

L'ÉVOLUTION MINÉRALOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES CÉRAMIQUES AU COURS DE LA CUISSON

Applications archéologiques Approche expérimentale en laboratoire

par Jean-Claude ECHALLIER et Sophie MERY

Chargé de recherches au C.N.R.S. et docteur en Histoire, J.-C Echallier possède une double formation en archéologie et sciences de la terre. Après avoir dirigé pendant plusieurs années des fouilles archéologiques au Sahara, il a consacré une partie de son activité scientifique à des recherches sur la géologie du Quaternaire dans le sud-est de l'Espagne. Spécialiste largement reconnu de l'étude en laboratoire des céramiques anciennes, il fut directeur adjoint de l'Institut géologique Albert de Lapparent (IGAL), où il enseigna la minéralogie et la pétrographie microscopique pendant plus de dix ans. Poursuivant une véritable tradition en la matière, c'est au sein de l'IGAL qu'il développa l'essentiel de ses recherches et de son enseignement sur les matériaux céramiques. Actuellement au Laboratoire du centre de recherches archéologiques du C.N.R.S. à Sophia Antipolis, il y conduit des recherches sur l'évolution des premières céramiques néolithiques dans le sud de la France.



Archéologue de formation et membre de l'équipe de recherche archéologique n° 30 du Centre de recherches archéologiques du C.N.R.S., S. Méry travaille depuis une dizaine d'années au Moyen-Orient, notamment dans les Emirats Arabes Unis et le sultanat d'Oman. Elle achève la rédaction d'une thèse à l'université de Paris I sur le développement de la production de céramique à l'Age du Bronze dans le nord-est de l'Arabie et ses relations avec les régions limitrophes (Mésopotamie, Iran du sud-est et vallée de l'Indus). Elle confronte pour cela les résultats de l'étude des formes et des décors à ceux de l'analyse minéralogique et chimique des pâtes. Pour la partie sciences de la Terre et ses activités, elle est accueillie depuis 1985 à l'IGAL et elle collabore régulièrement avec la Smithsonian Institution, Conservation Analytical Laboratory à Washington.

1. Introduction

Dans le cadre d'une Action thématique programmée (A.T.P.) du C.N.R.S., nous avons été conduits à étudier le comportement minéralogique et physico-chimique d'un certain nombre d'argiles au cours de la cuisson (1). Le but de cette opération était de comparer les résultats obtenus lors de cuissons expérimentales à ceux obtenus par l'analyse de céramiques archéologiques du III^e millénaire avant J.-C. provenant de l'oasis d'Al Ain dans l'émirat d'Abu Dhabi, pour tenter d'interpréter ces derniers.

Ce travail a fourni de nombreux résultats nouveaux concernant :

- La formation des silicates calciques de haute température ;
- l'évolution a posteriori des températures de cuisson ;
- les problèmes pouvant être engendrés par des phénomènes de convergence au niveau de la composition chimique.

Nous présentons ici un bref résumé des principaux résultats, en insistant sur le fait que si certains d'entre eux pouvaient être subodorés par des spécialistes des sciences de la terre, l'expérimentation a permis de les valider. Validation qui risque de remettre en cause bien des idées reçues dans le milieu archéologique.

1. J.-C. Echallier et S. Méry, « Approche minéralogique et physico-chimique des céramiques : le rôle de l'expérimentation en laboratoire. Application à la péninsule d'Oman à l'Age du Bronze », rapport A.T.P., 2988, 91 p., 32 fig. (inédit).

2. Evolution des carbonates au cours de la cuisson

L'évaluation des températures de cuisson des céramiques antiques est l'un des nombreux problèmes ardues qui se posent aux archéologues. Diverses méthodes ont donc été utilisées pour tenter de restituer ces températures, en particulier l'étude des formations minérales liées à la présence de carbonate de calcium dans certaines terres ayant servi aux potiers antiques. Deux types de transformations ont jusqu'à maintenant été surtout pris en compte pour ces évaluations : la cristallisation de silicates calciques de haute température et le seuil de décarbonatation de la calcite.

L'expérimentation a montré que le mode d'évolution des carbonates (calcite, aragonite, dolomite) dans les céramiques au cours de l'élévation de température est étroitement dépendant de leur granulométrie. Si la fraction cryptocristalline, intimement liée à la phase argileuse dans les marnes, intervient directement dans la néoformation de silicates calciques de synthèse, les fractions micro et macrocristallines faisant partie du dégraissant (éléments non plastiques naturellement présents ou introduits volontairement dans l'argile utilisée) n'y jouent au contraire qu'un rôle extrêmement limité. Les carbonates de la fraction dégraissante se transforment simplement en chaux par décarbonatation si la température est assez élevée, puis en portlandite par hydratation au cours du refroidissement, mais en aucun cas ils ne se dissolvent dans la pâte au cours de la chauffe, même à des températures très importantes (1200° C dans nos expérimentations).

Ils sont par contre très fragilisés par la décarbonatation et risquent de disparaître mécaniquement lors de la confection de lames minces, ce qui pourrait faire croire à leur dissolution au cours de la cuisson.

A l'issue du processus de fabrication de la poterie à partir d'une terre contenant de la calcite sous une forme ou une autre, on peut donc trouver dans la pâte, selon les cas : des silicates complexes néoformés à partir de calcite cryptocristalline, de la calcite macro-cristalline non altérée, ou de la portlandite, résidu de la décarbonatation des grains de calcite, ou même deux ou trois de ces éléments réunis dans une seule poterie.

La nature des silicates calciques néoformés à partir de la fraction carbonatée cryptocristalline dépend non seulement de la température de cuisson, comme cela a été trop souvent écrit, mais surtout de la composition minéralogique et chimique de la terre d'origine. Ils ne peuvent donc être utilisés sans précautions comme thermomètres dans l'estimation des températures de cuisson des céramiques anciennes. Une telle utilisation nécessiterait au préalable une bonne connaissance de la composition chimique originelle des terres utilisées, condition qui n'est pratiquement jamais réalisée dans le contexte archéologique du fait des transformations chimiques intervenant au cours de l'enfouissement.

Selon la composition chimique de départ, vont donc apparaître des néoformations cristallines qui correspondent à des minéraux bien connus dans les roches éruptives, à ceci près que la pression de formation est ici la pression atmosphérique, dont les variations sont négligeables dans la majorité des cas. Dans ces conditions de formation, chacun des minéraux va atteindre sa cristallinité maximale à une température qui lui est propre (fig. 1). Si cette température n'est pas atteinte, il présentera une cristallinité inférieure à la normale (fig. 2).

On comprend donc que des chercheurs aient tenté d'utiliser ce degré de cristallinité comme thermomètre. Malheureusement, un dépassement de la température optimale fait décroître le degré de cristallinité. Si les silicates calciques néoformés dans ces conditions apparaissent stables au refroidissement, leur degré de cristallinité finale dans la céramique est donc en fait fonction du rapport entre leur température optimale de cristallisation et la température maximale atteinte lors de la cuisson et non pas seulement de cette température maximale.

Dans ce domaine, les paliers de température jouent le même rôle qu'une élévation de température et peuvent, comme cette dernière, entraîner une diminution de cristallinité des silicates néoformés, si la résultante correspond à un dépassement de température (fig. 2). On voit, par cet exemple, combien il est, là encore, délicat (pour ne pas dire impossible) d'estimer la température de cuisson par le degré de cristallinité d'un silicate de synthèse, puisqu'une faible cristallinité peut justement correspondre fortuitement à une température élevée.

La dissociation de la calcite (CaCO_3) en chaux (CaO) et gaz carbonique (CO_2) se fait théoriquement à 894,4° C à la pression ordinaire. Dans la mesure où la décarbonatation est perceptible a posteriori, aussi bien en lame mince que par diffraction des rayons X, ce phénomène a très souvent été utilisé comme indicateur de température.

Nos récentes expériences nous ont montré qu'en fait un certain nombre de correctifs doivent être apportés à la température absolue prise en compte. En effet, la granulométrie joue un rôle important. La calcite crypto-cristalline se dissocie à plus basse température que la calcite macro-cristalline. Dans le cas fréquent où les deux formes sont présentes dans le tesson étudié, la température repère sera une valeur intermédiaire entre les températures propres à ces deux formes. Or nous ne disposons pas de moyens fiables pour estimer cette valeur intermédiaire.

Par ailleurs, d'autres phénomènes influent aussi sur cette température :

- la teneur en CO_2 (ou CO) de l'atmosphère de cuisson : plus elle est élevée, plus la décarbonatation sera retardée ;
- la nature minéralogique du carbonate de départ : calcite, aragonite ou dolomite ;
- la vitesse de chauffe : plus elle est grande, plus le seuil de décarbonatation est élevé ;
- les phénomènes de « chrono-thermie », qui tendent à abaisser le seuil en cas de chauffages successifs, etc.

On voit combien l'utilisation du seul critère de décarbonatation peut conduire à des estimations erronées dans la mesure où nous ne savons rien ou presque de la « vie » de la poterie ancienne.

Un autre problème se pose à l'analyste à propos des carbonates : dans les céramiques archéologiques on ne trouve que de la calcite et pratiquement jamais de portlandite, même dans le cas de décarbonatation évidente. Cela signifie qu'il y a eu recarbonatation après la cuisson du vase. La portlandite formée aux dépens des grains de chaux, postérieurement à la cuisson, paraît assez stable en milieu aérien puisque nous n'avons observé aucune recarbonatation sur une période d'essai de près de deux ans.

Les recarbonatations observées dans les céramiques archéologiques se sont donc très certainement produites au cours de l'enfouissement, mais là nous manquons encore de données expérimentales pour estimer la vitesse et les conditions de transformation. Dans tous les cas, la recarbonatation implique une modification chimique et cristalline du minéral de départ (restructuration) et nous ne savons pas encore dans quelle mesure cette évolution tardive influe sur nos estimations de température.

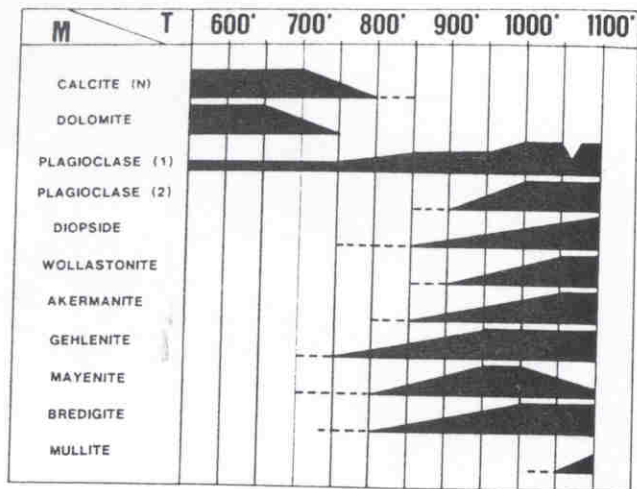


Fig. 1

3. Recherche d'autres thermomètres minéraux

Les expériences réalisées dans le cadre de la présente étude montrent que d'autres minéraux que la calcite subissent des transformations au cours de la cuisson. C'est le cas, par exemple, des hornblendes vertes (2) et des olivines. Les hornblendes rougissent ou brunissent et leur biréfringence augmente ; elles prennent ainsi un aspect proche de celui des hornblendes basaltiques. Les olivines sont peu à peu envahies par des oxydes de fer pléochroïques qui se développent à partir des clivages (normalement invisibles) du périclote. Ces oxydes de fer ont un pléochroïsme et un mode de développement qui les différencie des altérations en iddingsite, classique dans les olivines.

Ces transformations paraissent liées assez étroitement à la température et pourraient donc être utilisées comme thermomètre. D'après les premiers résultats obtenus, 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 un simple examen microscopique. Toutefois les études dans ce domaine sont encore peu avancées.

La phase argileuse (ou argilo-carbonatée) présente elle-même une évolution dont les différents stades, observables microscopiquement, sont eux aussi en relation directe avec la température. L'interprétation est cependant plus délicate que dans le cas des amphiboles car cette évolution est peut-être aussi dépendante de la composition chimique de départ, ce qui nous ramènerait au problème de la calcite.

4. Les problèmes de cohésion des pâtes calcaires

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 globale de la terre en CaCO_3 . Il est apparu qu'il était surtout proportionnel au rapport entre le volume initial des grains calcaires et celui de la phase argileuse enrobante. D'autre part, il dépend étroitement de la température de cuisson.

Ainsi, des températures très 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. L'intervalle thermique à « haut risque » semble être compris entre 800 et 950°C en atmosphère oxydante. Le volume initial apparent des grains calcaires n'est d'ailleurs pas seul à prendre en compte.

Par exemple, de gros foraminifères inclus dans une marne sont sans danger pour la résistance de la céramique, même si les parois du vase sont minces. En effet, dans ce cas, le volume du vide interne permet d'absorber la poussée relative au gonflement de la portlandite formée par la calcite du test.

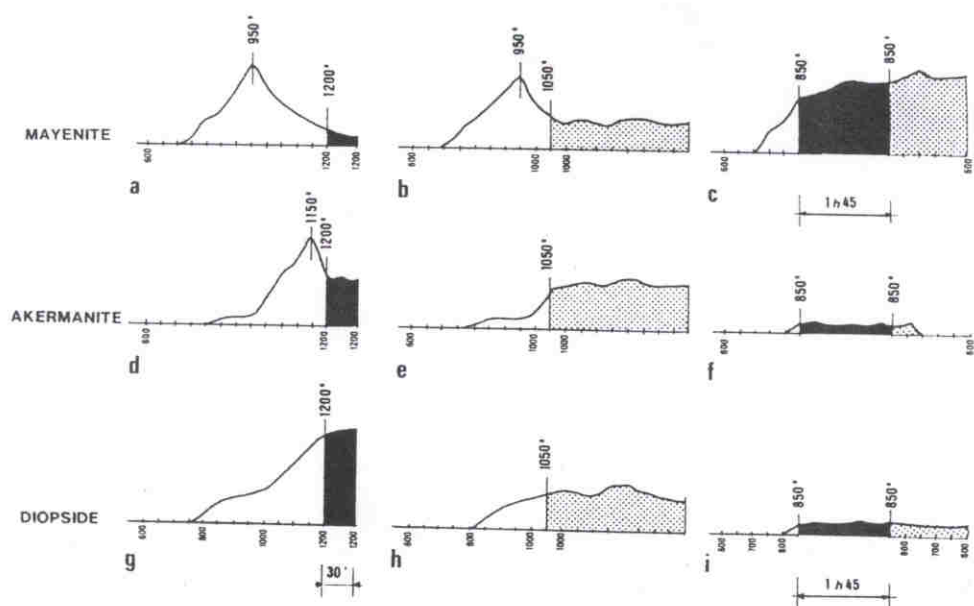


Fig. 2

(2) Les modifications de la hornblende verte ont déjà été signalées : L. Courtois « Description physico-chimique de la céramique ancienne : la céramique de Chypre au Bronze récent » thèse, université de Clermont, 1971.

CERAMIQUES ARCHEOLOGIQUES	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	MnO	P2O5	total
lesson 439	49.40	10.89	3.81	10.66	21.27	1.02	2.17	0.57	0.10	0.13	100.02
lesson 531	49.82	11.75	4.36	11.23	18.74	1.35	1.90	0.58	0.11	0.13	99.97
lesson 537	50.52	12.39	5.50	9.60	18.56	0.89	1.77	0.49	0.09	0.10	99.91
lesson 501	53.73	12.68	5.42	6.53	17.53	0.91	2.32	0.68	0.10	0.11	100.01
moyenne (M)	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	-
ECHANTILLONS EXPERIMENTAUX											
N°1, marne d'Oman	48.12	6.95	3.25	16.58	22.79	0.62	1.07	0.34	0.10	0.16	99.98
écart/M (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	-
N°2, marne de Calabre	54.22	13.42	5.04	3.93	17.77	0.53	2.56	0.76	1.47	0.24	99.94
écart/M	3.36	1.49	0.27	5.57	1.25	0.51	0.52	0.18	1.37	0.12	-
N°3, marne d'Egine	50.47	12.04	6.08	7.42	19.86	0.92	2.36	0.67	0.06	0.11	99.99
écart/M	0.39	0.11	1.31	2.08	0.84	0.12	0.32	0.09	0.03	0.01	-
N°4, marne de Sicile	29.44	13.59	3.55	2.49	48.36	0.10	1.54	0.55	0.03	0.28	99.93
écart/M	21.42	1.66	1.22	7.01	29.34	0.94	0.5	0.03	0.07	0.16	-
N°5, marne bleue de Paris	39.54	14.10	4.71	3.53	34.59	0.08	2.63	0.55	0.08	0.16	99.97
écart/M	11.32	2.17	0.06	5.97	15.57	0.96	0.59	0.03	0.02	0.04	-
N°6, argile marneuse verte de Paris	62.89	16.01	6.22	3.41	6.15	0.07	4.13	0.88	0.07	0.12	99.95
écart/M	12.03	4.08	1.45	6.09	12.87	0.97	2.09	0.3	0.03	0.0	-
N°7, argile grise de Gentilly	55.71	31.71	8.26	0.83	0.53	0.03	0.82	1.99	0.02	0.07	99.97
écart/M	4.85	19.78	3.49	8.67	18.49	1.04	1.22	0.41	0.08	0.05	-
N°8, argile marneuse de mer du Nord	49.26	22.48	9.21	4.93	4.29	2.02	6.35	1.01	0.23	0.17	99.95
écart/M	1.6	10.55	4.44	4.57	14.73	0.98	4.31	0.43	0.13	0.05	-
N°11, marne (origine exacte inconnue)	53.15	14.21	6.17	2.28	16.55	0.55	2.11	0.31	3.66	0.99	99.98
écart/M	2.29	2.28	1.40	7.22	2.47	0.49	0.07	0.27	3.56	0.87	-

Fig. 3

5. Les problèmes de coloration

Les phénomènes de coloration des pâtes céramiques après la cuisson apparaissent plus complexes que ne le laisseraient croire les données publiées jusqu'à présent dans la littérature archéologique. En effet, ces colorations sont généralement considérées comme dépendantes de la teneur en calcium ou bien des teneurs en calcium et fer. Or, les expérimentations ont montré qu'elles dépendent en grande partie du rapport ternaire aluminium/calcium/fer. Par exemple, dans l'étude que nous avons conduite à partir de neuf argiles différentes (fig. 3), nous avons pu constater que la prise en compte de deux éléments seulement ne permettait pas de faire des prévisions quant à la couleur finale après cuisson. Un échantillon comme le n°7 par exemple, cuit aussi clair que le n°5, bien qu'il contienne plus de fer et beaucoup moins de calcium. Il est simplement plus riche en alumine. Le n°6 cuit nettement plus rouge que le 7, alors qu'il contient plus de calcium et moins de fer, parce que ce dernier est plus riche en alumine par rapport au fer. Les colorations peuvent également être dépendantes de la concentration en éléments généralement mineurs comme le manganèse. L'échantillon n°2 cuit clair alors que le 11 cuit brun rouge, bien que leurs teneurs en éléments soient à peu près identiques parce que le second est plus riche en manganèse.

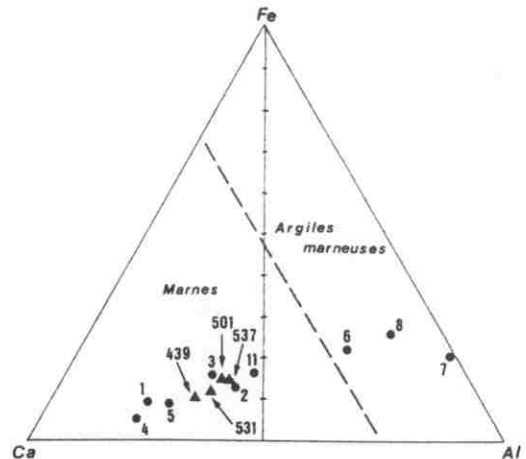
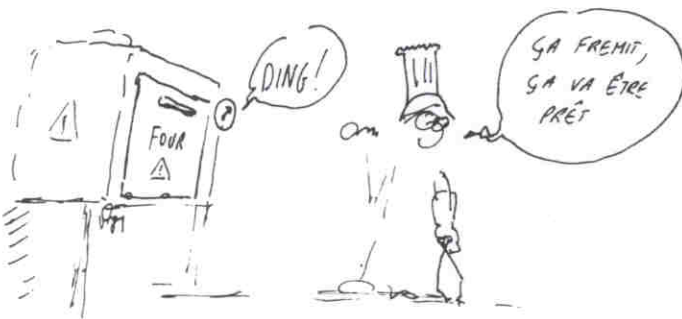


Fig. 4

Enfin, on sait que la température et l'atmosphère de cuisson jouent un rôle important dans ces colorations. Une même terre pourra sortir rouge ou noire du four du potier selon qu'elle aura été cuite dans un milieu riche en oxygène ou en oxyde de carbone. Les estimations de la composition chimique à partir de la seule coloration des tessons apparaissent donc pour le moins hasardeuses.

6. Les phénomènes de convergence chimique

Les neuf argiles utilisées pour l'expérimentation avaient été choisies au hasard dans le seul but d'obtenir une gamme de comparaison assez étendue sur le plan chimique, les résultats devant être comparés (sur le plan des colorations et néoformations cristallines en particulier) à quatre tessons archéologiques provenant d'Oman. Certaines des argiles expérimentales venaient du Bassin parisien, d'autres de mer du Nord, de Sicile ou de Calabre et une (n°3) de l'île d'Egine en mer Egée. Des comparaisons effectuées avec les échantillons d'Oman ont fait apparaître fortuitement une extraordinaire convergence chimique entre l'échantillon n°3 et les céramiques d'Oman (fig. 3).



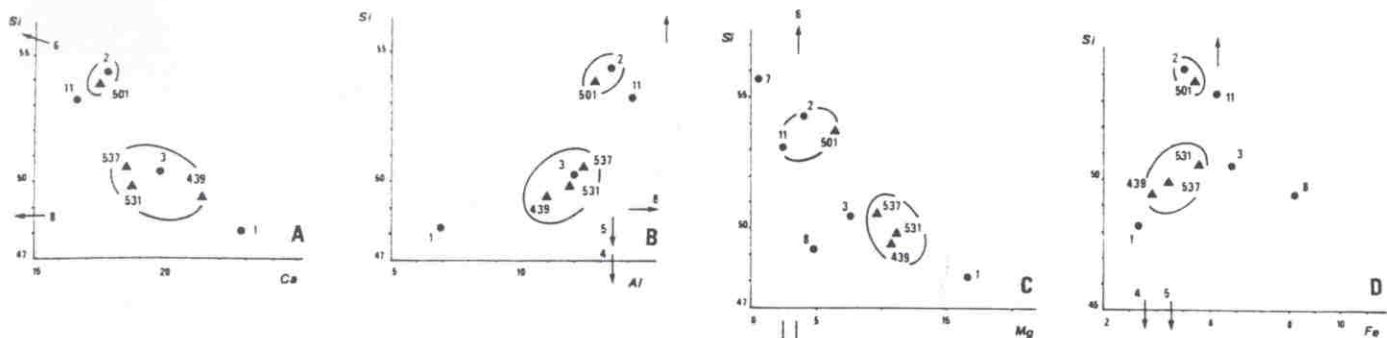


Fig. 5

Des comparaisons plus poussées, dont nous ne donnons ici que quelques exemples, ont montré que tant au niveau des éléments chimiques majeurs et mineurs comparés deux à deux (fig. 5) qu'à celui des diagrammes ternaires (fig. 6), l'échantillon n° 3 était celui qui présentait le plus d'affinités avec les céramiques omanies, la similitude étant même supérieure à celle de l'un des échantillons d'Oman. Dans le cadre d'une habituelle recherche de provenance de céramiques archéologiques de tels résultats auraient inévitablement conduit n'importe quel laboratoire à conclure à une identité d'origine. Or nous savons, par les conditions de notre expérimentation et par toutes les données géologiques et historiques, qu'une telle attribution aurait constitué une erreur monumentale, car il n'y a aucun rapport autre que fortuit entre les poteries du nord de l'Oman au troisième millénaire avant J.-C. et la mer Egée.

Les études de provenance prennent actuellement une grande importance dans les recherches archéologiques. Elles sont essentiellement conduites sur la base d'analyses chimiques comparées de terres de référence et de tessons de poteries anciennes. Ce qui correspond exactement à ce qui a été fait dans le cadre de cette étude. Aussi nous paraît-il important d'attirer l'attention sur la possibilité de tels phénomènes de convergence chimique en dehors de toute identité de source géologique.

La conclusion que nous pensons pouvoir tirer de cette expérience est que les éléments chimiques majeurs et mineurs sont trop peu discriminants pour pouvoir être utilisés seuls dans une recherche de provenance. Une telle erreur aurait sans doute pu être évitée en conjuguant l'étude microscopique et l'analyse des éléments en trace avec la simple analyse des majeurs et mineurs. Dans le cadre de notre expérimentation, l'étude microscopique montrait d'ailleurs sans aucune ambiguïté qu'il n'existait aucune cohérence pétrographique entre les deux groupes d'échantillons.

Conclusion

On commence seulement de nos jours à prendre conscience des extraordinaires qualités et possibilités du matériau céramique dans le domaine industriel. Dans l'Antiquité, la céramique a, conjointement avec le travail des métaux, représenté la première avancée de type industriel et nous découvrons maintenant à quel point les plus modestes vases anciens étaient déjà complexes sur le plan physico-chimique. L'apparente simplicité du matériau a trompé les analystes, qui ont cru pouvoir donner des interprétations simples des résultats qu'ils obtenaient. Plus les analyses se développent, plus les faits se refusent à corroborer ces premières interprétations et plus nous découvrons la variété des phénomènes à prendre en compte. Nous ne pouvons, archéologues et spécialistes des céramiques, que nous en réjouir car cette situation est celle de toute branche des sciences qui se développe.

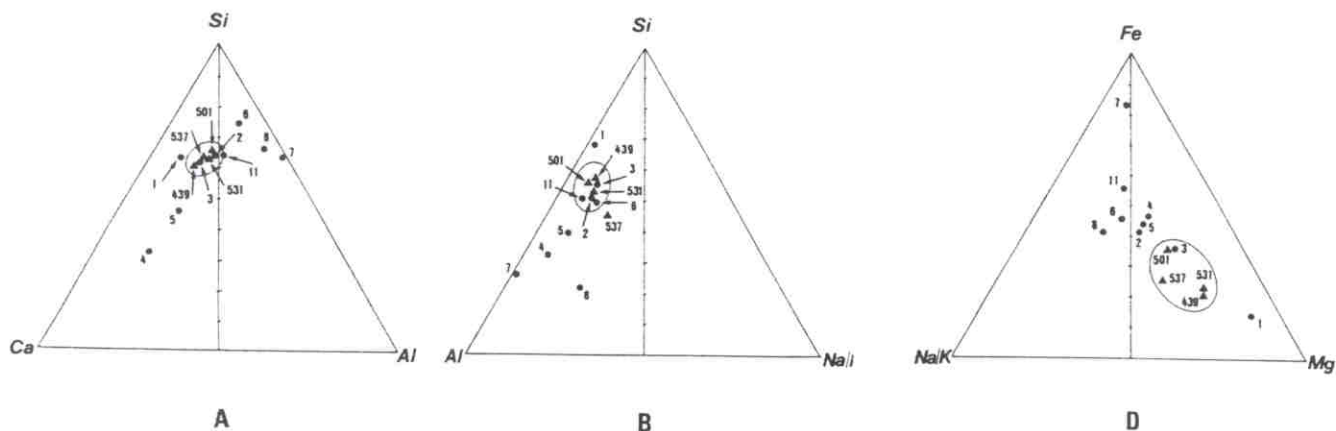


Fig. 6

La réalisation de ce programme a fait appel aux méthodes de la chimie, de la géochimie, de la minéralogie et de la pétrographie. A travers l'observation de processus en cours (cuisson de terre naturelle). Notre objectif était de donner un cadre méthodologique à l'interprétation des données obtenues à partir de l'analyse minéralogique et chimique d'objets de fouille (céramiques de l'Age du Bronze dans le nord-est de l'Arabie).

La composition minéralogique et chimique des échantillons de terres naturelles une fois connus, des éprouvettes normalisées, préalablement séchées en étuve, ont été cuites au four électrique. Les altérations observées macroscopiquement sur ces éprouvettes après refroidissement, ont été mise en relation avec leur température de cuisson, leur teneur en calcium et la granulométrie des carbonates. L'étude des colorations des terres cuites a été faite en fonction de la composition chimique des matériaux de départ. Les températures de décarbonatation ont été mises en évidence par analyse thermique différentielle dans diverses conditions d'expérimentation. L'utilisation du microscope polarisant a permis une observation directe des effets de la cuisson sur les fonds de pâte et certaines catégories de dégraissant (modification des caractères optiques des carbonates et des hornblendes vertes par exemple). Les transformations minéralogiques dans le cycle du calcium ont été mises en évidence par diffraction de rayons X à froid. La diffraction de rayons X en continu à haute température a permis, quant à elle, de suivre ces transformations au cours de la cuisson et lors du refroidissement.

Les cuissons expérimentales ont été réalisées à l'IGAL, au laboratoire des Musées de France et à la Société française de céramiques (SFC). Les analyses chimiques (par colorimétrie pour Si, Fe et Ti, par spectrométrie plasma pour Al et P, par absorption atomique d'émission ou de flamme pour Ca, Mg, Na, K et Mn) ont été réalisées à l'ORSTOM ; la pétrographie en lames minces, les analyses thermiques différentielles et la diffraction de rayons X à froid à l'IGAL. Trois diffractogrammes en continu à haute température ont été réalisés à la SFC.



Fig.1 – Evolution apparente des minéraux après cuisson et refroidissement des éprouvettes

Ce schéma, réalisé à partir des diagrammes de diffraction de rayons X, résume les principales destabilisations et apparitions de phases cristallines observées après cuisson et refroidissement, dans des terres de compositions variées (voir fig.3). La décarbonatation s'amorce dès 700°C, mais n'affecte à cette température que la phase crypto-cristalline. Certains silicates calciques néoformés comme la gehlénite et la mayénite cristallisent à relativement basse température, alors que toute la calcite n'est pas décarbonatée. La cristallisation de la Wollastonite et de la mullite ne commence qu'à haute ou très haute température. Quant aux pics de mayénite, ils décroissent lorsque la température dépasse les 950-1000°C.

Fig.2 – Effets de dépassements de température, sous-cuissons et paliers de cuisson sur la cristallisation des silicates calciques de néoformation.

La diffraction à chaud en continu met en évidence l'ordre d'apparition, les optimum de cristallisation et les plages de stabilité de la mayénite, de l'akermanite et du diopside dans la marne d'Oman au cours de trois cuissons. On constate l'effondrement des pics de mayénite et d'akermanite après dépassement de leur température optimum de cristallisation (a, d). On n'observe pas de variation de la composition minéralogique au cours du refroidissement, les minéraux se stabilisant généralement à l'intensité atteinte lors de la cuisson (b, e, h). Les paliers de cuisson ont des effets différents sur la cristallinité des silicates néoformés, selon que l'on a ou non dépassé leur optimum de cristallisation ; dans le cas du diopside lors de la cuisson à 1200°C (g), et de la mayénite lors de la cuisson à 850°C (c), le palier a les mêmes effets qu'une montée en température.

Fig.3 – Composition chimique des tessons et des échantillons expérimentaux

Les céramiques archéologiques (439, 501, 531 et 537) sont plus lumineuses et moins riches en magnésium que la marne prélevée à proximité du site où elles ont été découvertes (n°1, marne d'Oman). La simple observation des écarts à la moyenne des quatre tessons (M) montre en revanche leur parenté avec une terre prélevée en Grèce (n°3, marne d'Egine).

Fig.4 – Diagramme ternaire aluminium/calcium/fer

Ce rapport permet dans la plupart des cas l'interprétation des colorations prises par les terres cuites. Plus les terres sont riches en calcium et pauvres en aluminium et en fer, plus elles cuisent clair. On notera cependant que le n°11 cuit brun-rouge alors que le n°2 cuit clair ; or leur teneur en aluminium/calcium/fer est pratiquement la même. Ceci s'explique par la forte teneur en manganèse de l'échantillon n°11.

Fig.5 – Diagrammes binaires

A : silice/calcium – B : silice/aluminium – C : silice/magnésium – D : silice/fer. L'étude des rapports binaires d'éléments confirme la parenté chimique entre les céramiques archéologiques et la marne d'Egine (n°3). Le tesson 501, un peu isolé du groupe formé par les autres tessons, s'oppose à la marne d'Oman (n°1).

Fig.6 – Diagrammes ternaires

A : silice/calcium/aluminium – B : silice/aluminium/sodium-potassium – C : silice/aluminium/fer – D : fer/sodium-potassium/magnésium. La parenté entre les tessons archéologiques et la marne d'Egine, bien que réelle sur le plan chimique, est fortuite et sans signification aucune sur le plan archéologique. Cet exemple montre le danger qu'il y aurait à se contenter de l'analyse des éléments majeurs et mineurs lors d'une recherche de provenance des céramiques archéologiques.