamorphiques, mêlés à une petite quantité d'éléments issus de l'ophiolite.

Afin de vérifier sur le terrain l'hypothèse d'une provenance locale des matériaux ayant servi à la confection des céramiques étudiées, des prélèvements ont été faits dans divers points de l'oasis d'al-Aïn. Ces prélèvements ont fait l'objet d'une première sélection en laboratoire, par simple comparaison en lame mince avec le matériel archéologique.

Un des prélèvements retenus à l'issue de cette sélection, Pr96, provenait du site de Hili 8, habitat contemporain de la tombe et situé à 2 kilomètres au Nord. En lame mince, ce mélange de marne à foraminifères et de sable dunaire s'est révélé proche des tessons analysés, à ceci près que le nombre de grains supérieurs à 10 microns y

était nettement supérieur. Cette terre n'aurait par conséquent pu être utilisée telle quelle pour la fabrication des céramiques étudiées car elle est trop sableuse et n'est pas suffisamment plastique pour être façonnée au tour. En revanche, des lentilles de cette même terre décantée sous l'action de la pluie (d'où un tri granulométrique naturel et un enrichissement en minéraux argileux) se sont révélés très proches des tessons archéologiques (Pr14). D'une manière ou d'une autre, les potiers de l'Age du bronze devaient éliminer l'excès de carbonate, du moins sous sa forme grossière, plutôt dolomitique.

En diffraction X (Fig. 13 et 16), les mêmes phases cristallines ont été identifiées dans la marne décantée et dans les tessons : le quartz et la calcite sont dominants et les plagioclases bien cristallisés. Un peu de dolomite a été identifiée dans la marne et dans plus de la moitié des tessons analysés, mais la présence ou l'absence de ce minéral n'est pas significative en terme de provenance étant donné sa fragilité à la cuisson. Le cortège des minéraux argileux identifiés dans la marne comprend un inter-stratifié illite-

montmorillonite, mêlé à des traces de pennine et de sépiolite (Fig. 1), alors que les seuls phyllosilicates identifiés dans les tessons archéologiques (Fig. 16) sont du type illite ou muscovite (qui ne se différencient que par leur granulométrie). Cette différence de composition entre prélèvement naturel et matériel archéologique n'est pas nécessairement significative, sachant que les pics d'illite restent stables après cuisson à 850°C (Bradley et Grim 1972: 232), alors que la montmorillonite commence à se déstructurer vers 650°C pour prendre une distance inter-réticulaire semblable à celle de l'illite (Mac Evan 1972: 189). La montmorillonite ne peut donc plus être identifiée après cuisson, même si celle-ci a été effectuée à relativement basse température.

La comparaison des microfacès a été beaucoup plus discriminante que la diffraction X pour mettre en évidence la proximité de composition entre la marne et les tessons, puisqu'elle a permis non seulement de déterminer les minéraux et fragments de roches dans la fraction supérieure à 5-10 microns, mais de mesurer leurs pro-

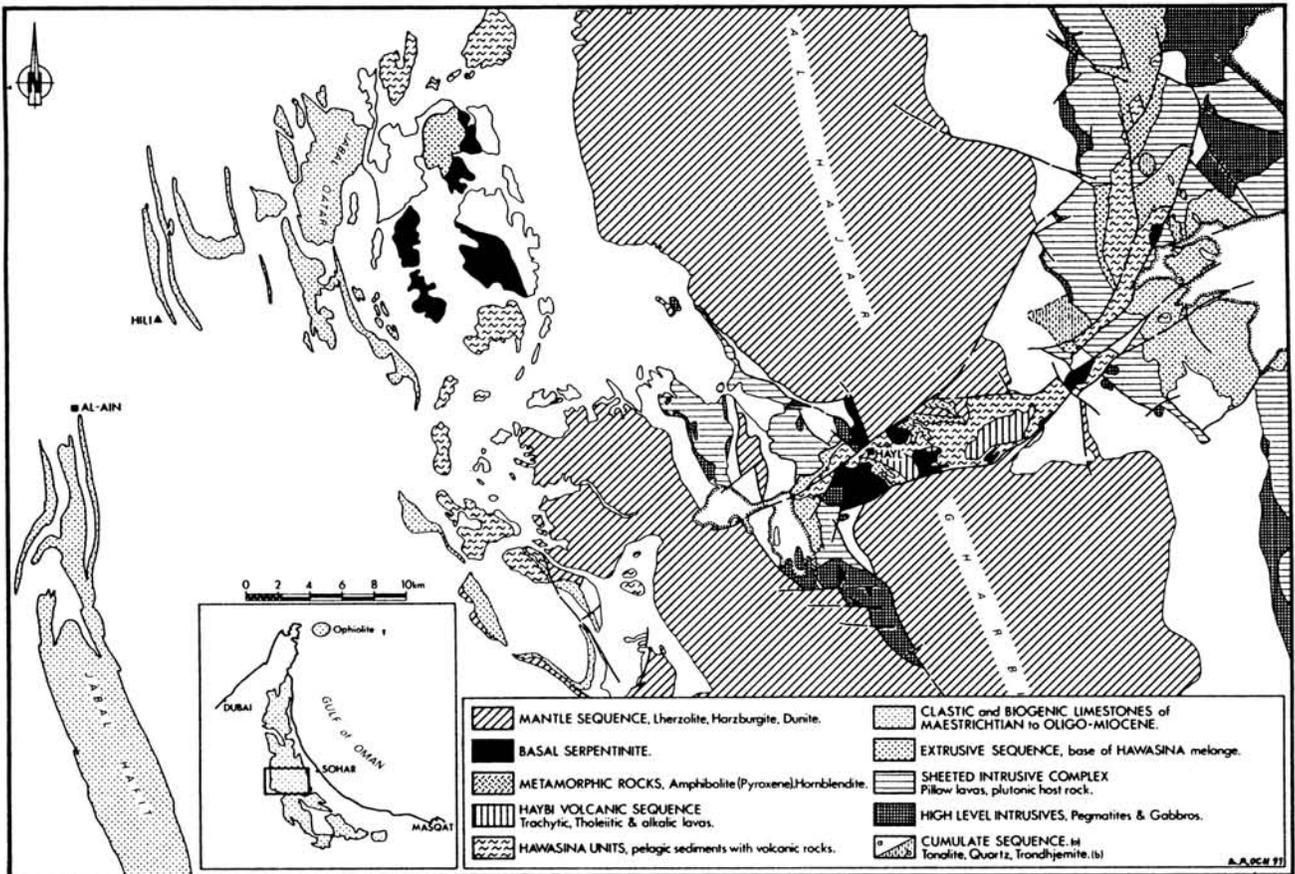


Fig. 14 - Esquisse géologique de la plaine d'al-Aïn et du wadi Jizzi. Synthèse A. Roch, d'après Lippard et al. 1980 et Glennie et al. 1974.

Fig. 14 - Geological sketchmap of Al-Aïn plain and wadi Jizzi.

portions relatives, la taille des grains et leur degré d'é-moussé. La matrice à fine dispersion de carbonates de la marne d'Oman est identique à celle des tessons A113, A259, A260, A439, A501 et A537 : elle est caractérisée par des teintes de polarisation des ordres supérieurs et une absence d'extinction lors de la rotation de la platine. La composition de la fraction dégraissante est pratiquement semblable à celle des tessons A113, A439 et A537 : même abondance de carbonates (grains de micrite, calcite monocristalline, fragments de calcaires divers) et de quartz dans la fraction 10-120 microns, mêlés à des olivines serpentinisées et des pyroxènes incolores.

Sur le plan chimique (Fig. 13), la composition de la marne d'Oman est un peu différente de celle des céramiques, en particulier de A501. La marne est en effet plus calcique et moins alumineuse. Autre point de divergence, la marne est beaucoup plus riche en magnésium que les tessons, notamment que A501 (teneur en MgO de Exp.1 : 16,58%, de A501 : 6,43% ; teneur moyenne des tessons A431, A439 et A537 : 10,49%). Néanmoins, tous se situent dans le groupe des marnes riches en calcium et pauvres en aluminium et fer (Fig. 6), et sont dans l'ensemble beaucoup plus riches en magnésium que les autres échantillons expérimentaux (à l'exception de Exp.3). Enfin, la marne est un peu plus pauvre en alcalins (Na, K) que les tessons.

La différence de teneur en magnésium constatée entre la marne et les tessons traduit un excès en dolomite de la marne d'Oman. Elle est d'autre part moins riche que les tessons en éléments qui entrent dans la composition des

minéraux argileux (le déficit, net pour l'alumine et le fer, est perceptible aussi pour les alcalins). Ce qui montre que les terres utilisées par les potiers de l'Age du Bronze étaient très proches de la marne prélevée, mais pas rigoureusement identiques.

On notera enfin qu'après recuisson des tessons à 950 et 1000°C, les minéraux de néoformation identifiés par diffraction des rayons X sont précisément ceux qui avaient été observés lors de l'étude à haute température de la marne décantée (Pr14=Exp.1) : mayénite, akermanite, gehlénite et diopside (Fig. 17). Les terres utilisées pour la fabrication des céramiques archéologiques sont bien de la même famille que la marne Exp.1.

Le croisement des données microscopiques et chimiques nous permet par conséquent d'affirmer que les potiers se sont servis de terres très voisines, plus riches en minéraux argileux, donc plus plastiques que la marne décantée de Hili 8. Les céramiques ne forment pas un groupe homogène, ni sur le plan minéralogique, ni sur le plan chimique et il est possible qu'elles ne proviennent pas toutes du même dépôt sédimentaire. Il ne peut cependant être question, en l'absence de toute mesure précise de la variabilité des dépôts marno-calcaires de Hili et de l'oasis d'al-Aïn, de localiser précisément la (ou les) source d'approvisionnement en terre.

A l'issue de cette étude, nous pouvons conclure qu'il n'y a, sur le plan chimique et minéralogique, aucune raison de penser que les céramiques analysées n'ont pas été fabriquées à Hili ou dans son voisinage immédiat.

EVALUATION DES TEMPERATURES DE CUISSON

L'étude expérimentale des déstabilisations et apparitions de phases en cours de chauffe de l'échantillon Exp.1 (marne d'Oman) a permis d'établir une gradation, en fonction de la température, des modifications décelables par voie optique et diffractométrique après cuisson. Il est pourtant exclu d'appliquer directement ces résultats aux céramiques archéologiques en terme de température de cuisson, pour la simple raison que nos cuissons expérimentales ont été faites dans des conditions (atmosphère et courbe de cuisson) éloignées de celles de l'Age du Bronze.

L'étude de l'influence sur la décarbonatation de l'atmosphère de cuisson et de la vitesse de chauffe, a montré qu'une évaluation des températures de cuisson des céramiques par simple comparaison avec les éprouvettes expérimentales conduirait à des estimations trop élevées. Si ce fait se vérifie

dans le cas des céramiques rouges, puisqu'une cuisson à bois ne se fait jamais dans des conditions aussi oxydantes qu'en four électrique (à l'exception des fours à tubulures romains), c'est encore plus vrai dans le cas des céramiques grises dont nous savons qu'elles ont été cuites en atmosphère réductrice (un test de recuisson en four électrique a en effet montré que la couleur grise des céramiques était bien liée à la réduction des oxydes de fer puisque les tessons sont devenus beige-rosé dès recuisson à 750°C - voir Fig. 7) ⁽⁸⁾.

Nous n'avons en revanche aucune idée précise de l'influence des conditions d'expérimentation sur le phénomène de rubéfaction des hornblendes vertes et des olivines serpentinisées.

⁽⁸⁾ Cet essai de recuisson en atmosphère oxydante ne donne pas une intensité de couleur conforme à la teneur globale en fer (près de 5 % de Fe₂O₃) : une partie du fer, en substitution dans une des phase minérales, échappé, n'a pu s'oxyder.

Ces restrictions faites, la comparaison des tessons archéologiques avec les éprouvettes expérimentales nous permet d'évaluer valablement leur degré de cuisson, à l'aide du microscope polarisant (matrice et dégraissant) et de la diffractométrie (décarbonatation, néoformation de silicates calciques).

Cinq vases ou fragments de vases de l'Age du Bronze (A264, A411, A503, A531 et A538) sur les onze analysés en lame mince ont été suffisamment cuits pour que soit décelable optiquement l'amorce d'une amorphisation des particules argileuses et carbonatées de la fraction fine (5-10 microns). Pour les autres, la cuisson n'a pas été telle qu'elle amène une modification des caractères optiques de la matrice par rapport à la marne d'oman crue. Notons qu'on ne peut à ce niveau établir de distinction entre les céramiques grises et les céramiques rouges.

Les caractères optiques des carbonates de la fraction dégraissante identifiés dans les tessons archéologiques sont les mêmes que ceux de la marne crue et des éprouvettes cuites jusqu'à 748°C (Pl. IV, 1 à 4), ce qui signifie qu'il n'y a eu en aucun cas amorce de décarbonatation des grains supérieurs à 5-10 microns. Quant aux hornblendes vertes, toutes celles qui ont été identifiées sont rubéfiées (Pl. IV, 3 et 4), un phénomène effectif à 704°C au moins dans les éprouvettes, et qui affecte aussi bien les céramiques rouges (A411, A501, A503) que les céramiques grises (A439, A531, A537). Enfin, on constate que les produits d'altération serpentineuse des olivines sont toujours colorés en rouge-orangé dans les céramiques, ce qui dans la série d'éprouvettes correspond à une température de cuisson de 554°C au plus. Dans trois céramiques (rouge : A411, grise: A113, A439) les reliques d'olivines sont incolores, ce qui correspond à une température inférieure à 768°C. Dans la lame A531 au contraire, un début de "rubéfaction" des olivines est bien perceptible, certaines sections apparaissant finement hachurées d'hématite en lumière naturelle (Pl. IV, 5 et 6). Le faible niveau d'altération des olivines dans cette lame est l'indice d'un degré de cuisson assez bas (inférieur à 800°C par référence à l'échelle de cuisson expérimentale).

Les diffractogrammes des tessons ont d'autre part été comparés aux diagrammes d'éprouvettes après cuisson et refroidissement.

Dans la marne d'Oman naturelle (Fig. 1 et 8), les structures argileuses s'effondrent dans l'éprouvette cuite à 554°C, les pics de dolomite diminuent en intensité dès 704°C et disparaissent dans l'éprouvette cuite à 748°C. La décarbonatation de la calcite, amorcée à 748°C (diminution de la taille des pics), est complète à 804°C (disparition des pics de calcite). Dans l'éprouvette cuite à 804°C, deux nouvelles phases, stables après refroidissement dans les limites temporelles de nos expérimentations, cristallisent : la mayénite, dominante, et un peu d'akermanite. Quartz et plagioclases ne sont pas affectés dans cette plage de températures.

Dans les tessons, les phases identifiées - en dehors du quartz et des plagioclases toujours bien cristallisés - sont les suivantes (Fig. 16) :

- structures argileuses (illite) + dolomite + calcite dans A113 et A439 ;
- dolomite + calcite dans A260 et A537 ;
- calcite dans A264, A501 et A531.

Deux céramiques grises (A113, A439) ont donc été cuites à une température suffisamment basse (ou bien leur temps de cuisson a été suffisamment court) pour que leurs structures argileuses ne soient pas entièrement détruites.

La température de transformation de la dolomite en calcite n'a pas été atteinte pour deux autres céramiques grises (A260, A537). Dans le cas des trois dernières (dont deux grises, A264 et A531), seuls les pics de calcite ont été identifiés. Dans deux cas au moins, il est très probable que l'absence de dolomite soit liée au degré de cuisson des céramiques : les tessons A501 et A531 sont en effet trop riches en magnésium pour n'avoir pas contenu de dolomite à cru. Quant à l'échantillon A264 (pour lequel nous ne disposons pas d'analyse chimique), l'aspect microscopique de sa matrice l'apparente aux éprouvettes expérimentales de marne d'Oman cuites à 728 et 748°C - ce qui correspond en diffractométrie à la plage d'effondrement de la dolomite.

Par conséquent, le croisement des données d'analyses microscopiques et diffractométriques indique, si l'on se réfère directement à notre échelle expérimentale, des températures de cuisson :

- supérieures à 615°C et inférieures à 704°C dans le cas des tessons A113 et A439. En effet, si leur matrice est identique en microscopie à la marne crue et si des structures argileuses y ont été identifiées par diffraction X, les hornblendes vertes sont déjà légèrement rubéfiées.

- Entre 704 et 728°C dans le cas des tessons A260 et A537. Leur matrice est celle de la marne crue, mais les hornblendes vertes sont franchement rubéfiées et les structures argileuses ne sont plus identifiées par diffraction des rayons X.

- Proches de 728°C dans le cas du tesson A501 : sa matrice est toujours celle de la marne crue mais la dolomite n'est plus identifiée.

- Entre 728 et 748°C pour le vase A264, puisque sa matrice présente une biréfringence basse et diffuse, mais que les carbonates de sa fraction dégraissante conservent leur biréfringence d'origine et que les olivines ne sont pas rubéfiées.

- entre 748 et 768°C pour le tesson A531 : les carbonates de la fraction dégraissante conservent leur

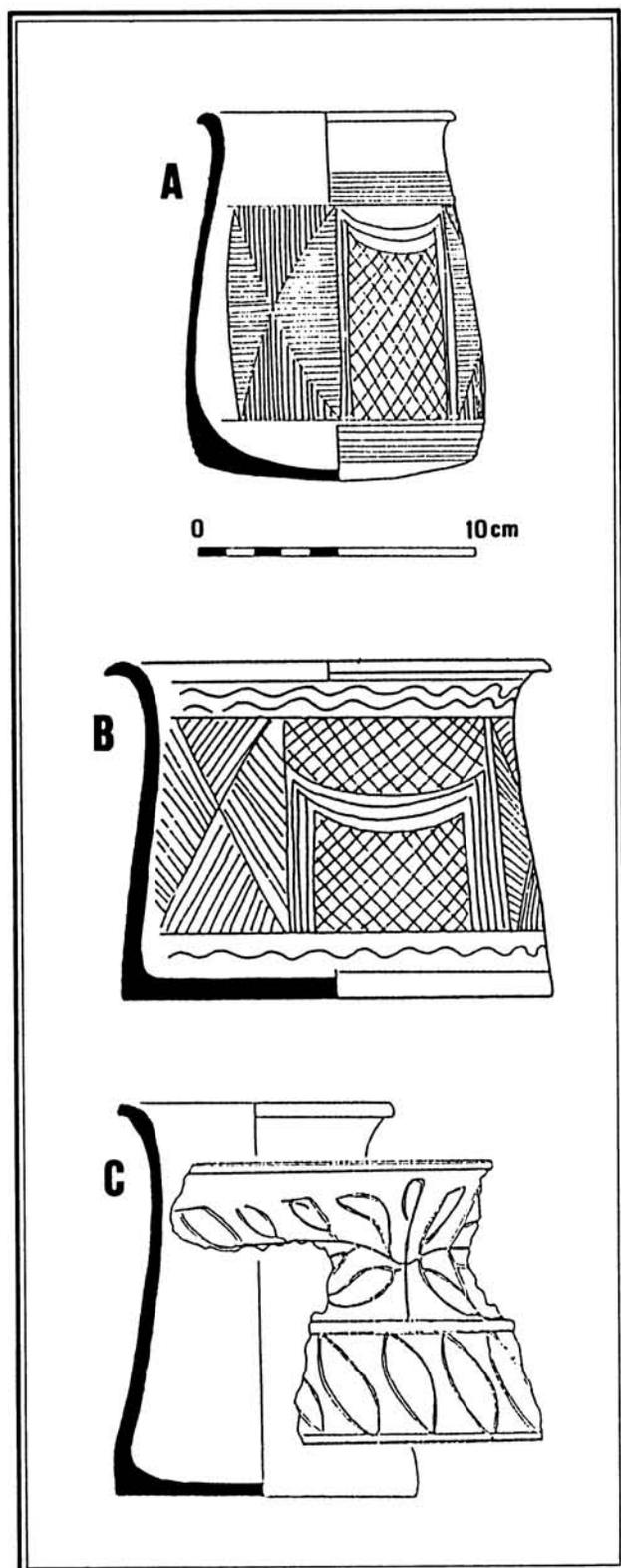


Fig. 15 - Céramique grise incisée, tombe A de Hili Nord (Emirat d'Abou Dhabi). A : V201, copie de vase iranien réalisée à Hili. B : V255, vase iranien. C : V100, vase iranien. Dessins P. Gouin.

Fig. 15 - Incised grey ware, Hili North Tomb A (Emirate of Abu Dhabi). A: V201, copy made at Hili of an Iranian vase. B: V255, Iranian vase. C: V100, Iranian vase.

biréfringence d'origine, mais les olivines sont rubéfiées.

Nous ne disposons pour les quatre tessons restants que des données de l'analyse microscopique. Elles indiquent une température de cuisson comprise entre 704°C et 728°C pour l'échantillon A259, entre 728 et 748°C pour les échantillons A411, A503 et A538.

Température	cér. grise	cér. rouge
≤ 704°	A113, A439	-
704°-728°C	A259, A260, A537	-
± 728°C	-	-
728-748°C	A264, A538	A411, A503
748-768°C	A531	-

Si nous opposons céramique grise et céramique rouge, nous obtenons le tableau ci-dessus, tableau qui doit être en partie rectifié puisque l'analyse en ATD de la marne d'Oman a mis en évidence un retard de 35°C du pic de décarbonatation totale en atmosphère réductrice par rapport à des conditions de cuisson oxydantes. Il faut donc rectifier d'autant la fourchette d'estimation des températures de la céramique grise (A113 et A439 ne sont ici pas pris en compte, car l'estimation de leur température de cuisson est trop imprécise), qui se situerait alors entre 739°C au minimum et 783-813°C au maximum. Cette rectification rapproche une partie du matériel étudié (A259, A260, A537) des céramiques rouges, cuites entre 730 et 750°C environ.

Un autre paramètre à prendre en compte est la vitesse de chauffe. Elle était de 50°C/h dans le four gradient pour la cuisson des éprouvettes de marne d'Oman, ce qui est légèrement inférieur à la température moyenne de 60-65°C par heure enregistrée lors de cuissons expérimentales réalisées par l'un de nous (Echallier et Montagu 1985: 141-145) dans un four à bois à flamme renversée. Ce type de four n'était pas connu dans la péninsule d'Oman à l'Age du Bronze mais l'existence de fours à sole à tirage ascendant (de type grec) est attestée à Hili (Frifelt 1990). La différence entre ces deux types de fours ne tient pas tant à la température maximum atteinte qu'à sa répartition et son homogénéisation à l'intérieur de la chambre de cuisson. Les résultats des expérimentations de J.-C. Echallier et J. Montagu sont donc de ce point de vue valables dans le cas qui nous occupe.

La montée en température a été très rapide jusqu'à 554°C dans le four gradient qui a servi à cuire les éprouvettes de marne d'Oman, puis la vitesse de chauffe a été ralentie à 50°C/h, la courbe de cuisson étant linéaire jusqu'à la température maximum atteinte (1105°C). Au contraire, la courbe enregistrée par J.-C. Echallier et J. Montagu, certainement plus proche de celles de l'Age du Bronze, était approximativement de 45°C/h jusqu'à 400°C environ, pour s'accélérer ensuite avec une vitesse moyenne de 160°C/h, soit le triple de celle de nos expérimentations, et ce, jusqu'à 800°C environ (au delà la

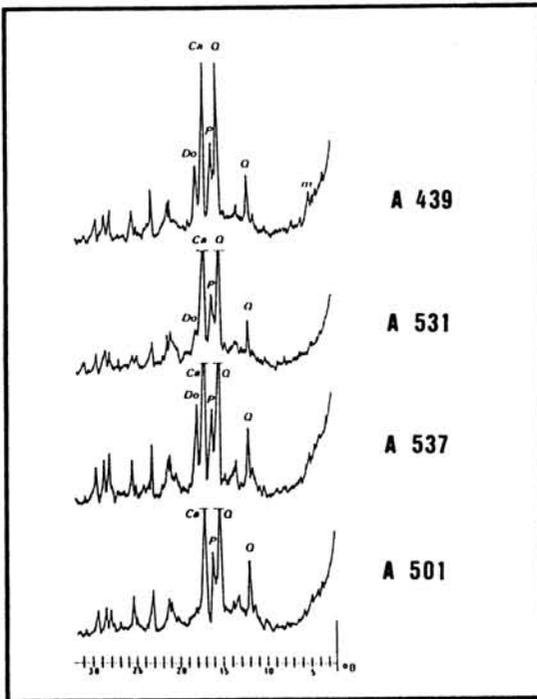


Fig. 16 - Diagramme de diffraction de rayons X des tessons archéologiques A439, A501, A531 et A537.

Fig. 16 - X-ray diffractograms of A439, A501 and A537 archeological sherds.

courbe s'infléchit nettement). Si les estimations de températures faites à partie de nos éprouvettes expérimentales semblent par conséquent un peu basses, les températures réelles de cuisson des céramiques se situeraient néanmoins en dessous de 800°C.

En réalité, quelles que soient les rectifications que l'on puisse y apporter, nos estimations de températures resteront grevées d'incertitude, puisque deux paramètres des cuissons protohistoriques nous échapperont toujours: la température maximum atteinte et la durée de maintien de cette température (palier arbitrairement fixé à 15 minutes pour nos cuissons en four gradient).

Il est manifeste cependant que les céramiques découvertes dans la tombe A de Hili Nord ont été cuites dans une fourchette de température située très exactement entre la température de déstructuration des argiles (seuil de déshydroxylation irréversible) et le début de la décarbonatation (qui n'affecte à ce stade que la fraction carbonatée ultra-fine). Or nous avons observé que les éprouvettes de marne d'Oman (Exp. 1A) dont le degré de cohésion après cuisson et refroidissement était le meilleur, étaient justement celles qui avaient été cuites à 704, 728 et 748°C. Après cuisson à 768°C et au delà, la réhydratation des carbonates de la fraction dégraissante a entraîné, deux à trois jours après la cuisson, des fracturations importantes des éprouvettes. Les potiers de l'Age du Bronze maîtrisaient donc suffisamment la conduite de leurs céramiques pour obtenir un produit qui soit à son point de solidification

maxima (la déstructuration des minéraux argileux est beaucoup plus avancée dans une céramique cuite à 750°C qu'à 650°C), sans atteindre le stade où la décarbonatation affecterait la fraction dégraissante, ce qui occasionnerait des "points de chaux" qui fragiliseraient les céramiques ou même conduiraient à leur désagrégation.

L'ATMOSPHERE DE CUISSON

S'il apparaissait évident que la céramique rouge avait été cuite en milieu oxydant, la question du milieu de cuisson se posait pour la céramique grise incisée. Le tableau de coloration (Fig. 7) a en effet montré que des terres de compositions très voisines de celles des poteries d'Oman, pouvaient prendre des teintes grises après cuisson en four électrique, donc en milieu oxydant. (Exp. 2 et 3). Nous avons donc recuit dans les mêmes conditions trois tessons de céramique grise d'Oman (A439, A531 et A537).

Ces recuissons ont montré que dans les trois cas, la céramique grise prenait une teinte beige-rosé en milieu oxydant. La coloration grise est donc bien liée à une cuisson en milieu réducteur. Nous avons vu par ailleurs que les céramiques d'Oman avaient été vraisemblablement cuites à plus de 700°C et moins de 800°C. Or, dès les premières recuissons en four électrique à la température de 750°C, les tessons sont devenus rosés. La coloration s'est donc faite au cours du refroidissement et l'atmosphère réductrice a été conservée jusqu'à une température inférieure à 750°C. Compte tenu de l'aspect des tessons et de la régularité de leur coloration gris clair on peut difficilement imaginer un enfumage classique. Il est plus vraisemblable qu'après un premier passage en atmosphère réductrice par enfumage, la fin du refroidissement s'est opérée en milieu confiné, privé d'apport d'oxygène mais non saturé en carbone. Par ailleurs la teinte gris pâle et

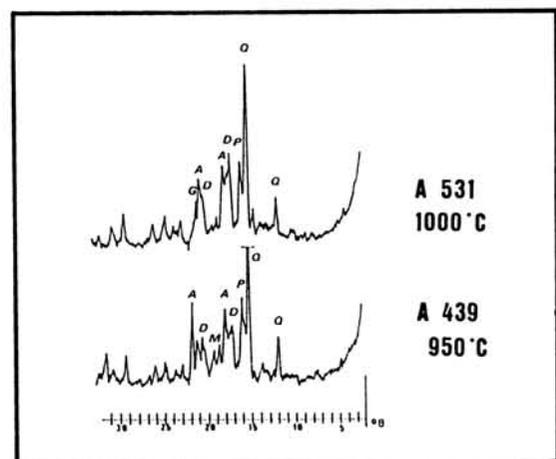


Fig. 17 - Diagrammes de diffraction de rayons X: A439 recuit à 950°C, A531 recuit à 1000°C.

Fig. 17 - X-ray diffractograms: A439 after a re-firing at 950°C, A531 after a re-firing at 1000°C.

l'uniformité de cette coloration sur tous les tessons ne peut guère avoir été obtenue que dans un four dont on règle le fonctionnement, par fermeture plus ou moins prononcée

des ouvertures. L'utilisation de tels fours, déjà très évolués, expliquerait aussi la fourchette de températures assez étroite que nous avons observée pour la cuisson.

CONCLUSION

Cette étude a permis de mieux définir la provenance et les conditions de fabrication de deux types de production céramique de l'oasis d'Al-Aïn' (Emirat d'Abou Dhabi) vers 2300-2000 av.J.-C., mais elle a aussi, d'une façon plus générale, un peu élargi le champ des connaissances dans le domaine des terres cuites à pâtes calcaires, notamment en ce qui concerne la formation des silicates calciques de haute température. Concrètement, les principaux acquis de ce programme peuvent se résumer ainsi:

- l'évolution au cours de la cuisson des carbonates (calcite, aragonite, dolomite) dans les céramiques varie en fonction de leur granulométrie. Si la fraction crypto-cristalline, intimement liée à la phase argileuse, intervient directement dans la formation des silicates de synthèse, la fraction micro- et macro-cristalline faisant partie du dégraissant (éléments non plastiques naturellement présents dans la terre ou introduits volontairement) ne joue qu'un rôle extrêmement limité dans ces néoformations. Les carbonates de la fraction dégraissante se transforment en chaux, puis, après cuisson et refroidissement, en portlandite, mais en aucun cas ne se dissolvent dans la pâte au cours de la chauffe, même à des températures très élevées (1200°C). Ils sont par contre très fragilisés par la décarbonatation et risquent de disparaître mécaniquement lors de la confection des lames minces.

- Après cuisson, l'augmentation de volume des grains de chaux par réhydratation en portlandite peut conduire à la désagrégation de la céramique. Ce risque n'est pas simplement lié à la teneur en calcium de la terre mais il est proportionnel au rapport entre le volume initial des grains calcaires et celui de la phase argileuse enrobante. Il dépend d'autre part étroitement de la température de cuisson. Ainsi, des températures élevées (à partir de 1000°C environ) semblent réduire le risque en augmentant la cohésion et donc la résistance de la pâte par un début de grésification. Le gradient thermique "à haut risque" est compris entre 800 et 950°C (dans nos conditions d'expérimentations).

- La portlandite formée au dépens des grains de chaux après la cuisson apparaît assez stable dans le temps en milieu aérien. La recarbonatation semble très lente dans ces conditions, mais rien ne permet encore d'estimer les effets réels de l'enfouissement.

- Les silicates calciques néoformés à partir de la fraction carbonatée crypto-cristalline sont stables au re-

froidissement. Aucune expérimentation satisfaisante ne permet actuellement de préjuger de leur éventuelle évolution au cours de l'enfouissement.

- La nature de ces silicates dépend non seulement de la température de cuisson, mais surtout de la composition chimique (et minéralogique) de la terre d'origine. Ils ne peuvent donc être valablement utilisés comme thermomètres dans l'estimation des températures de cuisson que si l'on a une connaissance précise des compositions chimiques originelles des échantillons archéologiques.

- Lorsque la température maximale atteinte au cours de la chauffe est par trop inférieure à la température optimale de cristallisation des silicates calciques secondaires, les paliers de cuisson sont sans effet sur l'état final de cristallisation. Lorsque le maximum de température atteint est relativement proche de la température optimale de cristallisation, un palier de cuisson équivaut à une élévation de température. Lorsque la température atteinte dépasse l'optimum de cristallisation, on constate au contraire une régression de la cristallinité. Le degré de cristallinité observé dans une céramique ne peut donc être utilisé directement en tant que thermomètre pour évaluer la température de cuisson.

- Des éléments aussi divers que la granulométrie, la composition minéralogique de départ, l'atmosphère de cuisson, la vitesse de chauffe ou les effets de chronothermie influent sur la précision des estimations de température de cuisson que l'on peut faire à partir des observations de décarbonatation de la calcite. Ce critère doit donc être utilisé avec la plus grande prudence. Il semblerait que les effets conjugués de ces différents facteurs aient conduit dans de nombreux cas à des estimations de température de cuisson trop élevées.

- Les expériences réalisées dans le cadre de la présente étude confirment que d'autres minéraux que la calcite subissent des transformations au cours de la cuisson. C'est le cas des hornblendes vertes mais surtout des olivines (péridots). Ces transformations paraissent liées à la température et peuvent donc être utilisées comme thermomètres (à condition de pouvoir expérimenter sur des minéraux de même origine géographique). Il semble que ces indications soient au moins aussi fiables que celles fournies par la calcite. Elles présentent en outre l'avantage d'être décelables par simple examen microscopique. Toutefois, les études en ce domaine sont encore embryonnaires.

- La phase argileuse (ou argilo-carbonatée) présente elle-même une évolution à la cuisson dont les différents stades, observables microscopiquement, sont eux aussi en relation directe avec la température.

- La conjugaison raisonnée de ces divers éléments d'appréciation de la température de cuisson permet de proposer une fourchette d'estimation de température assez précise pour un matériel donné. Il sera toutefois nécessaire de poursuivre les expérimentations pour affiner la méthode et rendre son utilisation possible sur d'autres types de terres que celles que nous avons étudiées.

En ce qui concerne les céramiques d'Oman - qui constituaient le point de départ et le support archéologique de notre programme - un certain nombre de résultats ont été obtenus, qui laissent supposer une parfaite maîtrise, par les potiers de l'Age du Bronze, des moyens techniques dont ils pouvaient disposer :

- démonstration a été faite que les céramiques grises et rouges à pâte finement sableuse avaient bien été produites dans la région de Hili, donc à proximité de leur lieu de découverte. Il est apparu d'autre part que ces céramiques, bien que voisines sur le plan microscopique n'avaient pas été fabriquées avec la même terre.

- Les recuissons de tessons archéologiques ont montré que la céramique grise devait bien sa coloration à une réduction des oxydes de fer en fin de cuisson, et cela à une température assez basse (750°C). L'uniformité de la coloration confirme également l'usage de fours pour la cuisson.

- La comparaison des éprouvettes expérimentales de terre d'Oman avec les tessons montre que les céramiques archéologiques ont été cuites dans une fourchette de température limitée (comprise d'après notre échelle expérimentale entre 704 et 768°C), qui permettait aux potiers d'obtenir un objet ayant le maximum de solidité tout en

évitant les accidents dus à la présence de grains de carbonates dans les terres qu'ils utilisaient.

La maîtrise des cuissons réductrices ouvertes est une des acquisitions techniques les plus importantes de la période Umm an-Nar en Oman, mais cette technique empruntée à l'Iran (où elle est attestée dès 3000 av.J.-C.) n'y a été employée que pour la reproduction de vases typiquement iraniens par leur forme et leur décor, et exclusivement associés aux assemblages funéraires (Méry 1991). La production de céramique grise en Oman à l'Age du Bronze s'achèvera en même temps que la période Umm an-Nar, au tournant du IIe millénaire av. J.-C.

Remerciements

Les travaux d'analyse ont été réalisés à l'Institut de Géologie Albert de Lapparent pour la partie microscopique et la diffraction de rayons X à froid. La partie graphique a été réalisée à l'IGAL et à l'ERA 30 du CRA du CNRS. La diffraction des rayons X à haute température a été réalisée au service de Minéralogie de la Société Française de Céramique et les analyses chimiques ont été effectuées au Laboratoire de Spectrochimie de l'O.R.S.T.O.M. Nous souhaitons adresser nos vifs remerciements, pour leur soutien et leur participation à ce programme, à Mesdames J. Gautier (chercheur associé, IGAL, Paris) et P.R. Wright (Professeur, Université de New York), ainsi qu'à Messieurs J. Blackman (Senior Chemist, Conservation Analytical Laboratory, Smithsonian Institution, Washington D.C.), F. Chantret, S. Cleuziou (directeur de l'ERA 30 du CRA du CNRS, Paris), C. Montenat (directeur de l'IGAL, Paris), C. Prieur (chef des départements minéralogie et chimie, Société Française de Céramique, Paris) et A. Roch (géologue, Geograph, Paris).

* *

*

Voir planches couleur hors-texte I à VI, p. 146-157.

ANNEXE

PROTOCOLES D'ANALYSES. Cuisson d'éprouvettes cylindriques préalablement séchées :

A l'IGAL : Four électrique VOLCA-M18 à régulation automatique. Gradient thermique = 20°C-1100°C, vitesse de chauffe = 22°C/minute, palier à la température maximum = 15 minutes. Au Laboratoire des Musées de France : Four électrique Prolabo à régulation manuelle. Gradient thermique = 20°C à 1100°C, vitesse de chauffe = 5°C/minute. A la Société Française de Céramique : Four électrique gradient, norme P.201, gradient thermique 1° cuisson = 554°C-855°C, gradient thermique 2° cuisson = 774°C-1105°C. Vitesse de chauffe = 50°C/heure, palier de 20 en 20°C = 15 minutes.

ANALYSES CHIMIQUES. Analyse des éléments majeurs et mineurs (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn, P). Mode de solubilisation des éléments autres que le phosphore : prise d'échantillon 60 à 80 mg, fusion de la perle au métaborate de Li en creuset graphite dans un four à haute fréquence, reprise par 200 ml de HCl à 1%. Mode de solubilisation du phosphore : prise d'échantillon 250 mg. Attaque acide HF + perchlorique en capsule de platine. Reprise par 25 ml de HCl à 5%. Mode d'analyse : colorimétrie sur Auto-Analyseur Technicon (Si, Fe, Ti), spectrométrie plasma sur appareillage SOPRA-Phillips (Al, P), absorption atomique d'émission ou de flamme sur spectromètre Perkin-Elmer avec tampon chimique (Ca, Mg, Na, K, Mn). Etalonnages et analyse des résultats informatisés.

DIFFRACTION DE RAYONS X A FROID. Diffractomètre CGR type Sigma 2000 à porte-échantillon tournant : anticathode Cobalt, tension 20 Kv, intensité 30 mA, fente 0,25, sensibilité 100 chocs/seconde, temporisation 10 secondes, Enregistreur MECI-Saphimo.

Analyse des argiles : analyse sur plaquettes orientées avec défilement de 1/2° par minute. Autres minéraux : analyse sur poudre, défilement 1° par minute.

DIFFRACTION A HAUTE TEMPERATURE. Pré-cuisson des trois éprouvettes cuites en four gradient, respectivement à 592, 615 et 637°C. Cycle thermique :

1) Exp. 1A (échantillon naturel) précuit à 592°C. De 20°C à 600°C en 45mn. De 600°C à 1050°C en 4 h : analyse tous les 50°C. De 1050°C à 600°C en 4 h : analyse tous les 50°C.

2) Exp. 1A précuit à 637°C. De 20°C à 600°C en 45 mn. De 600°C à 850°C en 3 h : analyse tous les 50°C. Palier à 850°C pendant 2 h : analyse toutes les 15 mn. De 850°C à 600°C en 3 h : analyse tous les 50°C.

3) Exp. 1A précuit à 615°C. De 20°C à 600°C en 45 mn. De 600°C à 1200°C en 8 h (75°C/heure).

Domaine angulaire : balayage tous les 50°C dans le domaine angulaire compris entre 25 et 46 (2 θ) en 240 s pour Exp. 1A/592 et Exp. 1A/637; balayage tous les 50°C de 600 à 1200°C, dans le domaine angulaire compris entre 12,5 et 22° pour Exp. 1A/615.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE. Appareillage type CEA (Service Minéralogie): Four Adamel à régulation par tout ou rien de 20°C à 1050°C, thermocouple Platine/Platine-Rhodié, vitesse de chauffe=10°C par minute, enregistreurs MECI type Speedomax, sensibilité 1mV, analyse sur échantillon en poudre compactée sur porte-échantillon platine.

BIBLIOGRAPHIE

BLACKMAN, M.J., MERY, S., WRIGHT, R.P. (1989). Production and exchange of ceramics on the Oman Peninsula from the perspective of Hili, *Journal of Field Archaeology*, 16: 61-77.

BODIN, V. (1956). Technologie des produits de terre cuite, Gauthier-Villars, Paris.

BRADLEY, W.F., GRIM, R.E. (1972). Mica clay minerals, in G. Brown (Ed.), *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, London: 232.

BRANCHE, G., CHANTRET, F. (1959). Réalisation d'une installation d'analyse thermique différentielle, Rapport CEA n°1253.

BUTTERWORTH, B. (1956). Lime blowing : some notes on the literature, *Transactions of the British Ceramic Society*, 55: 532-544.

CHANTRET, F. (1968). Etude par analyse thermique des roches dolomitiques. Application aux échantillons "Le Vigan", Rapport CEA, Service de Minéralogie.

CHANTRET, F., COURTAULT, B. (1963). Comportement en analyse thermique différentielle de mélanges naturels et artificiels de carbonate de calcium et d'argile, Rapport CEA n°2262.

CLEUZIQU, S. (1981). Oman Peninsula in the Early Second Millennium B.C., in Härtel P. (Ed.), *South Asian Archaeology 1979*, D. Reimer, Berlin: 279-293.

CLEUZIQU, S. (1984). Oman Peninsula and its relations eastwards during Third Millennium BC, in Lal B.B. and Gupta S.P. (Eds.), *Frontiers of the Indus Civilization*, A Sir Mortimer Wheeler Commemoration Volume, Indian Archaeological Association, New Delhi: 371-394.

- CLEUZIQU, S. (1989a). The chronology of protohistoric Oman as seen from Hili, in Costa P. M. and Tosi M., *Oman Studies, Serie Orientale Roma LXII*, IsMEO, Rome: 47-78.
- CLEUZIQU, S., TOSI, M. (1989). The Southeastern Frontier of the Ancient Near-East, in Frifelt K. and Sorensen P. (Eds.), *South Asian Archaeology 1985*, London: 15-47.
- CLEUZIQU, S., VOGT, B. (1985). Tomb A at Hili North (United Arab Emirates) and its connections to Southeast Iran and the Greater Indus Valley, in J. Schotmans and M. Taddei (Eds.), *South Asian Archaeology 1983*, IsMEO, Naples: 332-353.
- COURTOIS, L. (1971). Description physico-chimique de la céramique ancienne: la céramique de Chypre au Bronze Récent, Thèse de Doctorat d'Université, Université de Clermont.
- COURTOIS, L. (1976). Examen au microscope pétrographique des céramiques archéologiques, Notes et Monographies Techniques, CRA-CNRS, Paris.
- DEER, W.A., LOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. (1967). Introduction to the rock forming minerals, Longmans, London.
- DUFOURNIER, D. (1989). Céramologie, technologie céramique. Actes du colloque de Lille, 1988, Nord-Ouest Archéologie, n° H.S: 9-17.
- ECHALLIER, J.-C., MERY, S. (1989). L'évolution minéralogique et physico-chimique des céramiques au cours de la cuisson. Application archéologique. Approche expérimentale en laboratoire, *Géologues*, 87-88: 64-69.
- ECHALLIER, J.-C., MERY, S. (1991). Evaluation du degré de cuisson de céramiques de l'Age du Bronze en Arabie, par comparaison avec des témoins de cuissons expérimentales. Actes du colloque international "Expérimentation en archéologie, bilan et perspectives" Beaune 1988: 250-257.
- ECHALLIER, J.-C., MONTAGU, J. (1985). Données quantitatives sur la préparation et la cuisson en four à bois de reconstitutions actuelles de poteries grecques et romaines, *Documents d'Archéologie Méridionale*, 8: 141-145.
- FAUST, G.T. (1950). Thermal analysis studies on carbonates, I. Aragonite and calcite, *American Mineralogist*, 35(4): 207-224.
- FRIFELT, K. (1975). On prehistoric Settlements and Chronology in the Oman Peninsula, *East and West*, 25: 329-424.
- GAUTIER, J. (1977). Etude de céramiques chypriotes provenant de Salamines, L.R.M.F., Paris.
- GLENNIE, K.W., BOEUF, M.G.A., HUGHES CLARKE M.W., MOODY-STUART, M., PILAR, W.F.H., REINHARDT B.M. (1974). Geology of the Oman mountains, 2 vol., Koninklijke/Shell Exploration en Productie Laboratorium (KSEPL).
- HEIMANN, R.B., MAGGETTI, M. (1981). Experiments on simulated burial of calcareous Terra Sigillata (mineralogical change), Preliminary results, *British Museum Occasional Papers*, 19: 163-177.
- KLAARENBEK, F.W. (1961). Development of yellow colors in calcareous bricks, *Transactions of the British Ceramic Society*, 60: 753-760.
- LEMAITRE, J., LEONARD, A.J., DELMON, B. (1982). Le mécanisme de la transformation thermique de la métakaolinite, *Bull. de Soc. Minéralogie*, 105: 501-502.
- LIPPARD, S.J., ROBERTSON, A.H.F., SEARLE, M.P., SIMONIAN, K.O., SMEWING, J.D., TAYLOR, J., WOODCOCK, N.H. (1980). Oman Geological Project, Map 2, Wadi Jizi (scale 1/100.000), Government of the Sultanate of Oman, Muscat.
- MAC EVAN, D.M.C. (1972). Montmorillonite minerals, in G.Brown (Ed.), *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, London: 189.
- MAC GOVERN, P.E. (1986). Ancient technology and stylistic change: contrasting studies from Southwest and Southeast India, in W. D. Kingery (Ed.), *Technology and Style - Ceramics and Civilisation*, 2, American Ceramic Society, Columbus (Ohio): 33-52.
- MAGGETTI, M. (1981). Composition of roman pottery from Lousonna (Switzerland), *British Museum Occasional Paper*, 19: 33-49.
- MAGGETTI, M. (1982). Phase analysis and its significance for technology and origin, *Archaeological Ceramics*, Smithsonian Institution Press, Washington D.C.: 121-133.
- MARECHAL, J.R. (1966). Applications diverses des méthodes dilatométriques à l'étude de la céramique antique et leurs avantages pour la détermination de la température de cuisson et l'évaluation rapide des teneurs en silice et en chaux sous certaines conditions, *OGAM*, 106: 259-267.
- MELOY, B., PAGES, F. (1984). Des pierres au feu, étude physico-chimique et minéralogique des pierres de foyers préhistoriques, Mémoire de DEA, Université de Paris-I.
- MERY, S. (1989). Studies of Bronze Age pottery in the Oman Peninsula: an archaeometrical perspective, in Costa P.M. and Tosi M. (Eds.), *Oman Studies, Serie Orientale Roma LXIII*, IsMEO, Rome: 127-134.
- MERY, S. (1991). Emergence et développement de la production céramique dans la péninsule d'Oman à l'Age du Bronze, en relation avec l'Asie moyenne, Thèse de Nouveau Doctorat de l'Université de Paris-I, Paris.
- MILLOT, G. (1964). Géologie des argiles, Masson, Paris.
- MUNIER, P. (1957). Technologie des faïences, Gauthier-Villars, Paris.
- PERINET, G., COURTOIS, L. (1983). Evaluation des températures de cuisson de céramiques et de vaisselles blanches néolithiques de Syrie, *Bull. Soc. Prehist. Fr.*, 80(5): 157-160.
- ONORATINI, G., CONRAD, G., ODIN, B., PERINET, G. (1988). Rôle pilote de la calcite dans la néoformation des paragenèses céramiques; application à la classification des produits et conséquences industrielles, *C. R. Acad. Sciences Paris*, 307(2): 579-586.
- PICON, M. (1973). Introduction à l'étude technique des céramiques sigillées de Lezoux, Centre de Recherches sur les Techniques Gréco-Romaines, 2, Université de Dijon.
- PRIEUR, C. (1978). Examen de matières premières céramiques par diffraction X à chaud, *Bulletin de la Société Française de Céramique*, 121: 53-56.
- RHODES, D. (1976). Terres et glaçures, Dessain et Tolra, Paris.
- RICE, P.M. (1987). Pottery analysis - a source book, The University of Chicago Press, Chicago.
- ROWLAND, R.A., LEWIS, D.R. (1951). Furnace atmosphere control in differential thermal analysis, *American Mineralogist*, 36(1-2): 80-91.
- RYE, O.S. (1976). Keeping your temper under control, *Archaeology and Physical Anthropology in Oceania*, 11(2): 106-137.
- WEBB, T.L., HEYSTEK, H. (1957). The carbonates, in Differential thermal investigation of clays. Ed. R.C. Mackenzie, Mineralogist Society, London: 317-339.
- WEBB, T.L., KRÜGER, J.E. (1970). Carbonates, in Differential thermal analysis, vol. 1, R.C. Mackenzie ed., Academic Press, London: 304-319.

PLANCHE I

- Fig.1 – Marne d'Oman dégraissée de coquilles de gastéropodes (Exp.1B) : évolution du microfaciès en fonction de la température de cuisson. Vues en lumière polarisée (LP), agrandissement x 20. Echantillon cru.
- Fig.2 – Echantillon cuit à 704°C.
- Fig.3 – Echantillon cuit à 748°C.
- Fig.4 – Echantillon cuit à 774°C.
- Fig.5 – Echantillon cuit à 855°C.
- Fig.6 – Echantillon cuit à 1105°C.

PLATE I

- Fig. 1* – *Oman marl tempered with crushed gasteropod shells (Exp. 1B) : evolution of the microscopic features according to the firing temperature. XPL, magnification x 20. Raw sample.*
- Fig.2* – *Sample fired at 704°C.*
- Fig.3* – *Sample fired at 748°C.*
- Fig.4* – *Sample fired at 774°C.*
- Fig.5* – *Sample fired at 855°C.*
- Fig.6* – *Sample fired at 1105°C.*

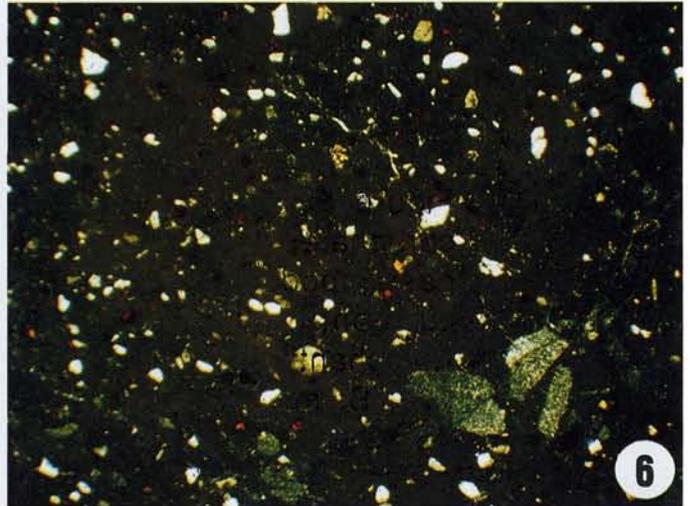
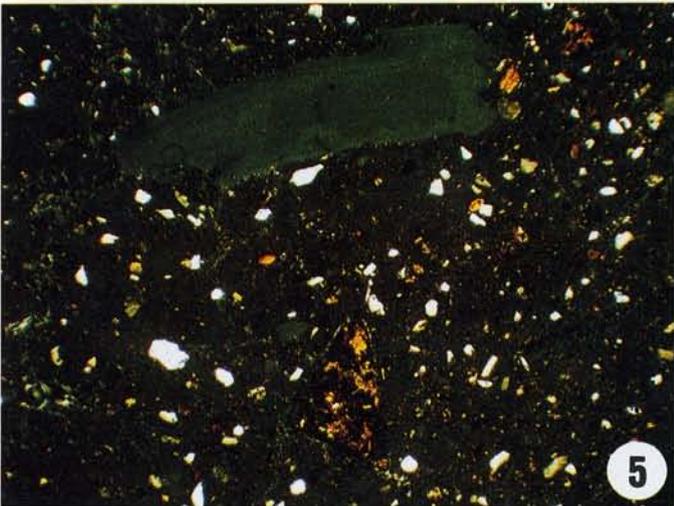
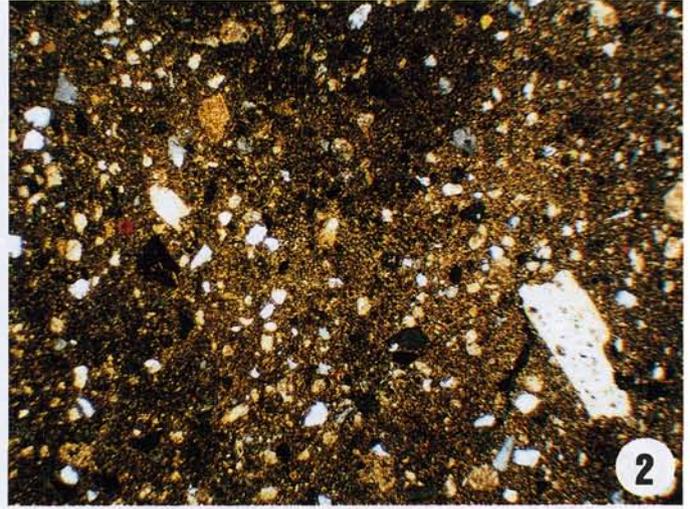
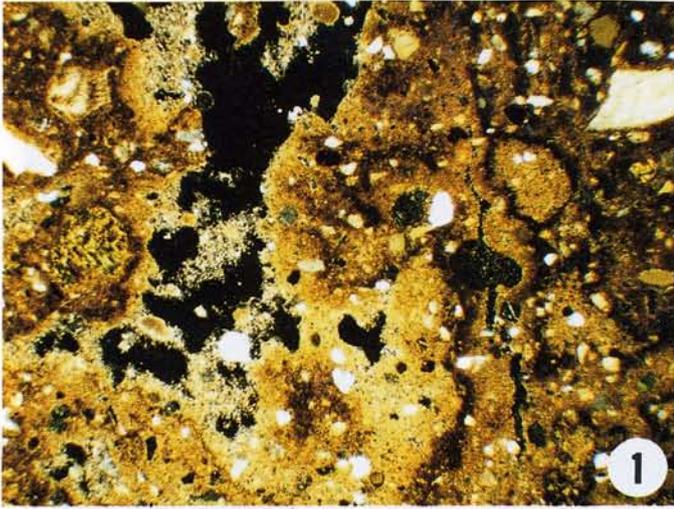


PLANCHE II

- Fig.1 – Evolution de la matrice des échantillons expérimentaux Exp.2, 8 et 11 en fonction de la température de cuisson. Vues en lumière polarisée (LP), agrandissement x 20. Echantillon Exp.2 cuit à 700°C.
- Fig.2 – Echantillon Exp.2 cuit à 800°C.
- Fig.3 – Echantillon Exp.2 cuit à 1000°C.
- Fig.4 – Echantillon Exp.11 cuit à 700°C.
- Fig.5 – Echantillon Exp.11 cuit à 800°C.
- Fig.6 – Echantillon Exp.11 cuit à 1050°C.
- Fig.7 – Echantillon Exp.8 cuit à 700°C.
- Fig.8 – Echantillon Exp.8 cuit à 800°C.
- Fig.9 – Echantillon Exp.8 cuit à 1050°C.

PLATE II

- Fig.1 – Evolution of the matrix features of Exp. 2, 8 and 11 experimental samples, according to the firing temperature. XPL, magnification x 20. Sample Exp. 2 fired at 700°C.*
- Fig.2 – Exp.2 sample fired at 800°C.*
- Fig.3 – Exp.2 sample fired at 1000°C.*
- Fig.4 – Exp.11 sample fired at 700°C.*
- Fig.5 – xp.11 sample fired at 800°C.*
- Fig.6 – Exp.11 sample fired at 1050°C.*
- Fig.7 – Exp.8 sample fired at 700°C.*
- Fig.8 – Exp.8 sample fired at 800°C.*
- Fig.9 – Exp.8 sample fired at 1050°C.*

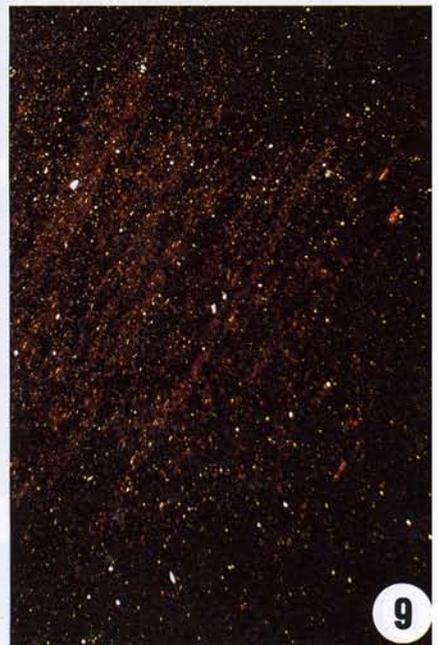
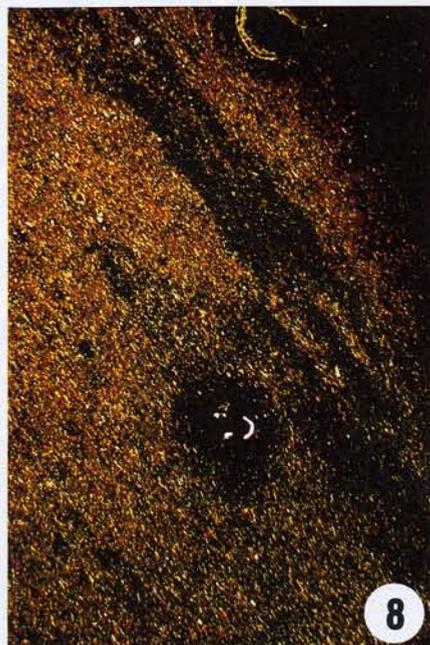
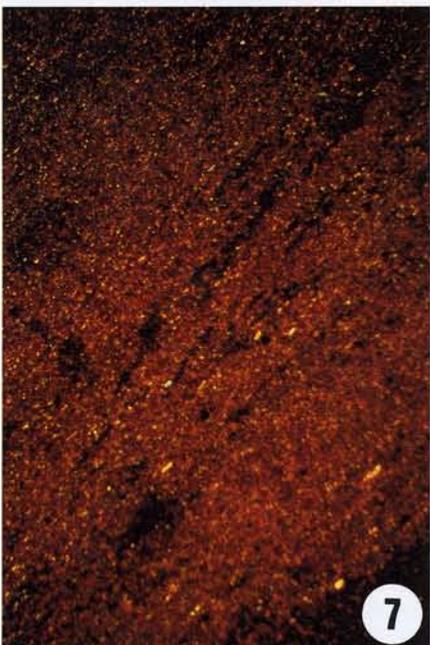
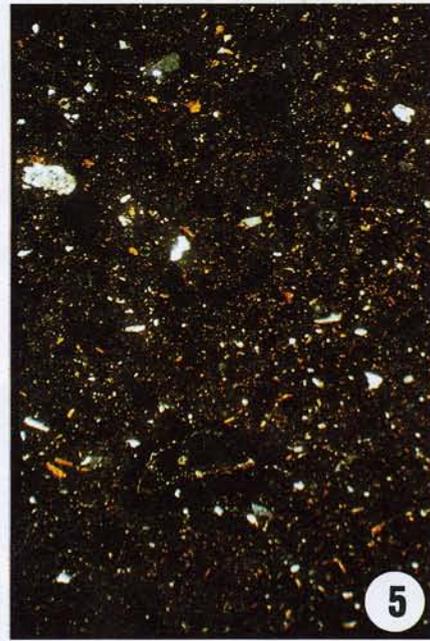
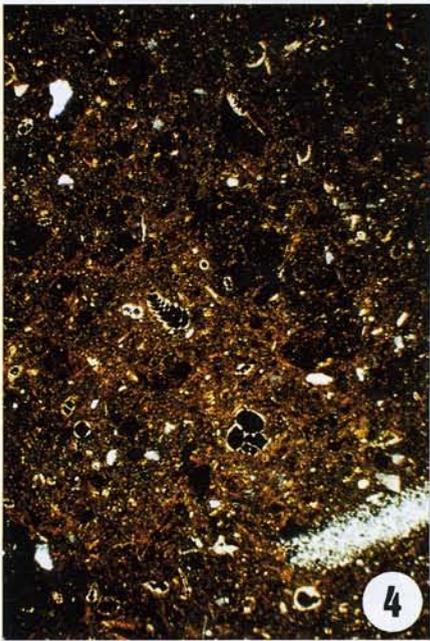
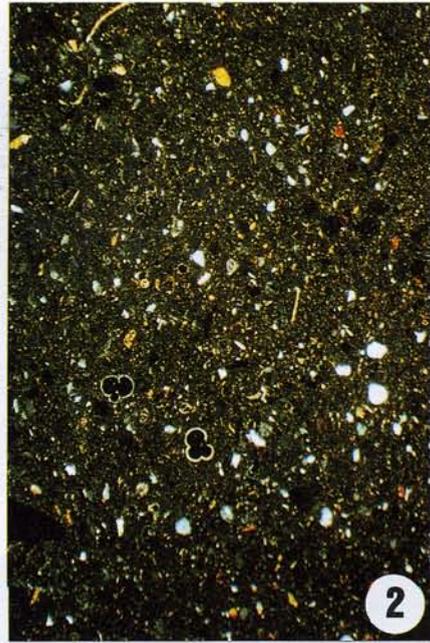
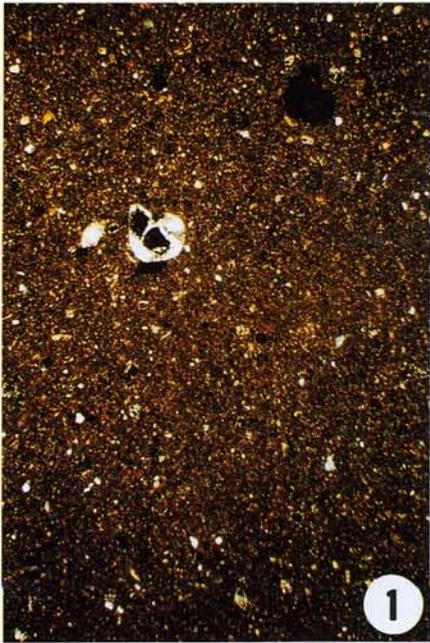


PLANCHE III

- Fig.1 – Evolution des caractères microscopiques des carbonates dans la marne d'Oman dégraissée de coquilles de gastéropodes (Exp.1B), en fonction de la température de cuisson. Echantillon cru en lumière naturelle (LN), agrandissement x 100.
- Fig.2 – Même vue que Fig.1, en lumière polarisée (LP).
- Fig.3 – Echantillon cuit à 748°C en LN, x 40.
- Fig.4 – Même vue que Fig.3, en LP.
- Fig.5 – Echantillon cuit à 855°C en LN, x 40.
- Fig.6 – Même vue que Fig.5, en LP.
- Fig.7 – Echantillon cuit à 1058°C en LN, x 40.
- Fig.8 – Même vue que Fig.7, en LP.

PLATE III

- Fig.1 – *Oman marl tempered with crushed gasteropod shells (Exp. 1B) : evolution of the microscopic features of the carbonates according to the firing temperature. Raw sample, PPL, magnification x 100.*
- Fig.2 – *Same view as Fig.1, XPL.*
- Fig.3 – *Sample fired at 748°C, PPL, x 40.*
- Fig.4 – *Same view as Fig.3, XPL.*
- Fig.5 – *Sample fired at 855°C, PPL, x 40.*
- Fig.6 – *Same view as Fig.5, XPL.*
- Fig.7 – *Sample fired at 1058°C, PPL, x 40.*
- Fig.8 – *Same view as Fig.7, XPL.*

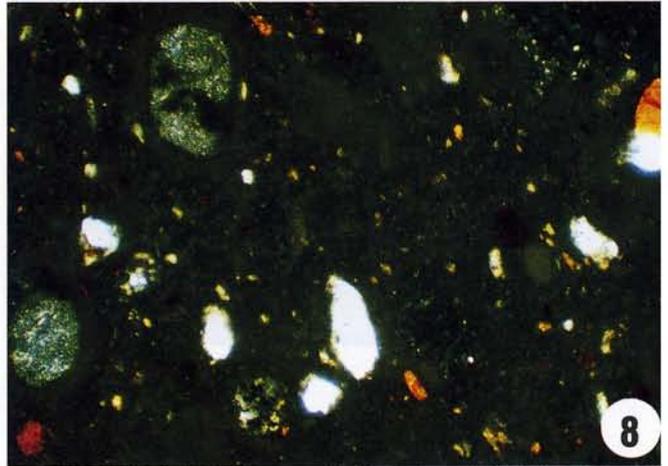
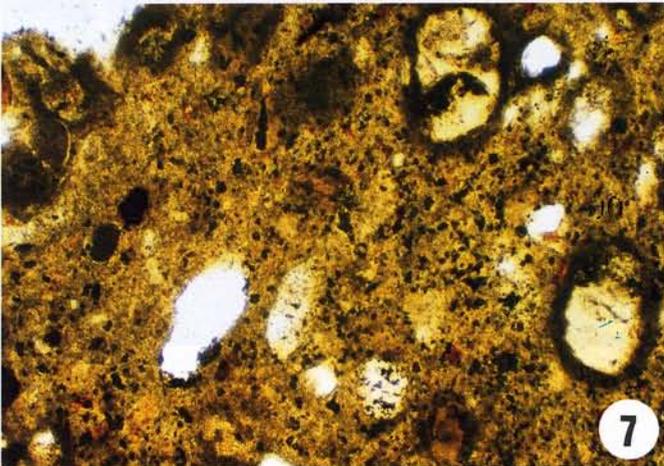
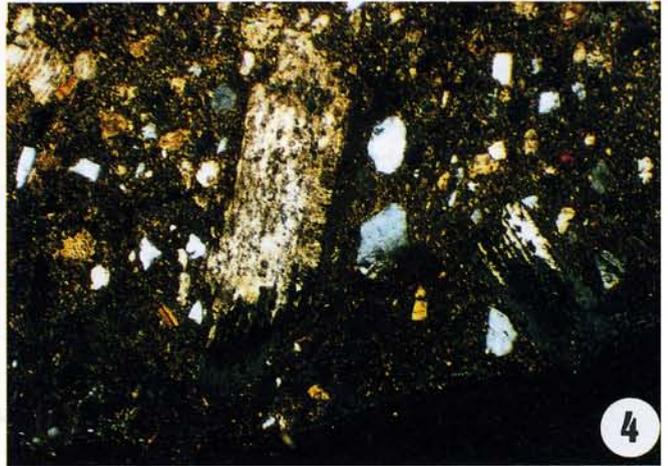
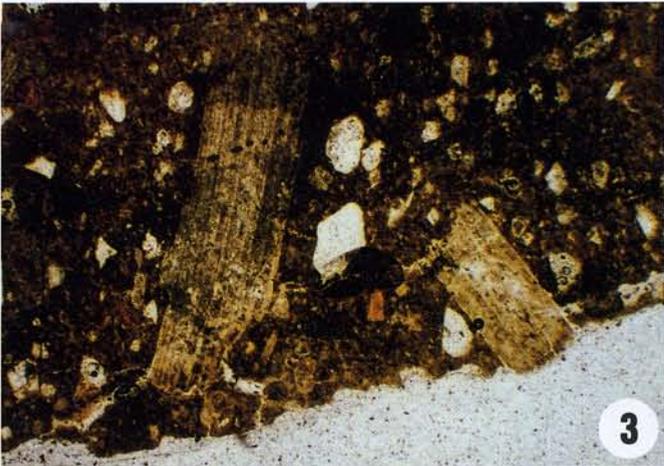
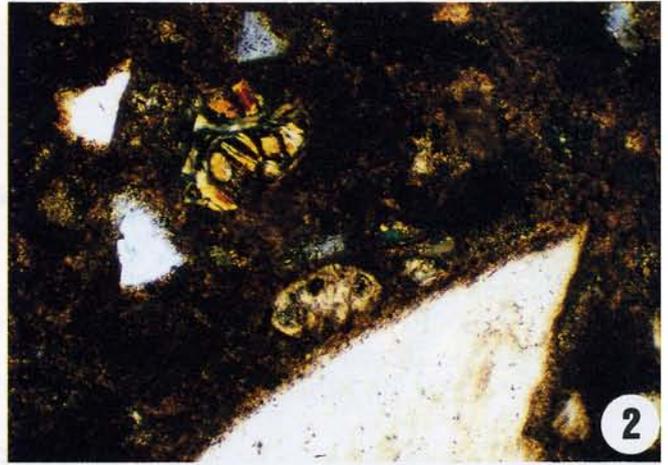
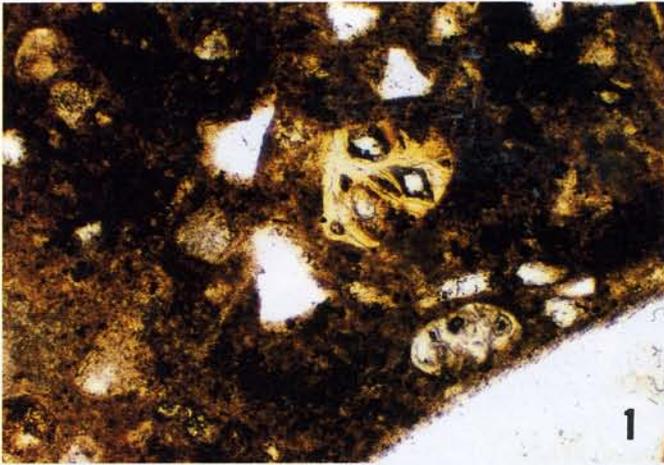


PLANCHE IV

- Fig.1 – Evolution des caractères microscopiques des tests de foraminifères dans l'échantillon Exp.3 en fonction de la température de cuisson. Agrandissement x 40. Echantillon cuit à 700°C en lumière naturelle (LN).
- Fig.2 – Même vue que Fig.1, en lumière polarisée (LP).
- Fig.3 – Echantillon cuit à 800°C en LN.
- Fig.4 – Même vue que Fig.3, en LP.
- Fig.5 – Echantillon cuit à 950°C en LN.
- Fig.6 – Même vue que Fig.5, en LP.

PLATE IV

- Fig.1 – Evolution of the microscopic features of foraminifera tests in Exp.3 sample, according to the firing temperature. Magnification x 40. Sample fired at 700°C, PPL.*
- Fig.2 – Same view as Fig.1, XPL.*
- Fig.3 – Sample fired at 800°C, PPL.*
- Fig.4 – Same view as Fig.3, XPL.*
- Fig.5 – Sample fired at 950°C, PPL.*
- Fig.6 – Same view as Fig.5, XPL.*

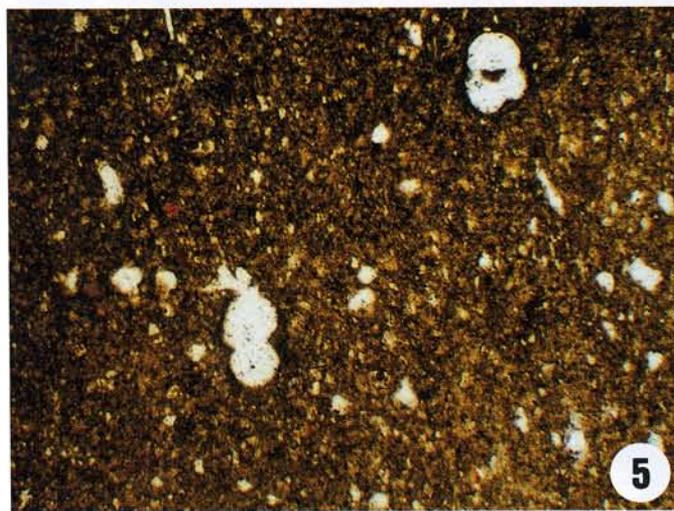
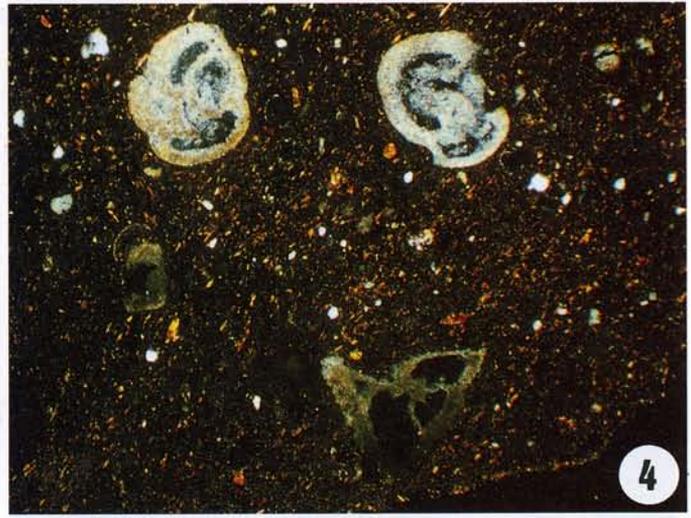
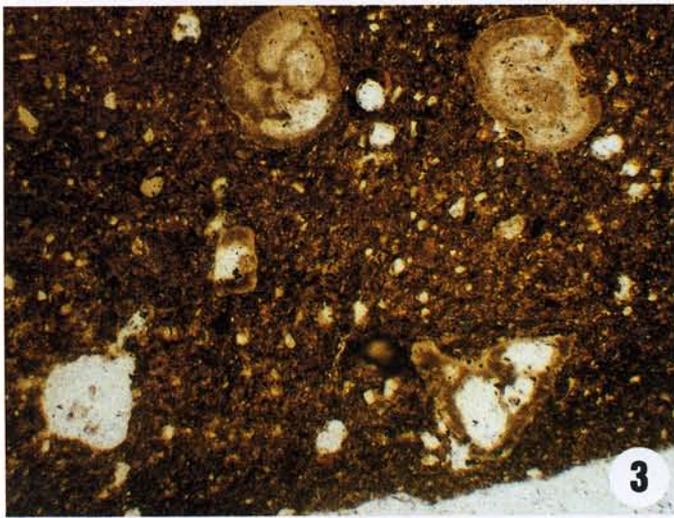
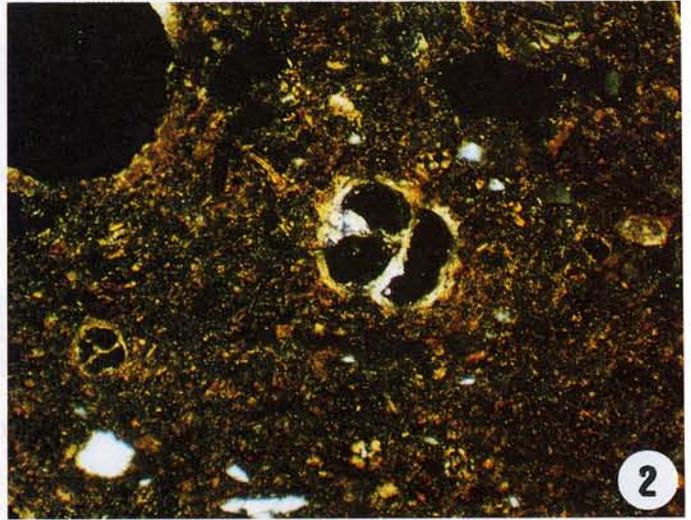
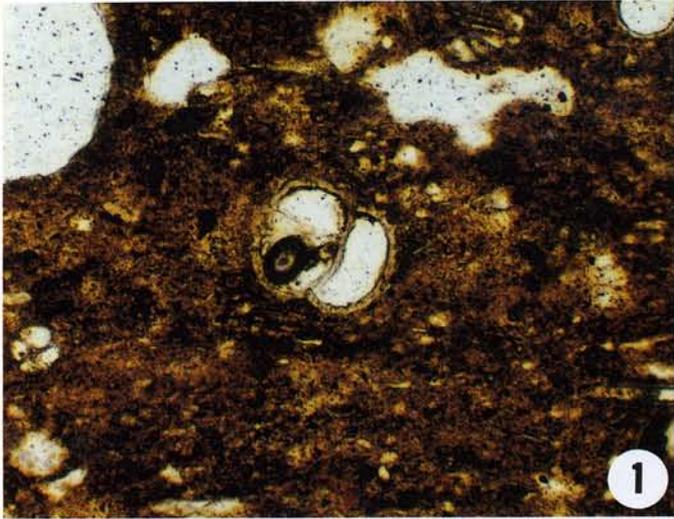


PLANCHE V

- Fig.1 – Evolution des caractères microscopiques des hornblendes vertes (Fig.1–3) et des olivines (Fig.4–8) dans la marne d'Oman (Exp.1B) en fonction de la température de cuisson. Echantillon cru en lumière polarisée (LP), agrandissement x100.
- Fig.2 – Echantillon cuit à 768°C, en lumière naturelle (LN), x 400.
- Fig.3 – Même vue que Fig.2, en LP.
- Fig.4 – Echantillon cuit à 855°C en LN, x 400.
- Fig.5 – Même vue que Fig.4, après rotation de 90°.
- Fig.6 – Même vue que Fig.4, en LP.
- Fig.7 – Echantillon cuit à 1055°C en LN, x 100.
- Fig.8 – Même vue que Fig.7, en LP.

PLATE V

- Fig.1 – Evolution of the microscopic features of green hornblendes (Fig.1–3) and olivines (Fig.4–8) in the Oman marl (Exp.1B), according to the firing temperature. Raw sample, XPL, magnification x 100.*
- Fig.2 – Fired sample at 768°C, PPL, x400.*
- Fig.3 – Same view as Fig.2, XPL.*
- Fig.4 – Fired sample at 855°C, PPL x 400.*
- Fig.5 – Same view as Fig.4, after a rotation of 90°.*
- Fig.6 – Same view as Fig.4, XPL.*
- Fig.7 – Sample fired at 1055°C, PPL, x100.*
- Fig.6 – Same view as Fig.7, XPL.*