



**HAL**  
open science

## La "lèpre" des carreaux de céramique glaçurée de la cathédrale "El Seo" de Saragosse (Espagne, XVIe siècle)

Ayed Ben Amara, Max Schvoerer, Maïa Cuin

### ► To cite this version:

Ayed Ben Amara, Max Schvoerer, Maïa Cuin. La "lèpre" des carreaux de céramique glaçurée de la cathédrale "El Seo" de Saragosse (Espagne, XVIe siècle). CUEBC. Décor de lustre métallique et céramique glaçurée, 7, Edipuglia, pp.133-144, 2005, Scienze e Materiali del patrimonio culturale. hal-01970180

**HAL Id: hal-01970180**

**<https://hal.science/hal-01970180>**

Submitted on 15 Jan 2019

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

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

---

# La “lèpre” des carreaux de céramique glaçurée de la cathédrale “El Seo” de Saragosse (Espagne, XVI<sup>e</sup> siècle)

Ayed BEN AMARA, Max SCHVOERER, Maïa CUIN

Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie (CRPAA), Université de Bordeaux 3 / CNRS (UMR 5060 - IRAMAT) 33607 – Pessac Cedex, France.

## Abstract

One can quite often notice, on glazed ceramics panels that cover the internal or external walls of a building, that certain tiles have lost their glaze or a part of it. What is the origin of this degradation and why does it affect some tiles rather than others? Such is the main question we tried to answer studying and comparing the physical characteristics of two tiles. One is a priori not affected by this type of degradation and another one, on the contrary, has almost entirely lost its glaze. The study was undertaken on 16<sup>th</sup> century tiles, coming from the “El Seo” Cathedral in Saragossa (Aragon, Spain). We also propose to determine some data concerning the manufacture technique of these tiles.

The study shows that the physical characteristics of the two tiles (glaze, interface and body) are, considering the experimental uncertainties, very similar. It has revealed – as suspected – that the detachment of the glaze is the consequence of mechanical constraints caused by the formation of sodium chloride crystals, which are very abundant in the body of the degraded tile but absent in the other one. These crystals were absent at the initial state of the degraded tile and seem to have been introduced later, probably by infiltrations of sodium-chloride-charged water. These infiltrations start from the ground through a mortar made up of gypsum and quartz. From the data of the physicochemical analysis of the not-degraded tile, clues on the manufacturing technique of this production were given. The tiles were made in calcareous clay, decorated by stamping according to the “cuenca o arista” technique. Then, they were fired once (between 400 and 600°C). After the application of different glazing mixtures, depending on the desired colour of the decoration, the tiles underwent a second firing at 900-950 °C.

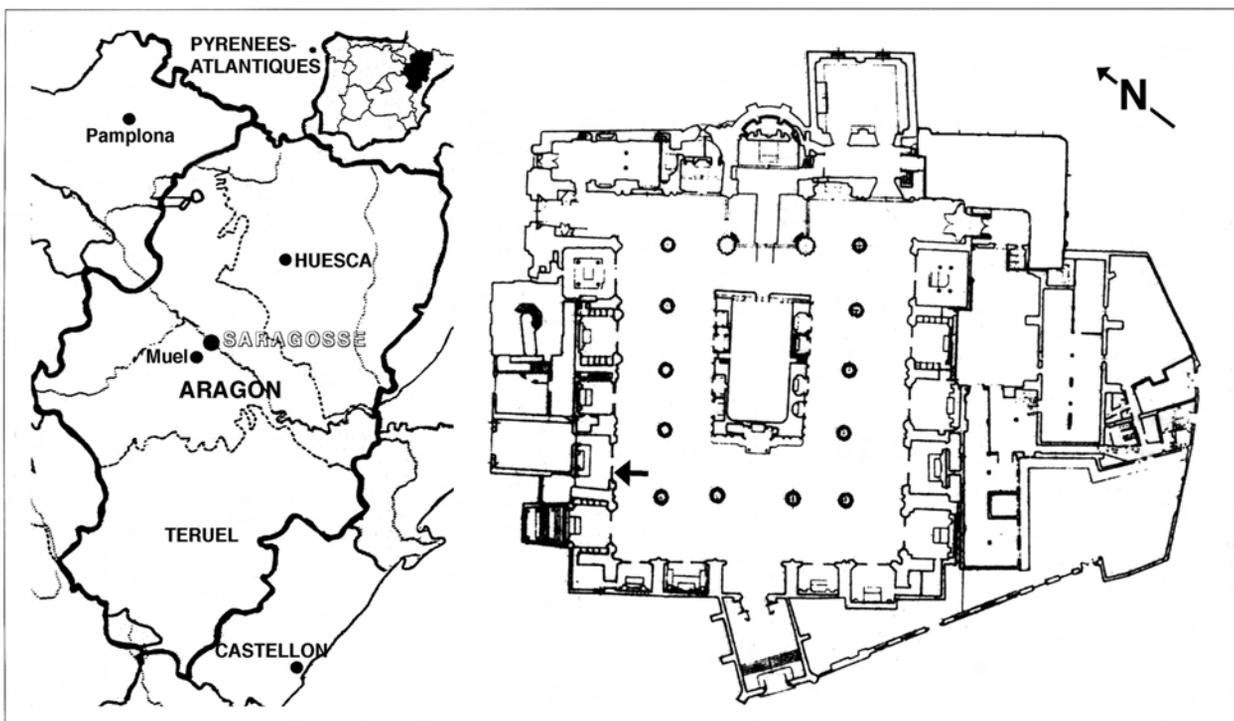
**Key-words:** glazed ceramic; architecture; degradation; Saragosse (E).

## Problématique - Objectif

Les revêtements en céramique glaçurée des édifices présentent différents types d'altération dus à la nature du matériau et aux “agressions” du milieu extérieur. Ainsi, on assiste parfois à l'altération physico-chimique de la glaçure, à la formation de concrétions en surface, masquant la glaçure ou au détachement de pans entiers de carreaux. Cependant, l'un des problèmes fréquents est le détachement des glaçures de leur substrat céramique. Avec le départ de la glaçure, la céramique architecturale ne joue plus son rôle fonctionnel et ornemental. Une meilleure connaissance des causes et des mécanismes d'altération en relation avec les caractéristiques physico-chimiques des matériaux est indispensable pour optimiser les interventions des restaurateurs.

Notre étude du détachement de la glaçure de son substrat céramique a été réalisée grâce à l'ana-

lyse comparative de deux carreaux de parement en céramique glaçurée de la cathédrale “El Seo” de Saragosse. Ces carreaux, qui ont subi dans un même édifice, des dégradations différentes, sont pourtant a priori identiques - même dimensions, même décor, mêmes couleurs et sans doute même datation et même provenance. L'un, qualifié de “sain» nous servira de référence pour l'étude de l'autre, qui présente un état d'altération très avancé. En effet, ce dernier est atteint par ce que l'on appelle la “lèpre de l'émail” (Coignard 1990), c'est-à-dire qu'il a presque perdu la totalité de sa glaçure dont il ne reste que quelques fragments. En étudiant chacun des échantillons, nous chercherons à comprendre cette dégradation. Nous nous interrogerons aussi sur les raisons du fait que l'altération n'affecte que l'un des carreaux alors que les deux échantillons nous apparaissent identiques et surtout, ont été conservés dans le même lieu. Cette étude consacrée à l'altération devrait apporter des



1. - Situation de la ville de Saragosse (A), ancienne capitale de la province d'Aragon ainsi que métropole du bassin de l'Ebre et plan de la cathédrale "El Seo" (B) (d'après Torra De Arana, 1992). Les carreaux étudiés proviennent de la quatrième travée, côté nord (flèche, B).

informations précises qui permettront d'accéder à la technique de fabrication et de décoration.

### Les phénomènes majeurs de l'altération de la céramique glaçurée architecturale

Un objet ancien en céramique glaçurée nous parvient dans un certain état de conservation. On y relève des défauts, inhérents à la fabrication de l'objet (coulées de glaçure, bulles, picots, tré-saillures...) et des défauts qui sont la conséquence d'une altération survenue pendant "l'utilisation" de l'objet et enfin celle subie après "l'abandon" de celui-ci. Le restaurateur doit pouvoir identifier tous ces défauts et les interpréter. Pour cela des données physiques sont indispensables.

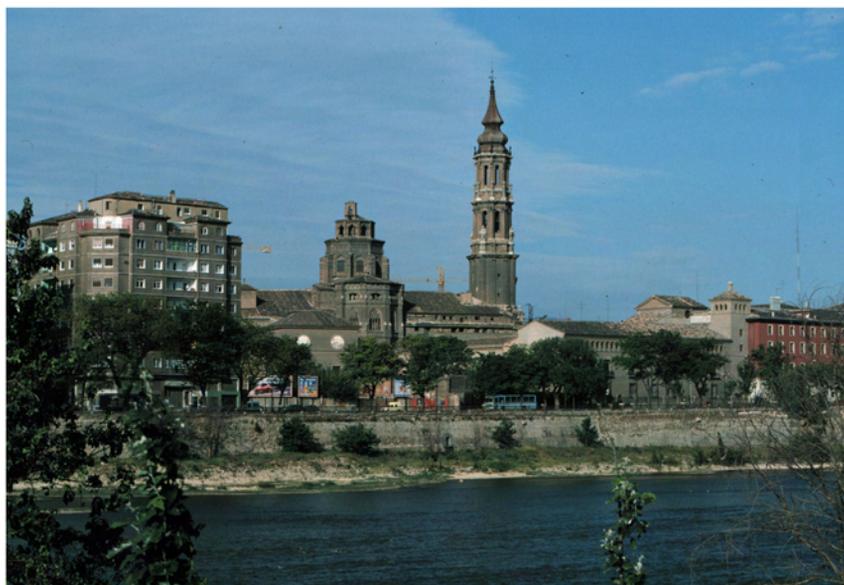
Différents facteurs sont à l'origine de l'altération de la céramique glaçurée architecturale. Nous présentons ci-dessous les phénomènes principaux :

**hydratation "simple"** : la céramique glaçurée architecturale n'est glaçurée que sur l'une de ses faces. La face de pose, non glaçurée, constitue une voie privilégiée pour l'infiltration de l'eau; la céramique, même cuite, reste très sensible aux apports d'eau. Elle est plus ou moins perméable car ses

porosités laissent pénétrer de l'eau qui va circuler en son sein. L'hydratation de la céramique génère l'augmentation de son volume (gonflement), surtout pour les objets peu cuits (Huet, Vinçotte, 1997b). Ce gonflement sera d'autant plus important que la température de cuisson est faible et la porosité importante (Huet, 1997a). Les modifications de dimensions peuvent engendrer des tensions mécaniques sur la glaçure qui se fissure et peut aller jusqu'à se détacher sous forme d'écaillés (Huet, Vinçotte, 1997c),

**hydratation et gélivité** : l'eau qui s'est infiltrée dans la céramique peut geler si la température est suffisamment faible. Ceci provoque des pressions mécaniques très fortes qui peuvent aller jusqu'à faire éclater l'objet (Berducou 1990).

Mais le plus important est l'**altération causée par les sels** qui est la plus redoutée. Transportés en solutions aqueuses, les sels se concentrent et s'accumulent dans des endroits restreints. Ils cristallisent soit dans une solution aqueuse, soit à l'air en équilibre avec l'humidité relative de l'air ambiant. En cristallisant, ils détruisent certaines structures. Ils le font souvent au rythme des écarts thermiques (Arnold 1995). Dans les phases où l'évaporation domine, ces sels se déposent à la surface et dans



2. - Vue de la cathédrale San Salvador de Saragosse (Aragon, Espagne), plus connue sous le nom de "El Seo" (cliché M. Schvoerer, 1987).

les pores des céramiques. Les cristaux ainsi formés conservent une grande solubilité dans l'eau; on parlera alors de "sels solubles" parmi lesquels on trouve des sulfates de sodium, de potassium et de magnésium, les chlorures de sodium et de potassium, les nitrates, les carbonates et parfois les phosphates (Huet 1997c). Ils forment principalement des efflorescences en cristallisant à la surface ou des cristallisations à l'intérieur de la céramique. Ce phénomène a été constaté sur les céramiques issues de fouilles sous-marines (Olive 1975; Lemoine 1981; Bearat 1992; Pradell 1996). Mais l'eau peut aussi circuler à l'intérieur de la céramique et déposer à sa surface des sels, tels que le carbonate et le sulfate de calcium, qui après précipitation ne présentent plus qu'une faible solubilité dans l'eau, appelés souvent "sels insolubles" (Berducou 1990). Leur précipitation en surface crée des voiles ou des concrétions plus ou moins épaisses qui peuvent masquer le décor glaçuré (Huet 1997b).

### Présentation du matériel étudié

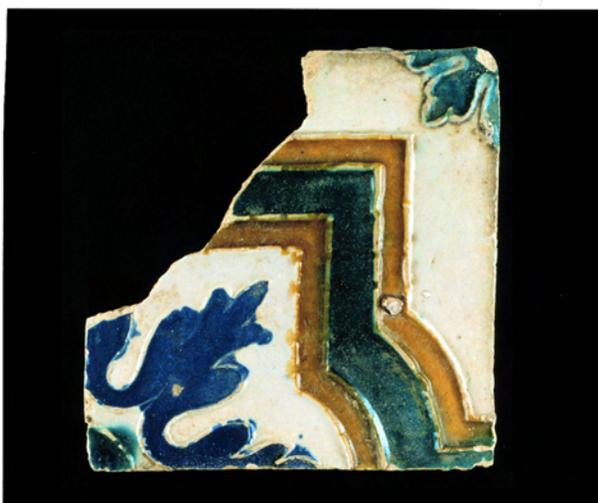
Les carreaux de parement glaçurés étudiés proviennent de la cathédrale San Salvador de Saragosse en Espagne, plus connue sous le nom de "El Seo" (fig. 1 et 2). Ils faisaient partie de l'ensemble décoratif qui orne les murs des deux tra-

vées sud-est situées à l'arrière du chœur des chanoines de la chapelle Saint Michel - la *parroquieta* - et des deux dernières travées sud correspondant respectivement aux quatrième et cinquième travées. Ils auraient été fabriqués dans les ateliers de la ville de Muel, située à 25 km au sud-ouest de Saragosse. On les date du milieu du XVI<sup>e</sup> siècle : ils ont probablement été mis en place après que Don Hernando de Aragon ait décidé, en 1546, d'agrandir la cathédrale, en prolongeant par deux travées vers le sud les quatre nefs existantes (Araguas, Pedropadre Muniesa, 1991).

Deux carreaux représentatifs ont été étudiés (fig. 3 et 4) :

l'un présente a priori un bon état de conservation et sera qualifié de sain, l'autre présente un état d'altération très avancé. Ils sont référencés au laboratoire respectivement BDX 1851 et BDX 1852. Ils ont été détachés de leur paroi lors des travaux de restauration des parties hautes de l'édifice en 1986 (fig. 1) et nous ont été confiés par l'architecte A. Pedropadre Muniesa alors chargé des restaurations entreprises dans la cathédrale. Le carreau sain n'est pas entier. Ces carreaux sont de format carré (environ 11,5 cm de côté et 1,5 cm d'épaisseur) et chanfreinés pour permettre une pose à joints vifs. Ils ont fait l'objet d'une étude préliminaire au laboratoire, essentiellement mesure de la couleur et analyse qualitative (Raffailac-Desfosse 1994).

La face glaçurée du carreau sain (fig. 3) porte un décor polychrome bleu, miel, vert et blanc. Chaque zone colorée est séparée par un relief de terre cuite; le procédé décoratif utilisé, selon la terminologie admise pour ce type de production en Espagne, est celui de "*cuenca o arista*" qui signifie, décor en creux ou en arête (Alvaro Zamora 1982) qui consiste à estamper l'argile encore plastique du carreau pour obtenir l'empreinte du décor, puis à remplir chacune de ces surfaces d'une glaçure de composition déterminée. Deux petites zones d'arrachements circulaires témoignent de l'emploi d'un trépied d'enfournement, appelé aussi "pernette", utilisé pour organiser horizontalement, en couches superposées, les carreaux dans le four de



3. - Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1851 (XVI<sup>e</sup> siècle). Le carreau n'est pas entier. Il présente un bon état de conservation et en particulier, une bonne adhérence de la glaçure à son substrat. Deux zones d'arrachements circulaires (flèche) témoignent de l'utilisation d'un trépied d'enfournement. Ses dimensions (L x l x e) sont, en cm : 11,5 x 11,5 x 1,5.



4. - Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1852 (XVI<sup>e</sup> siècle). L'échantillon est très altéré: il présente un décollement quasi total de sa glaçure. On perçoit en léger relief des arêtes obtenues par estampage, caractéristiques de la technique de décoration dite "cuenca o arista". Ses dimensions (L x l x e) sont, en cm : 11,5 x 11,5 x 1,5.



5. - Saragosse (Espagne). Carreaux de parement glaçuré polychrome (XVI<sup>e</sup> siècle). La lecture du motif de base fonctionne par l'assemblage de quatre carreaux, qui réunis, forment un thème végétal et géométrique polychrome, se détachant sur un fond blanc. Les dimensions des carreaux (L x l x e) sont, en cm : 11,5 x 11,5 x 1,5.

cuisson. L'envers du carreau porte quelques traces de mortier. Le motif de base fonctionne par l'assemblage de quatre carreaux qui, réunis, forment un thème végétal et géométrique polychrome se détachant sur fond blanc (fig. 5). Au centre, se trouve un cercle bleu encerclé d'une couronne de feuilles de figuiers de la même couleur, qui prend

place à l'intérieur d'un cadre polylobé à trois bordures - deux jaunes enserrant une verte. La cuisson horizontale des carreaux dans le four est également attestée par la présence de coulures verticales de glaçures sur les bords des carreaux.

Le carreau altéré (BDX 1852) a presque perdu la totalité de sa glaçure : il ne reste que quelques zones de couleur verte et miel et un fragment de feuille de figuier bleu se détachant sur un peu de blanc (fig. 4). Grâce au procédé décoratif de "cuenca o arista" décrit plus haut, on peut encore lire le décor en négatif : si la glaçure n'est plus présente, il en reste l'empreinte sur la terre cuite. Celle-ci n'a pas du tout le même aspect que celle du carreau sain : sa surface est poreuse et pulvérisable; on y remarque même des efflorescences blanches à certains endroits. La forme même du carreau est différente : ses angles et ses arêtes sont émoussés, provoquant une diminution de l'épaisseur du carreau sur les bords (fig. 4).

### Méthodologie et caractéristiques physiques recherchées

La description de la texture a été effectuée grâce à une loupe binoculaire puis en microscopie électronique à balayage. Les observations à la loupe binoculaire (Olympus, SZH) permettent d'examiner l'état de surface de l'échantillon, la

cohésion de l'ensemble terre cuite/glaçure et de localiser la présence d'éventuels défauts ou anomalies liés à la cuisson ou à des processus d'altération. Les observations en microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 820) sont réalisées sur une lame épaisse prélevée par sciage, perpendiculairement à la surface de l'échantillon, grâce à différents systèmes d'imagerie qui permettent de distinguer notamment la distribution des atomes en fonction de leur densité électronique (mode électrons rétrodiffusés), la morphologie d'une aire considérée (mode électrons secondaires) et la distribution sur cette aire d'un atome déterminé (mode cartographie de rayons X).

Les compositions élémentaires des glaçures, des supports céramiques et des cristaux ont été déterminés par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie sur le système Link AN 10000, couplé au microscope électronique à balayage. L'analyse porte sur cinq zones distinctes d'environ 1,08 mm x 0,88 mm pour le support céramique et 72 µm x 58 µm pour les glaçures et ponctuellement sur les cristaux. L'analyse quantitative a été réalisée à partir des standards de la société Oxford Instruments (Fermont, USA) constitués de métaux, de composés de synthèse et de minéraux naturels. Conformément à l'usage, les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes. Elles représentent la moyenne de cinq mesures. Nous indiquons également la dispersion des mesures correspondant à un écart-type.

Les phases cristallines éventuellement présentes dans la terre cuite ont été identifiées par diffraction de rayons X. Nous avons utilisé un diffractomètre de poudre (Siemens, Krystalloflex D500 à antithode de cuivre); le domaine angulaire exploré est compris entre 5° et 60° (pour 2θ) et les raies des diffractogrammes obtenus sont attribuées par comparaison avec les fiches de référence A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials).

## Résultats expérimentaux et discussion

### *Étude de l'état de surface*

En surface de l'échantillon sain, les arêtes de terre cuite du motif préalablement estampé émergent parfois entre les différentes zones de glaçures colorées : blanche, verte, bleue et miel. Les trois premières glaçures citées sont opaques tandis que la glaçure miel est transparente. On observe des

tressaillures (glaçure miel), des picots (glaçure verte) et deux petites zones d'arrachement circulaires inhérents à la fabrication de l'objet. Le tressaillage se produit au moment du refroidissement de l'objet après sa cuisson, lorsque la dilatation de la glaçure est supérieure à celle de la terre cuite. Les picots sont le résultat du dégazage et de la contraction qui soulève la glaçure en fusion pendant la cuisson, laissant des creux ressemblant à de minuscules cratères. Ils peuvent provenir d'une cuisson trop rapide (Vittel, 1976; Rhodes, 1999). L'observation sur la section montre le procédé décoratif de "*cuenca o arista*": l'estampage préalable forme des cavités individuelles correspondant à chaque couleur de glaçure. On note également que l'épaisseur moyenne des glaçures est égale à 300 µm.

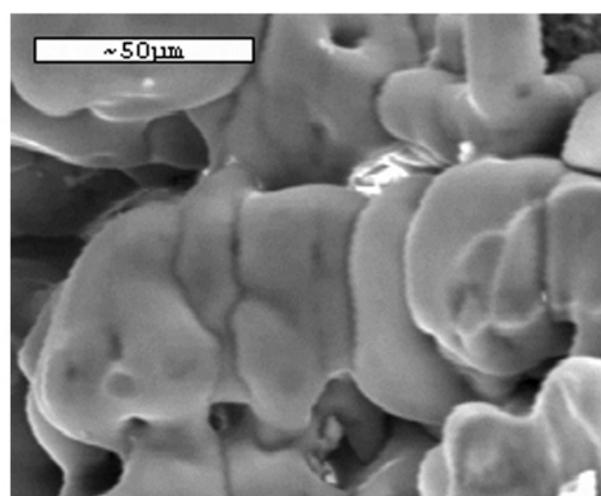
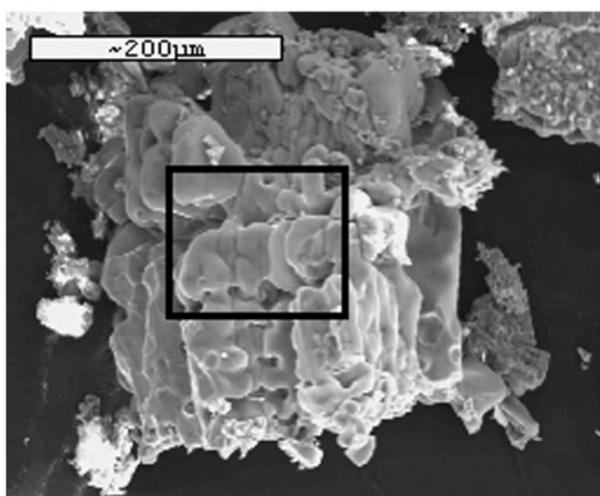
La surface du carreau altéré montre un détachement presque total de la glaçure, ceci permet d'accéder directement à la trace d'estampage. La terre cuite présente un aspect pulvérulent, poreux et friable. On observe des efflorescences blanches sur toute la surface du carreau. Les fragments de glaçure encore en place ne présentent aucun phénomène de ternissement, d'irisation ou d'encroûtement.

### *Les efflorescences blanches : identification et origines*

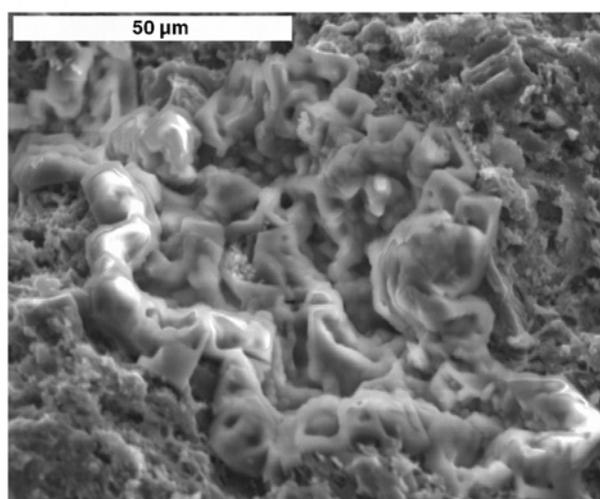
Afin d'identifier les efflorescences blanches observées à la surface du carreau altéré, on a réalisé une analyse par diffraction de rayons X; elle montre qu'il s'agit de cristaux de chlorure de sodium (NaCl). L'imagerie en microscopie électronique à balayage, en mode électrons secondaires, a permis de voir que les efflorescences sont constituées de cristaux émoussés (fig. 6). Cette texture est caractéristique des cristaux de NaCl et reflète leur propriété hygroscopique.

L'observation en microscopie électronique à balayage effectuée sur une section polie n'a pas permis de mettre en évidence la présence de cristaux de chlorure de sodium, probablement du fait de la préparation de l'échantillon : utilisation de l'eau pendant le polissage. Pour cela, nous avons choisi de travailler sur une cassure fraîche. Elle montre nettement la présence homogène de cristaux de chlorure de sodium dans les pores de la terre cuite et donc pas seulement en surface (fig. 7 et 8).

Nous avons ainsi affaire à une altération physico-chimique par des sels solubles de chlorure de sodium. Ceux-ci se retrouvent piégés dans les



6. - Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1852 (XVI<sup>e</sup> siècle). Observations en microscopie électronique à balayage, en mode électrons secondaires, des efflorescences blanches détectées à la surface du carreau. Mise en évidence de cristaux de forme émoussée, caractéristique du chlorure de sodium.



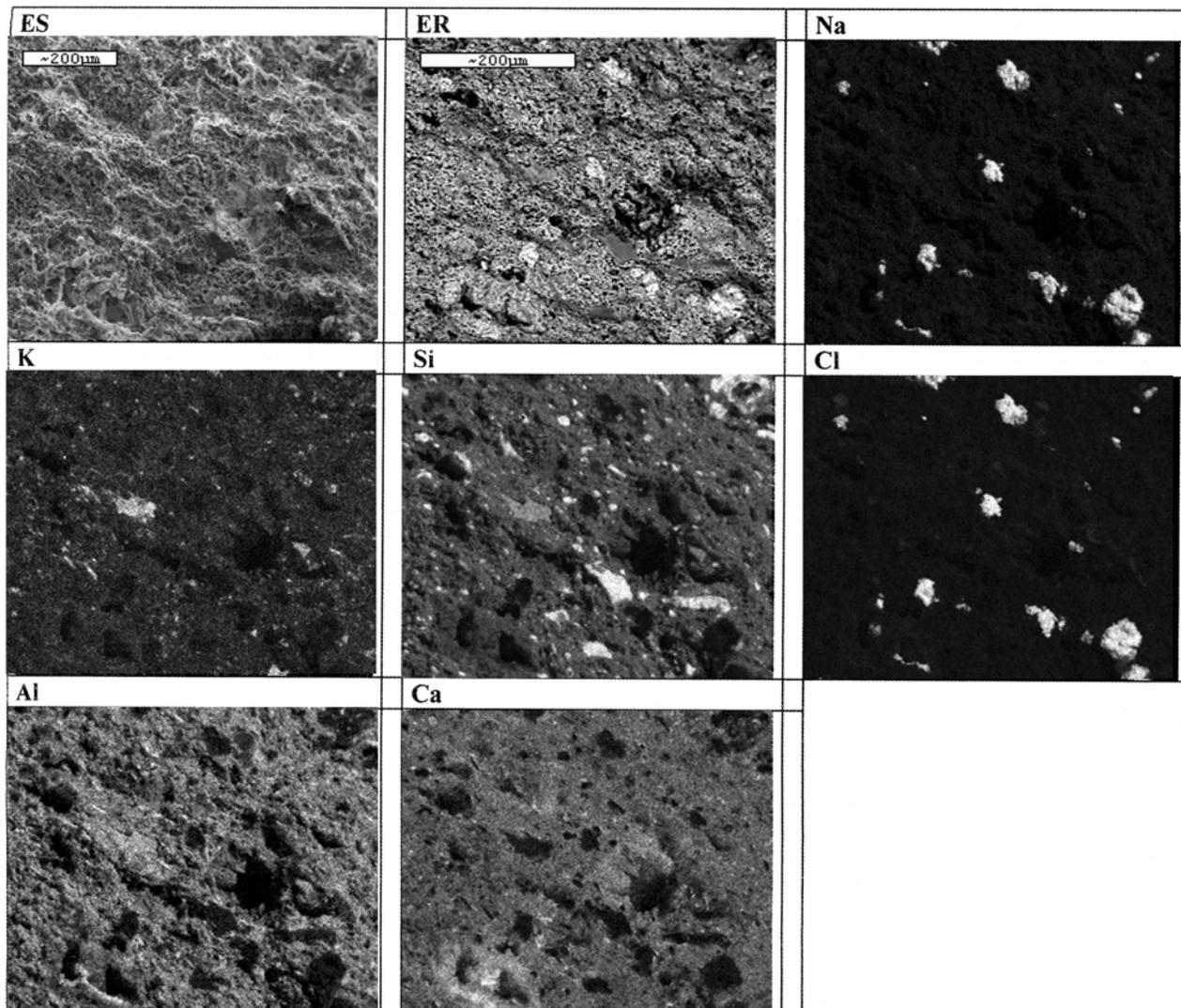
7. - Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1852 (XVI<sup>e</sup> siècle). Image, en mode électrons secondaires, en microscopie électronique à balayage. L'observation d'une cassure fraîche révèle la présence de cristaux de chlorure de sodium dans les pores de la terre cuite.

pores de la terre cuite lors de l'évaporation de l'eau qui les véhicule. Ils cristallisent alors en exerçant sur les parois une forte pression. Leur cristallisation commence sur les surfaces d'évaporation : ce sont les efflorescences. Lorsque la solution qui imprègne la céramique se concentre jusqu'à saturation, les sels cristallisent dans le tessou. La capacité de ces sels à changer de degré d'hydratation en fonction des variations d'humidité augmente le danger mécanique qu'ils représentent (Berduco 1990).

Ici, nous ne sommes pas en présence d'échantillons archéologiques qui ont séjourné dans le sol. Le carreau de parement BDX 1852 a subi cette

altération alors qu'il était en place : fixé au mur de la cathédrale par du mortier de pose. Cela prouve que l'humidité du sol est remontée par capillarité, s'enrichissant en sels minéraux divers, pour s'infiltrer ensuite dans la terre cuite du carreau. Il faut imaginer une humidité cyclique alternant des phases humides à des phases très sèches (rappelons le climat "continental" très contrasté de Saragosse) durant lesquelles l'eau d'infiltration va chercher à s'évaporer. Le sens d'évaporation, et donc de migration des sels, se fait du mur vers l'extérieur, en passant par le carreau. Mais ici se pose le problème de la glaçure dont la porosité est faible comparée à celle de la terre cuite. Elle freine la migration des sels vers la surface externe du carreau. Ces derniers cristallisent d'abord au sein de la terre cuite, la faisant gonfler et provoquant par pression la fissuration de la glaçure. Une fois le processus commencé, il va s'accélérer : une glaçure qui commence à se fissurer multiplie les fronts d'évaporation et d'infiltration de l'humidité (un simple petit éclat ou un soulèvement dus à une des causes précédemment décrites suffisent à créer une voie privilégiée à l'évaporation). La "maladie" est alors en phase continue et parvient, à terme, à dénuder le carreau de toute sa glaçure.

Le procédé d'application du décor glaçuré qui est celui de "cuenca o arista" favorise le phénomène d'évaporation du fait des arêtes de terre cuite qui percent parfois sous la glaçure. On peut même envisager qu'il permet un double front de pénétration de l'humidité : une infiltration de l'intérieur du mur vers l'extérieur du carreau et une autre qui se



8. - Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1852 (XVI<sup>e</sup> siècle). Cartographie de rayons X de la terre cuite sur une cassure fraîche. Mise en évidence de cristaux de chlorure de sodium (NaCl) au coeur de la terre cuite (fenêtres Na et Cl).

fait par condensation du milieu extérieur vers le mur, grâce aux arêtes de la terre cuite émergeant parfois de la glaçure.

Ce qui nous a étonné, c'est la différence d'altération si marquée entre les deux carreaux. En effet, ils sont en de nombreux points analogues. Alors pourquoi l'un est-il si altéré et pas l'autre. Pourquoi détecte-t-on la présence de sels de chlorure de sodium dans le premier et pas dans l'autre? Pour comprendre la différence d'état de conservation entre les deux carreaux étudiés, nous avons choisi de vérifier certaines hypothèses par le biais d'une étude comparative entre l'échantillon "sain" et "l'altéré"; des hypothèses ayant trait à des facteurs internes, propres à l'échantillon et d'autres, liées à des facteurs externes.

### Possibilité d'intervention de paramètres internes dans l'altération

#### *Des supports différents ?*

Les analyses ont été effectuées sur des sections polies. Les substrats céramiques des deux échantillons apparaissent relativement proches au niveau de leur composition élémentaire (tableau 1). Ils sont constitués d'une terre cuite calcique : 13,64 et 17,68 % en CaO respectivement pour les échantillons sain et altéré; on constate une teneur plus élevée en calcium pour le carreau altéré, ceci peut être dû à un autre phénomène d'altération : l'apport de carbonate de calcium. Malgré la préparation des sections, qui nécessite l'utilisation de l'eau, les teneurs en sodium et en chlore dans l'échantillon altéré sont supérieures à celles du carreau sain

Echantillon sain (BDX 1851)			
SiO <sub>2</sub>	= 54,48 ± 1,01	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 16,49 ± 1,02
Na <sub>2</sub> O	= 0,60 ± 0,16	K <sub>2</sub> O	= 3,77 ± 0,75
SnO <sub>2</sub>	= nd	ZnO	= nd
CuO	= nd	MnO	= nd
S	= 0,12 ± 0,03	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= nd
Total: 100,00			
Echantillon altéré (BDX 1852)			
SiO <sub>2</sub>	= 49,99 ± 2,28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 14,94 ± 0,60
Na <sub>2</sub> O	= 2,14 ± 0,55	K <sub>2</sub> O	= 4,73 ± 0,74
SnO <sub>2</sub>	= nd	ZnO	= nd
CuO	= nd	MnO	= nd
S	= 0,21 ± 0,06	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= nd
Total: 100,00			

**Tableau 1:** Saragosse (Espagne). Carreaux de parement glaçuré polychrome (XVI<sup>e</sup> siècle). Compositions élémentaires des supports céramiques, exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes (nd : non détecté). Les deux terres cuites sont calciques et de compositions élémentaires proches.

Oxydes	Glaçure blanche	Glaçure bleue	Glaçure verte	Glaçure miel
SiO <sub>2</sub>	49,97 ± 1,44	51,71 ± 0,80	46,79 ± 0,55	42,15 ± 0,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20 ± 0,16	3,67 ± 0,28	3,42 ± 0,12	1,41 ± 0,22
CaO	2,21 ± 0,05	1,42 ± 0,18	1,84 ± 0,14	1,90 ± 0,29
MgO	0,42 ± 0,05	0,84 ± 0,10	0,52 ± 0,09	0,50 ± 0,15
Na <sub>2</sub> O	1,02 ± 0,09	1,04 ± 0,06	1,11 ± 0,09	0,34 ± 0,09
K <sub>2</sub> O	3,31 ± 0,13	3,88 ± 0,20	2,67 ± 0,14	1,53 ± 0,09
PbO	33,39 ± 0,98	31,98 ± 1,57	34,68 ± 0,44	49,04 ± 1,59
SnO <sub>2</sub>	4,42 ± 0,87	4,03 ± 1,08	4,73 ± 0,61	nd
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29 ± 0,05	0,74 ± 0,14	0,40 ± 0,07	2,92 ± 0,18
CuO	nd	nd	3,39 ± 0,24	nd
MnO	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	0,40 ± 0,08	nd	nd
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	nd	nd	nd
ZnO	nd	nd	nd	nd
TiO <sub>2</sub>	nd	nd	nd	nd
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	nd	nd	nd	nd
Cl	0,50 ± 0,06	0,28 ± 0,03	0,21 ± 0,04	0,21 ± 0,06
S	0,27 ± 0,03	nd	0,24 ± 0,04	nd
Total	100,00	99,99	100,000	100,00

**Tableau 2:** Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1851 (XVI<sup>e</sup> siècle). Compositions élémentaires des différentes zones glaçurées : blanche, bleue, verte ou miel, exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes (nd : non détecté). Toutes les glaçures sont plombifères et opacifiées à l'étain à l'exception de la glaçure miel qui est transparente. Les glaçures verte, miel et bleue sont colorées respectivement par du cuivre, du fer et de cobalt.

(tableau 1) et pourraient correspondre à des cristaux de chlorure de sodium qui ne se sont pas totalement dissous pendant la préparation des échantillons. Les teneurs en fer sont responsables, en cuisson oxydante, des couleurs rose-orangé observées.

Nous constatons également que les compositions cristallographiques sont presque identiques : on retrouve le quartz (SiO<sub>2</sub>) et le diopside alumineux [Ca(Mg, Al)(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]; une différence, est la présence de chlorure de sodium dans le carreau altéré (BDX 1852). La seule présence du diopside alumineux, phase dite "haute température", traduit vrai-

semblablement une température de cuisson de même ordre pour les deux carreaux, autour de 900 - 950 °C (Peters 1978). La différence de texture et de couleur entre les terres cuites des deux échantillons ne peut donc pas s'expliquer par des cuissons différentes mais par l'altération même qui a provoqué des modifications de la texture de l'objet.

En résumé, nous pouvons envisager que les deux carreaux ont été confectionnés avec la même argile mais que l'échantillon altéré (BDX 1852) a subi au cours du temps une infiltration saline qui n'a pas eu lieu pour le carreau sain (BDX 1851). L'hypothèse selon laquelle la présence du chlorure de sodium proviendrait d'une mauvaise préparation de l'argile utilisée pour la confection de l'objet ne semble pas envisageable. En effet, s'il y avait du chlorure de sodium dans l'argile, il devrait fondre autour de 800°C (Lide 1996) pour réagir avec son environnement or nous avons vu plus haut que le carreau

avait été cuit au-delà de 900 °C.

#### *Des glaçures différentes pour les deux échantillons ?*

Pour le carreau sain (BDX 1851), l'analyse élémentaire (tableau 2) montre que les glaçures sont plombifères (33 - 49% en PbO). La teneur en alcalins est faible : inférieure à 1,2% en Na<sub>2</sub>O et ne dépasse pas 3,9% en K<sub>2</sub>O.

La glaçure miel se distingue des trois autres :  
- par son aspect transparent ; la teneur en étain, a

• <i>La glaçure blanche</i>			
SiO <sub>2</sub> = 43,12 ± 1,44	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2,43 ± 0,13	CaO = 1,32 ± 0,11	MgO = 0,30 ± 0,05
Na <sub>2</sub> O = 0,80 ± 0,08	K <sub>2</sub> O = 2,66 ± 0,17	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,28 ± 0,05	<b>PbO = 42,90 ± 1,82</b>
<b>SnO<sub>2</sub> = 5,30 ± 1,22</b>	ZnO = nd	TiO <sub>2</sub> = nd	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = nd
CuO = nd	MnO = nd	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = nd	Cl = 0,70 ± 0,13
S = 0,19 ± 0,09	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = nd	CoO = nd	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = nd
Total: 100,00			
• <i>La glaçure bleue</i>			
SiO <sub>2</sub> = 48,17 ± 1,42	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 3,03 ± 0,11	CaO = 2,97 ± 0,61	MgO = 0,43 ± 0,02
Na <sub>2</sub> O = 0,86 ± 0,02	K <sub>2</sub> O = 4,53 ± 0,26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,69 ± 0,08	<b>PbO = 30,68 ± 0,96</b>
<b>SnO<sub>2</sub> = 6,78 ± 0,80</b>	ZnO = nd	TiO <sub>2</sub> = nd	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = nd
CuO = nd	MnO = nd	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = nd	Cl = 0,50 ± 0,09
S = 0,18 ± 0,02	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = nd	<b>CoO = 0,50 ± 0,09</b>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0,69 ± 0,10
Total: 100,00			

**Tableau 3:** Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1852 (XVI<sup>e</sup> siècle). Compositions élémentaires des glaçures blanche ou bleue, exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes (nd : non détecté). Les glaçures sont plombifères et opacifiées à l'étain. La glaçure bleue est colorée par du cobalt.

priori présent sous forme de cassitérite (SnO<sub>2</sub>), oscille autour de 4,4% en SnO<sub>2</sub> dans les trois autres glaçures opaques,

- la glaçure miel renferme la teneur la plus élevée en plomb (49,04% par rapport à des concentrations qui varient entre 31,98 et 34,68% en PbO pour les autres) mais la plus faible en alcalins (tableau 2),
- et la teneur en aluminium dans la glaçure miel n'est pas importante (1,41% en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) alors que dans les autres glaçures elle varie entre 3,42 et 4,20% en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ce qui laisse supposer l'ajout d'une argile au mélange glaçurant (Tite 1998) ou d'un sable riche en feldspath.

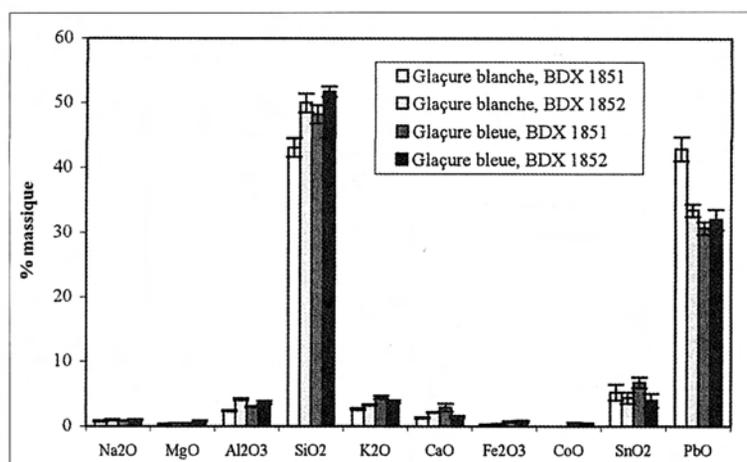
Les compositions élémentaires assez similaires des glaçures blanche, verte et bleu (tableau 2) suggère l'utilisation du même mélange glaçurant à base de sable quartzueux (SiO<sub>2</sub>), d'un minerai de plomb (par exemple, la galène PbS) et d'argile. Pour la glaçure bleue, du cobalt (0,40% en CoO) a été ajouté au mélange glaçurant, alors que pour la glaçure verte c'est du cuivre (3,39% en CuO) qui a été introduit. La présence du fer, sous la forme Fe<sup>3+</sup> (Raffaillac-Desfosse 1994), à une teneur moyenne de 2,92% (en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est responsable de la coloration miel de la glaçure. Sa faible teneur dans la glaçure blanche (0,29% en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est en accord avec la coloration de cette dernière.

La comparaison des compositions élémentaires des glaçures entre les deux carreaux (fig. 9) montre que les glaçures bleues ont des compositions très voisines (tableaux 2 et 3). On note cependant un écart entre les glaçures blanches surtout au niveau des éléments silicium et plomb, qui peut être attribué à une variation dans la préparation du mélange glaçurant qui n'est pas forcément volontaire.

Sur le carreau sain, nous avons pu observer en microscopie électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, des cristaux de forme aciculaire à l'interface glaçure/terre cuite, d'épaisseur moyenne de 50 μm, au niveau des glaçures verte et miel (fig. 10). Leur forme permet de les définir comme des cristaux de dévitrification. Ils ont été identifiés par analyse ponctuelle comme des aluminosilicates de plomb et de potassium. Les cristaux sont visibles pour les autres glaçures (blanche et bleue) mais l'épaisseur de la zone d'interface est moins importante (inférieure à 20 μm). Les quatre glaçures ayant subi la même cuisson, nous pouvons donc penser que la composition de la glaçure influe dans son interaction avec le support. Pour l'instant, les données sont insuffisantes pour conclure mais il semblerait que la teneur en plomb soit un facteur important.

Sur le carreau altéré, l'observation des glaçures en microscopie électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, a révélé la présence de quelques cristaux de dévitrification à l'interface glaçure/terre cuite, avec la même fréquence que l'échantillon sain. Ceci implique une interaction (et indirectement une adhérence) entre le support et les glaçures d'ordre similaire pour les deux carreaux.

Pour les deux carreaux, l'épaisseur de la zone d'interface ne dépasse pas 50 μm. Ce qui reflète une interaction faible entre les glaçures et le support malgré la présence d'alcalins dans la glaçure; en effet, nous avons montré, dans des travaux antérieurs au laboratoire (Ben Amara, 2002), que l'ajout du sodium à une glaçure fortement plombifère augmente de façon importante l'interaction glaçure/terre cuite surtout dans le cas d'une application sur support cru. Cette faible épaisseur pour-



9. - Saragosse (Espagne). Carreaux de parement glaçuré polychrome sain (BDX 1851) et altéré (BDX 1852). Comparaison des compositions élémentaires des glaçures blanches et bleues. On constate que les glaçures bleues sont identiques ce qui n'est pas le cas pour les glaçures blanches.

rait traduire l'application des mélanges glaçurants sur des supports préalablement cuits. Cette hypothèse est en accord avec les textes relatifs à l'activité de l'officine de potiers de Muel (Alvaro Zamora 1982), qui propose une température de cuisson de "dégourdi" entre 400 et 600 °C.

### Possibilité d'intervention de paramètres externes dans l'altération

#### *Des mortiers différents utilisés pour les deux carreaux ?*

Le chlorure de sodium pourrait provenir du mortier du carreau altéré (BDX 1852). Nous avons étudié la composition cristallographique des mortiers de pose des deux carreaux; on retrouve dans les deux cas du quartz et du gypse, auxquels s'ajoute du chlorure de sodium pour l'échantillon BDX 1852. Nous ne pouvons pas déterminer si le chlorure de sodium provient de la préparation initiale du mortier ou s'il y a été introduit par une remontée d'humidité riche en sels minéraux par capillarité à travers le mur.

#### *Une différence d'altération due aux places qu'occupaient les deux carreaux sur leur support mural ?*

Nous pouvons en effet avancer une "interprétation architecturale" pour expliquer la différence d'altération entre les deux carreaux. Une remontée d'humidité saline ne se fait pas de manière homogène dans un mur; on note parfois les auréoles que peut former l'humidité venant du sol sur une paroi murale: il n'y a pas un front d'avancée continu,

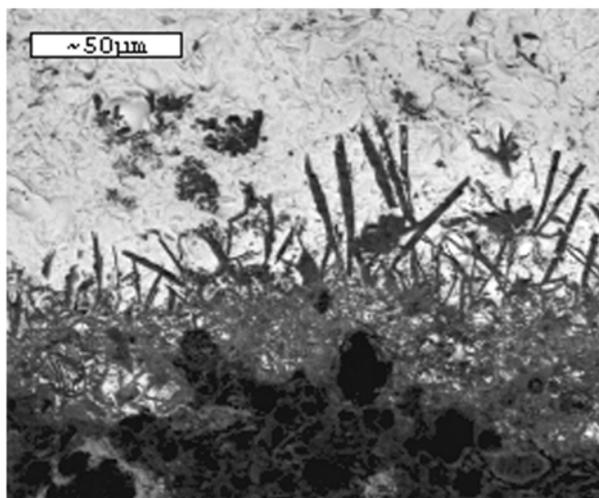
parallèle au sol mais des zones plus touchées que d'autres.

### Bilan

Nous nous sommes interrogés sur l'altération des glaçures et plus précisément sur le phénomène de détachement de la glaçure de son support en terre cuite. Pour cela, nous avons réalisé une étude comparative entre deux carreaux de parement de la cathédrale "El Seo" de Saragosse, présentant de nombreux points communs mais des états de conservation très différents. L'un a été qualifié de sain (BDX 1851) alors que l'autre est très altéré (BDX 1852): il a

perdu la presque totalité de sa glaçure.

Les analyses effectuées n'ont pas révélé de paramètres internes, propres à l'échantillon ayant pu favoriser l'altération. En effet, les deux carreaux sont apparus très proches. Leur terre cuite possède à peu près la même composition élémentaire et des constituants cristallins analogues (quartz et diopside alumineux). Dans leur état actuel la différence réside dans la présence de chlorure de sodium en surface et au cœur de l'échantillon altéré mais nous pensons qu'il y a été introduit au cours du temps et qu'il était absent à l'origine. En effet, il ne peut pas venir de l'argile utilisée pour la confection de l'objet, dans la mesure où nous avons montré que les carreaux avaient été cuits à plus de 900°C du fait



10. - Saragosse (Espagne). Carreau de parement glaçuré polychrome, BDX 1851 (XVI<sup>e</sup> siècle). Image en microscopie électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, de l'interface glaçure miel/terre cuite. On note la présence de cristaux de dévitrification à l'interface dont l'épaisseur est d'environ 50 µm.

de la présence du diopside alumineux. Quant aux glaçures, leur composition élémentaire est voisine. On a bien remarqué quelques variations pour les teneurs des glaçures blanches des deux échantillons, mais ceci ne semble pas jouer de rôle dans le phénomène d'altération, dans la mesure où la glaçure blanche n'apparaît pas plus détachée que les autres.

Nous pensons que l'altération est plutôt liée à des facteurs extérieurs et qu'elle est due à l'infiltration d'eau chargée de chlorure de sodium à travers le mortier. Nous nous sommes intéressés aux compositions cristallographiques des mortiers de pose des deux carreaux : ils sont constitués uniquement de gypse et de quartz, avec en outre, du chlorure de sodium pour l'échantillon altéré. Ce type de mortier est particulièrement sensible à l'humidité. Ici, nous n'avons pas pu déterminer si le chlorure de sodium provenait de la préparation même du mortier ou s'il y avait été introduit au cours du temps par infiltration d'humidité. Dans le cas d'une remontée d'humidité à travers le mur depuis le sol, les carreaux ne seront pas tous touchés de la même façon : certaines zones seront plus exposées que d'autres. À l'avenir, dans des situations semblables, il sera intéressant de prélever – si possible – des carreaux in situ, en fonction de l'état du mur sous-jacent.

En ce qui concerne les techniques de fabrication et de décoration, à partir des données de l'analyse physique du carreau sain (BDX 1851) on peut préciser les points suivants :

- les carreaux aux flancs biseautés ont été moulés à partir d'une argile calcique et calibrés selon les dimensions moyennes suivantes : 11,5 cm de côté et 1,5 cm d'épaisseur,
- après la mise en forme, le décor est estampé avec une matrice sculptée en creux et en relief sur l'argile encore plastique : technique appelée "cuenca o arista",
- les carreaux subissent une première cuisson dite de "dégourdi" entre 400 et 600 °C (Alvaro Zamora 1982),
- après la première cuisson, les carreaux sont prêts à recevoir les mélanges glaçurants plombifères dont la composition a déjà été précisée ainsi que les colorants. Les textes (Alvaro Zamora 1982), indiquent que le cobalt utilisé par les ateliers de Muel, pour la coloration des glaçures bleues, provient vraisemblablement de la mine de Gistain dans la région de Huesca. On peut sup-

poser que les mélanges glaçurants ont été appliqués au pinceau, épousant les creux et ne débordant pas au-delà des arêtes afin qu'elles ne se mélangent pas (Raffaillac-Desfosse 1994),

- les carreaux sont ensuite placés dans le four, en couches horizontales superposées, séparés par des trépieds d'enfournement pour une seconde cuisson à une température maximale de l'ordre de 900 - 950 °C. L'épaisseur moyenne des glaçures est égale à 300 µm.

Ajoutons enfin que l'application de mélanges glaçurants sur des supports crus pourrait améliorer l'interaction glaçure/support. Ceci serait parmi les "solutions" à préconiser pour améliorer l'adhérence entre les glaçures et la terre cuite mais les sels seront tout autant néfastes.

## References

- Alvaro Zamora 1982:** M.I. Alvaro Zamora - *Cerámica Aragonesa 1*, Zaragoza, second éd., in *Libreria General*, 32-59, 1982, p. 180-181.
- Araguas 1991:** P. Araguas, Pedropadre A. Muniesa - *La Seo del Salvador, église cathédrale de Saragosse, étude architecturale des origines à 1550*, in *Bulletin Monumental*, Tome 147-IV, 1991, p. 281-305.
- Arnold 1995:** A. Arnold - *Évolution des sels solubles dans l'altération et la conservation des monuments*, in *La pietra dei monumenti nel suo ambiente fisico*, éd. Instituto Poligrafico E Zecca Dello Stato, Libreria Dello Stato, 1995, p. 195-214.
- Bearat 1992:** H. Bearat, D. Dufournier, Y. Nouet - *Alterations of ceramics due to the contact with seawater*, in *Archaeologia Polona*, 30, 1992, p. 151-162.
- Ben Amara 2002:** A. Ben Amara - *Céramiques glaçurées de l'espace méditerranéen (IX<sup>e</sup>-XVII<sup>e</sup> siècles): matériaux, techniques et altération*, (Thèse de Physique des Archéomatériaux, Université de Bordeaux 3, 2002), p. 259-284.
- Berduco 1990:** M. Berduco - *La céramique archéologique*, in *La conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*, éd. Masson, 1990, p. 78-95.
- Coignard 1990:** B. Coignard - *Sauvetage et conservation des céramiques murales - deux nouveaux principes*, in *Conservation-restauration des biens culturels*, 1990, 30-36.

- Huet 1997a:** N. Huet - *Altération des céramiques glaçurées*, Rapport d'étude, Arc'Antique, 1997, 57 p.
- Huet 1997b:** N. Huet, A. Vinçotte - *La conservation des pots à pharmacie: étude préliminaire des matériaux et des altérations*, in *Techne*, 6, 1997b p. 79-85.
- Huet 1997c:** N. Huet, A. Vinçotte - *Étude de matériaux et conservation: la céramique et le verre*, in *La conservation du mobilier archéologique de la fouille au dépôt*, Vol. 1, Laboratoire Arc'Antique - Nantes, 6 au 10 octobre 1997, 1997c.
- Lemoine 1981:** C. Lemoine, E. Meille, P. Poupet, J.N. Barrandon, B. Borderie - *Étude de quelques altérations de composition chimique de céramiques en milieu marin et terrestre*, in *Revue d'Archéométrie*, supplément, 1981, p. 349-360.
- Lide 1996:** D.R. Lide - *Handbook of Chemistry and Physics*, 77<sup>th</sup> edition, CRC, Florida, 1996, p. 4-85.
- Molera 2001:** J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, M. Vendrell-Saz - *Interactions between clay bodies and lead glazes*, in *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 5, 2001, p. 1120-28.
- Olive 1975:** J. Olive, C. Pearson - *The conservation of ceramics from marine archaeological sources*, in *Conservation in Archaeology and in the applied Arts*, Proceedings IIC-NFK Congress, Stockholm, Londres, 1975, p. 63-68.
- Peters 1978:** T. Peters, R. Iberg - *Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays*, in *American Ceramic Society Bulletin*, 57, 5, 1978, p. 503-509.
- Pradell T., Vendrell-Saz M., Krumbein W., Picon M., 1996,** *Altération de céramiques en milieu marin: les amphores de l'épave romaine de la Madrague de Giens (Var)*, *Revue d'Archéométrie*, 20, 47-56.
- Raffaillac-Desfosse 1994:** C. Raffaillac-Desfosse - *Céramiques glaçurées médiévales: recherche de données physiques sur les techniques de fabrication et sur l'altération*, (Thèse de Physique Appliquée à l'Archéologie, Université de Bordeaux 3, 1994), p. 127-138.
- Rhodes 1999:** D. Rhodes - *Terres et glaçures - Les techniques de l'émaillage*, éd. Dessain et Tolra, Paris, 1999, p. 154-160.
- Tite 1998:** M.S. Tite, I. Freestone, R. Mañon, J. Molera, M. Vendrell-Saz, N. Wood - *Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons for use*, in *Archaeometry*, 40, 2, 1998, p. 241-260.
- Torra De Arana 1992:** E. Torra De Arana - *Sobre el Museo de tapices de la cathedral de La Seo de Zaragoza*, in *Artgrama*, 8-9, 1992, p. 143-157.
- Vittel 1976:** C. Vittel - *Pâtes et glaçures céramiques*, Vevey ed. Delta, 1976, p. 125-131.

# DÉCOR DE LUSTRE MÉTALLIQUE ET CÉRAMIQUE GLAÇURÉE

éditeurs  
**Max Schvoerer, Claude Ney et Paolo Peduto**

---

*ESTRATTO - TIRÉ-A-PART - OFF PRINT*

---