



HAL
open science

Voyage en majolique - Texture, composition et couleurs d'une céramique glaçurée trouvée à Ravello (XVI^e siècle, Italie)

Ayed Ben Amara, Maïa Cuin, Max Schvoerer, Paolo Peduto

► To cite this version:

Ayed Ben Amara, Maïa Cuin, Max Schvoerer, Paolo Peduto. Voyage en majolique - Texture, composition et couleurs d'une céramique glaçurée trouvée à Ravello (XVI^e siècle, Italie). CUEBC. Décor de lustre métallique et céramique glaçurée, 7, Edipuglia, pp.57-70, 2005, Scienze e Materiali del patrimonio culturale, 978-8872283981. hal-01970269

HAL Id: hal-01970269

<https://hal.science/hal-01970269>

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.

Voyage en majolique. Texture, composition et couleurs d'une céramique glaçurée trouvée à Ravello (XVI^e siècle, Italie)

Ayed Ben AMARA¹, Maïa CUIN¹, Max SCHVOERER¹, Paolo PEDUTO²

¹ Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, Université de Bordeaux 3 / CNRS (UMR5060) – Maison de l'Archéologie, 33607 – Pessac Cedex, France.

² Laboratorio "N. Cilento" per l'Archeologia Medievale, Università degli Studi di Salerno, Via Ponte don Melillo, 84041 Fisciano, Salerno, Italie.

Abstract

The majolica is a very particular ceramic glaze production because of the variety of its components and the complexity of its texture. We are going to become aware of it by studying a typical sample found during the villa Rufolo excavations, in Ravello and attributed to an Italian XVIth century centre of production: Montelupo (high valley of the Arno). The examined shard appears as a body covered with a white glaze used as support to the decoration. The decoration is partially constituted of heads of a horse and of a young man with a headgear. It's drawn with a blue line and heightened by different colours: beige, red-brown and yellow.

The results of the physical study show that a tin-opacified alkaline-lead glaze was applied on a calcareous body. The blue line was prepared by using a salt of cobalt. The beige tint was obtained thanks to iron. The red-brown decoration contains hematite that has not been totally decomposed during the firing. Ochre might have been used to obtain this decoration. The yellow decoration is based on an unexpected colouring agent, prepared from a mixture of elements: Si, Pb, Sb and Sn. Finally, a clear alkaline-lead glaze was applied before firing the ceramic to give more brightness to the colours of the decoration. So the data collected on the occasion of this "travel in majolica", update and clarify the knowledge about texture and the composition of this remarkable type of ceramic glaze of the Mediterranean space. Which characteristics were described as completely as possible, considering the implemented experimental means.

Key-words: glazed ceramic; majolica; red; yellow; Ravello.

1. Problématique

On s'interroge à propos des caractéristiques physiques d'un tesson de céramique glaçurée très particulier par son décor, mis au jour lors des fouilles de la villa Ruffolo à Ravello (Italie) par l'un d'entre nous (P. P.). Le tesson présente un dessin bleu et des plages de couleurs opaques jaune et rouge-brun. Ce type de décor permet de penser qu'il s'agit d'une céramique du XVI^e siècle, dite "majolique". On se pose tout particulièrement les questions suivantes :

– Quelles sont les caractéristiques des décors opaques jaune ou rouge-brun ?

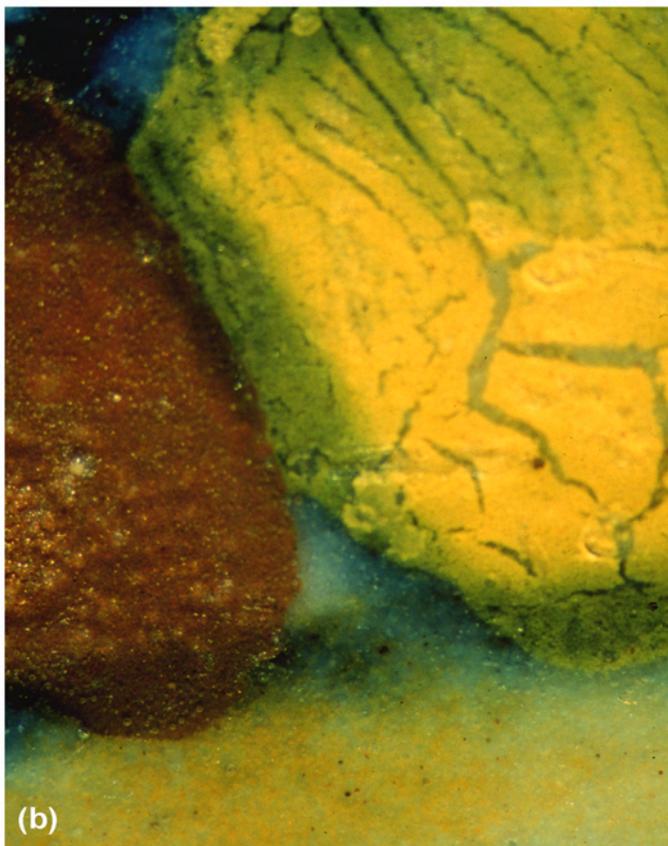
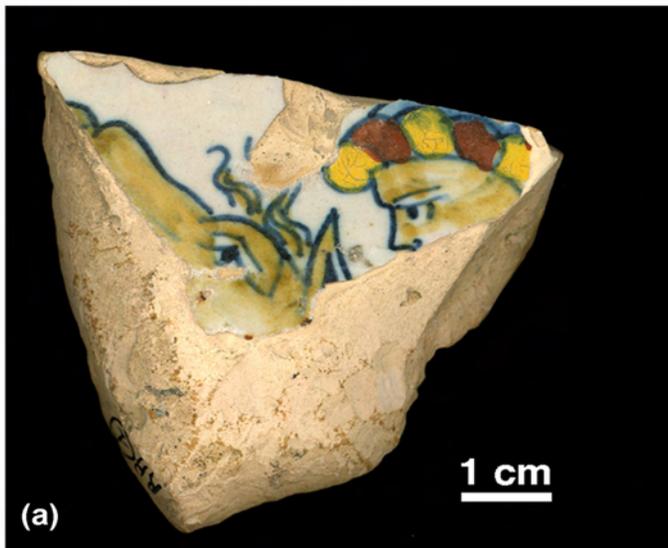
– Existe-t-il une couche de glaçure transparente sur le décor comme c'est habituellement le cas de la céramique majolique ?

Cette étude, entreprise au titre d'un programme de recherche des réseaux PACT du Conseil de l'Europe et de la Commission Européenne (DG

Recherche, IC 18-CT 98-0386), s'inscrit dans une perspective plus large dont l'un des objectifs est de contribuer à la collecte de données analytiques, destinées à favoriser des recherches historiques, archéologiques et architecturales sur les techniques de fabrication des céramiques glaçurées et des décors ainsi que leur diffusion et circulation.

2. La majolique italienne : description et données historiques

En italien, le terme majolique est utilisé de manière générique : il désigne toutes les "faïences" (en italien, faïence est synonyme de *maiolica*), c'est-à-dire toutes les céramiques revêtues d'une glaçure opaque (blanche le plus souvent, mais parfois colorée) (Lahaussais 1994). Pour les chercheurs spécialistes, il est réservé à l'ensemble des "faïences" produites en Italie jusqu'à la fin de la Renaissance – quel que soit le type de décor, avec



1. - Ravello (Italie). Tesson de céramique majolique, BDX 2591, dont le décor permet de penser qu'il provient de Montelupo (haute vallée de l'Arno). Il daterait du XVI^e siècle (a). Les décors rouge-brun et jaune sont appliqués en sur-épaisseur sur la glaçure blanche (b).

ou sans "couverte" – ainsi qu'aux "faïences" non italiennes, exécutées à la "manière italienne" (Fourest 1972 ; Soustiel 1985 ; De Menthière 1994).

On s'accorde généralement à penser que le mot majolique vient de *Majorca*, *Mayûrika* en arabe,

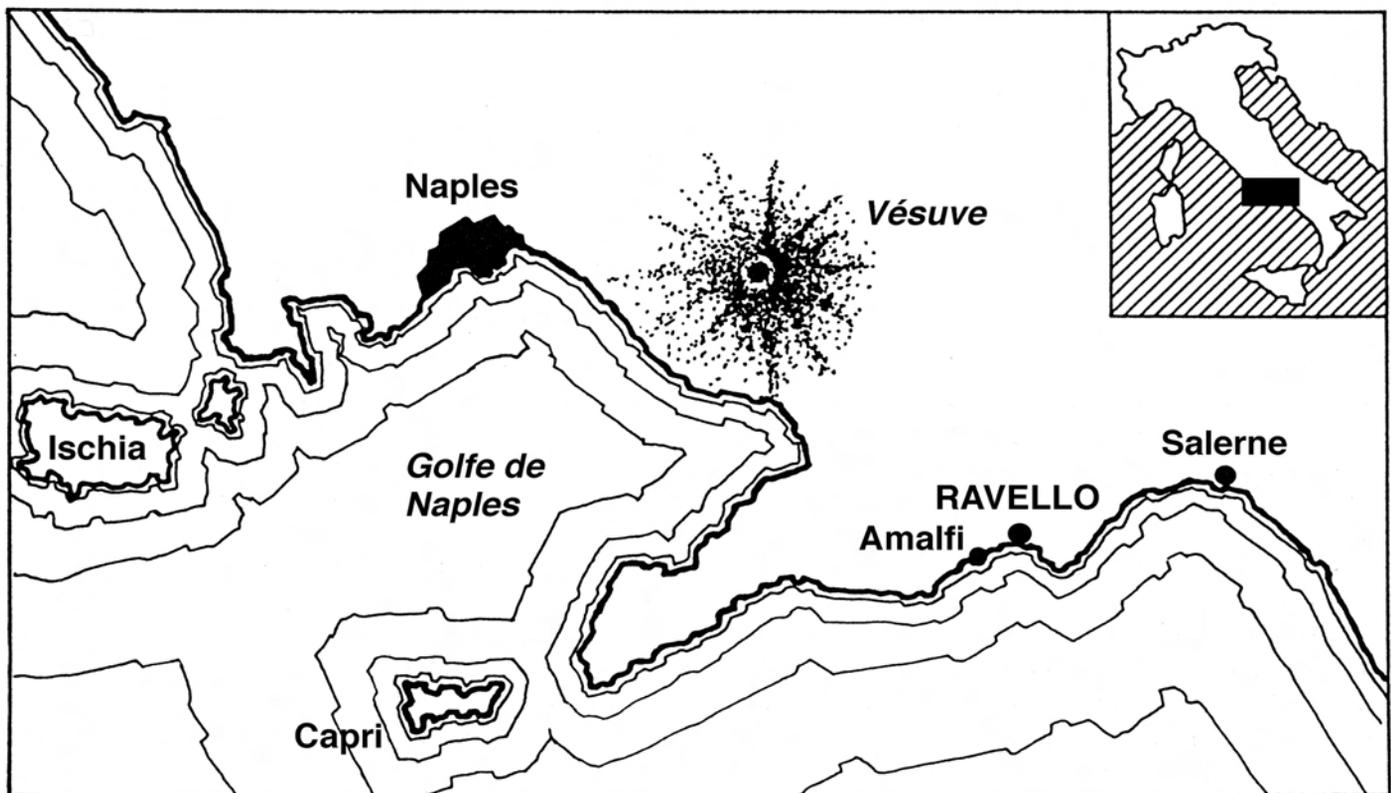
qui aurait désigné les céramiques espagnoles à reflet métallique, transitant par les Iles Baléares (Soustiel 1985; Rosen 1995). Mais d'après une hypothèse plus récente et peut-être plus vraisemblable, majolique est une dérivation du terme *obra Mallica*, par lequel on désignait un type de faïences produites par des ateliers de Malaga qui influencèrent les productions de la région de Valence jusqu'au milieu du XV^e siècle (Soustiel 1985; Rosen 1995). De toute façon l'influence espagnole est évoquée par le terme majolique et confirme bien l'importance de l'Espagne dans ce domaine, jusqu'au début de la Renaissance italienne, ainsi que son rôle de relais entre l'Orient musulman et l'Occident chrétien (Rosen 1995).

Sur le plan des matériaux et des techniques, les choix anciens pour la fabrication de la majolique sont relativement bien connus grâce à divers traités du XVI^e siècle, dont le plus important est : *Li tre libri dell'arte del vasaio* (Les trois livres de l'art du potier), de Cipriano Piccolpasso qui date du milieu du XVI^e siècle (Fourest 1972; Rosen 1995). En résumé, l'objet en terre séchée subit une première cuisson, dite *cuisson de dégourdi*, aux alentours de 1000°C (Tite 1991). On obtient alors un objet "précuit" appelé *biscuit*, sur lequel on applique un mélange glaçant constitué de *marzaccotto* (mélange de sable et de lie de vin) et d'oxydes de plomb et d'étain le plus souvent préalablement "grillés". Après séchage, l'artiste peint le décor et applique les constituants d'une autre glaçure transparente (ou *coperta*) suivie d'une deuxième cuisson aux alentours de 950°C (Tite 1991).

Quant aux décors, dans la seconde moitié du XV^e siècle, on assiste à une activité parallèle en Toscane et à Faenza, avec l'apparition d'une polychromie comportant le bleu de "cobalt", le brun de "manganèse" qui vire parfois au violet, le vert de "cuivre", le jaune d'"antimoine" (Fourest 1982). Pour obtenir du rouge, certains centres utilisent le "bol d'Arménie", sable ferrugineux calciné en atmosphère "réductrice" (Fourest 1972; Rosen 1995).

3. Provenance et présentation du matériel étudié

Le tesson de céramique majolique étudié (fig. 1) a été mis au jour au cours des fouilles de l'équipe de P. Peduto dans la villa Rufolo, à Ravello (fig. 2) en

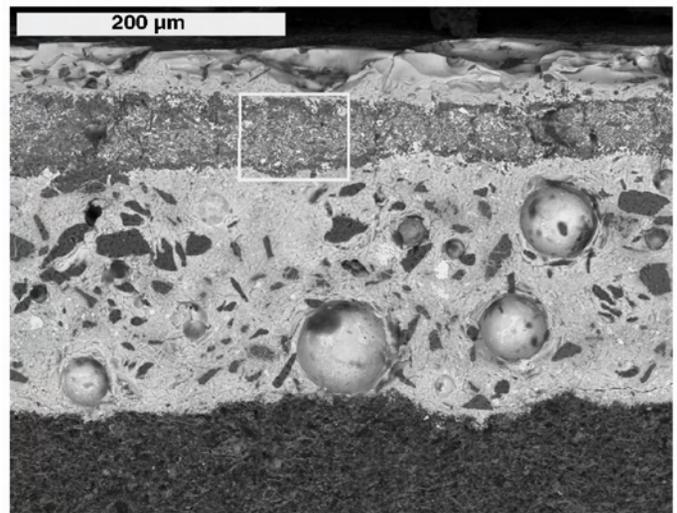
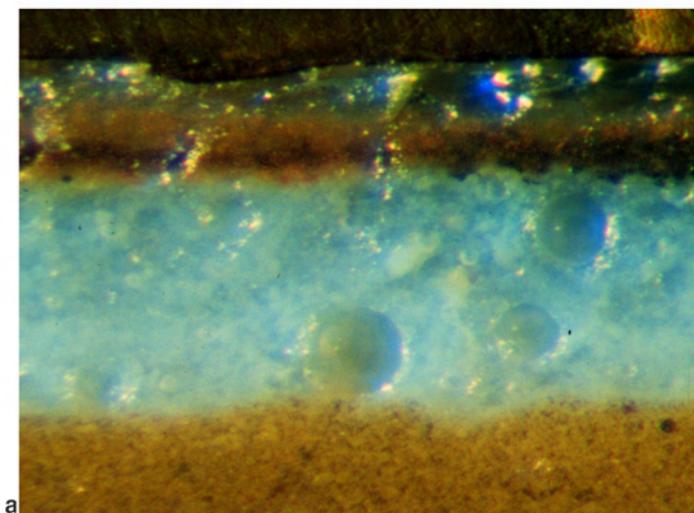


2. - Localisation de Ravello où fut mis au jour lors des campagnes de fouilles du Pr. P. Peduto et de son équipe, en 1988-89, l'échantillon de céramique majolique (BDX 2591) du XVI^e siècle (dessin C. Ney, CRPAA).

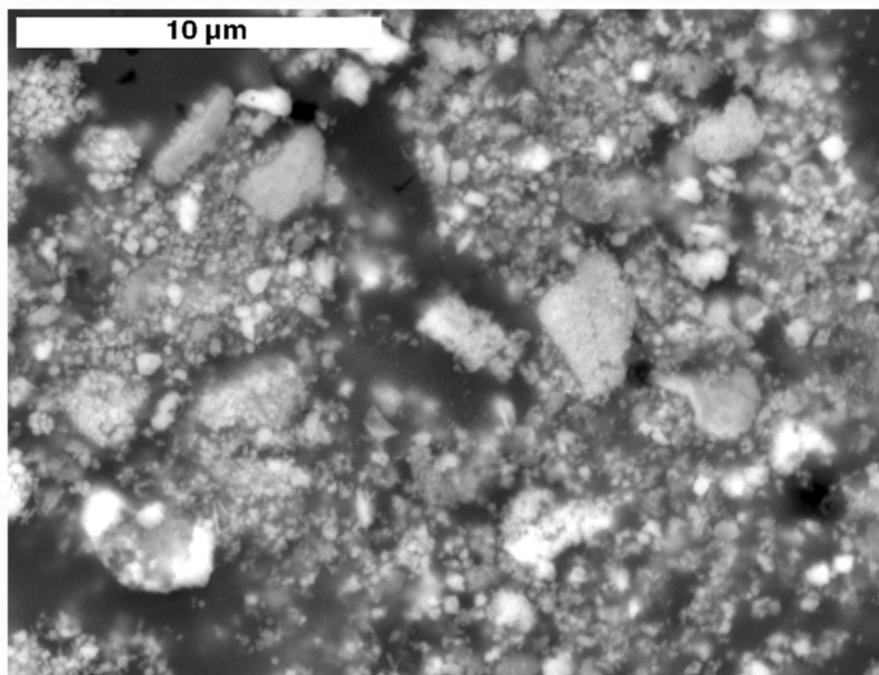
1988-89 (Widemann 1990). Ces fouilles ont fourni 42003 tessons dont 6,03 % de majolique (Peduto 2000). Ce tesson provient d'un plat fabriqué vraisemblablement par un atelier de Montelupo, dans la haute vallée de l'Arno. Il daterait du XVI^e siècle (Giacomotti 1974; Peduto 1996). Les recherches ont montré l'importance de Montelupo comme principal centre de production de la région de Florence dès la seconde moitié du XV^e siècle (Fourest 1962, 1982; Gicamotti 1990).

L'échantillon, de forme triangulaire, correspond

au fond d'un plat. Ses dimensions sont 5,8 cm x 5,1 cm pour une épaisseur de 1,1 à 1,6 cm. Il pèse 30,8 g. La face extérieure est recouverte de façon irrégulière d'une glaçure blanche. La face intérieure présente un décor polychrome sur fond blanc. La totalité de la scène ne nous est pas parvenue. Nous pouvons cependant distinguer deux têtes de profil, celle d'un homme qui porte une coiffe rouge-brun et jaune et celle d'un cheval. L'épiderme du personnage et la robe du cheval sont de couleur beige tandis que le dessin au trait est bleu. La terre cuite support est elle aussi de couleur beige clair.



3. - Observation en lumière naturelle (a) et en microscopie électronique à balayage (b) en mode "électrons rétrodiffusés" de la texture du tesson de majolique (BDX 2591) sur une section perpendiculaire à la surface au niveau d'un élément de décor rouge-brun. On repère, de bas en haut, la terre cuite (1), la glaçure blanche (2) riche en bulles et en cristaux non fondus, la couche de matière colorante rouge-brun (3) et enfin la glaçure transparente terminale (4).



4. - Image de la texture hétérogène et granuleuse de la couche de matière colorante correspondant au décor jaune en microscopie électronique à balayage en mode "électrons rétrodiffusés" (BDX 2591).

4. Caractéristiques physiques recherchées et méthodologie

La description de la texture et des états de surface a été effectuée au moyen d'une loupe binoculaire et 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; cet examen ne nécessite aucun prélèvement de matière. 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").

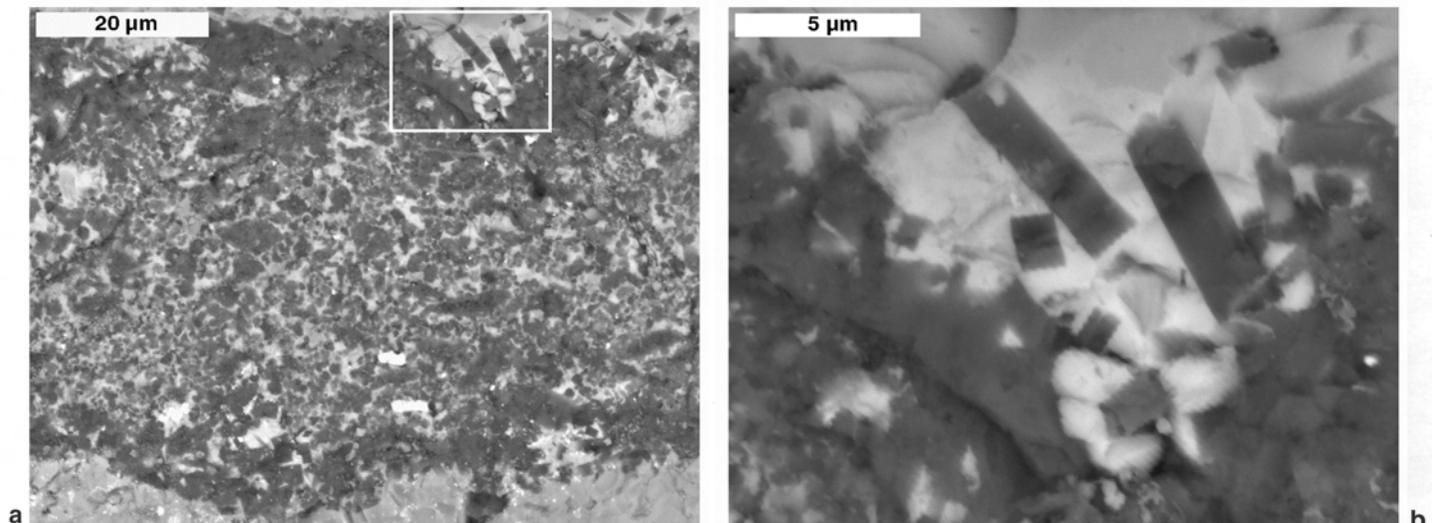
Afin d'identifier les agents chromogènes, notamment du décor, c'est la spectrométrie d'absorption optique UV-Visible qui fut utilisée en mode réflexion diffuse, directement sur l'échantillon à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Cary1-Varian) couplé à un microscope optique (Leitz, SM-

LUX-POL), au moyen d'une fibre optique. Le couplage permet de remédier au problème des dimensions des zones colorées étudiées, inférieures à la surface de la fenêtre d'analyse du spectrophotomètre, qui est de l'ordre de 1 cm^2 . L'échantillon est éclairé par un jeu de fibres optiques (Schott) dispensant une lumière de type halogène. La gamme spectrale balayée est comprise entre 400 nm et 700 nm. Les spectres d'absorption optique présentés correspondent à la moyenne d'une série de trois mesures.

La couleur procède d'une combinaison des caractéristiques intrinsèques du matériau, des conditions d'observation et de l'observateur. De

ce fait, il convient de travailler dans des conditions bien déterminées, reproductibles et de rapporter la couleur à un référentiel indépendant de l'observateur. Pour cela, on utilisera la chromamétrie afin de substituer le vocabulaire habituellement utilisé pour désigner les couleurs, par des mesures physiques. Les coordonnées chromatiques des zones étudiées et les longueurs d'onde dominantes associées ont été calculées à partir des spectres d'absorption optique. L'espace Yxy de représentation des couleurs, pour un angle solide de vision de 2° (dit espace CIE 1931) et pour l'illuminant standard D65, a été choisi en raison de la généralité de son emploi (Kowaliski 1990). Une autre représentation correspondant à l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ a également été utilisée car celui-ci permet de mieux "visualiser" les écarts entre les couleurs.

La composition élémentaire de la glaçure, des décors et de la terre cuite a été déterminée par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie sur le système Link AN 10000, couplé au microscope électronique à balayage (JEOL, JSM 820). L'analyse porte sur cinq zones distinctes d'environ $1,08 \text{ mm} \times 0,88 \text{ mm}$ pour la terre cuite, $27 \mu\text{m} \times 22 \mu\text{m}$ pour les glaçures blanche et transparente et $14 \mu\text{m} \times 11 \mu\text{m}$ pour les décors. Conformément à l'usage, les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes et représentent la moyenne de cinq mesures. Nous indiquons également la dispersion des mesures correspondant à un écart-type (1σ).



5. - Images au microscope électronique à balayage en mode “électrons rétrodiffusés” de la couche de matière colorante correspondant au décor rouge-brun (détail de la figure 3). On remarque des particules non fondues de forme arrondie (a) et sur les parties inférieure et supérieure, des cristaux de néo-formation de forme aciculaire (b) (BDX 2591).

Les phases cristallines éventuellement présentes dans la terre cuite ont été identifiées par diffraction de rayons X; ceci donnera une indication sur la température maximale atteinte lors de la cuisson. Nous avons utilisé un diffractomètre de poudre (Siemens, Krystalloflex D500 à anticathode 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).

Enfin, la micro-spectrométrie Raman dispersive (Renishaw, RM 2000) a été utilisée, directement sur tesson, afin d’identifier le colorant rouge-brun. L’échantillon a été excité à une longueur d’onde de 785 nm avec un laser à diode (le diamètre de la zone analysée est égale à $1\ \mu\text{m}$). La calibration a été effectuée par rapport au pic de silicium, situé à 520,5 nm.

5. Résultats expérimentaux et discussion

5.1. Examen des états de surface et de la texture

L’observation de la surface de l’échantillon à la loupe binoculaire montre que les décors jaune et rouge-brun ont été appliqués en sur-épaisseur sur une glaçure blanche, à partir d’un dessin d’esquisse réalisé d’un trait bleu. Les zones rouge-brun et jaune présentent un léger relief et traduisent un apport de matière non uniforme. On remarque un

réseau de tressaillures dans le décor jaune (fig. 1b). La glaçure est en bon état de conservation physique; en effet, on ne note pas “d’écailage”, de détachement, d’encroûtement ou de phénomène d’irisation.

L’examen à la loupe binoculaire d’une section polie a révélé un élément prévisible pour une céramique majolique mais que nous n’avons pas perçu lors de l’observation de la surface, à savoir la présence d’une couche superficielle transparente (fig. 3a). Celle-ci recouvre la totalité de la surface de l’échantillon et correspond à la *coperta* qui caractérise les majoliques italiennes de la Renaissance. L’observation de la section polie en lumière naturelle a permis de remarquer des particularités techniques au niveau du décor : le dessin en bleu a été logiquement réalisé en premier sur la glaçure blanche car on l’observe par endroits au-dessous des décors jaune et rouge-brun. Ce dernier a été appliqué après le motif jaune puisqu’il le recouvre à la jonction des deux couleurs. Contrairement aux deux autres couleurs, le bleu ne se présente pas comme une couche distincte mais comme une diffusion dans la couche transparente et le support blanc du décor. Nous avons également noté la présence de bulles de dimensions variables, essentiellement localisées dans la glaçure blanche. Ces bulles sont le produit du dégazage de la terre cuite support et/ou des constituants du mélange glaçurant au cours de la cuisson. Elles contribuent à l’opacité (Rhodes 1999).

Couleur observée	Coordonnées chromatiques								Couleur mesurée
	λ_d (nm)	P_e (%)	Y	x	y	L*	a*	b*	
Glaçure blanche	576,84	10,79	52,112	0,332	0,348	77,348	0,403	8,891	"blanc" (D65 : 0,313 ; 0,329)
Décor jaune	576,37	62,94	38,893	0,423	0,444	68,674	0,455	50,904	jaune clair (jaune : 575-580 nm)
Décor rouge brun	590,73	45,06	8,788	0,433	0,370	35,574	15,944	18,844	orange foncé (orange : 585-600 nm)
Décor beige	575,70	47,52	21,063	0,394	0,418	53,018	-0,754	30,281	Jaune foncé (jaune : 575-580 nm)
Décor bleu	486,69	3,34	19,085	0,304	0,326	50,786	-1,647	-1,654	Bleu verdâtre foncé (bleu verdâtre : 482-487 nm)

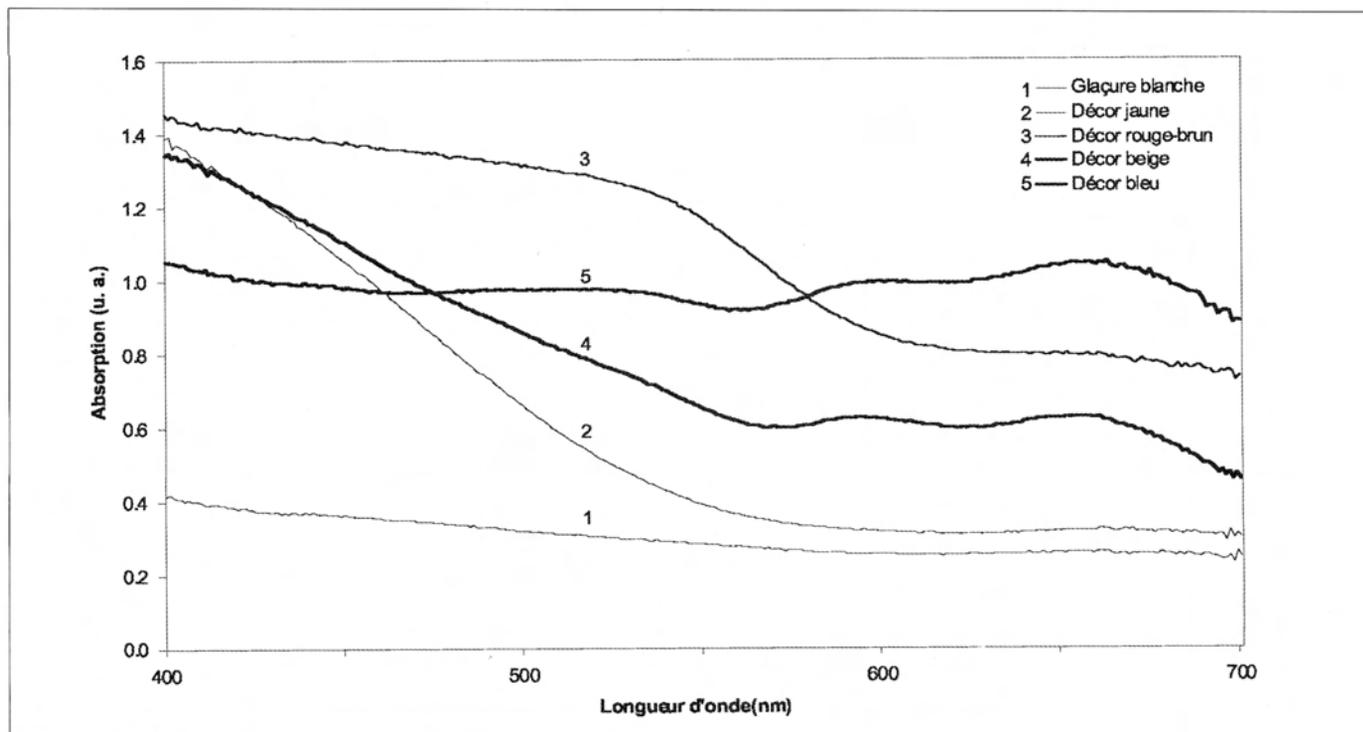
Tableau 1. Coordonnées chromatiques de la glaçure blanche et des différentes couleurs du décor du tesson de céramique majolique du XVI^e siècle (BDX 2591) étudié dans les systèmes (Yxy) et (L*a*b*) et longueurs d'onde dominantes associées λ_d (P_e : pureté d'excitation). La contribution de la glaçure transparente est incluse dans toutes ces données.

Oxydes	Glaçures		Décors		
	Glaçure blanche	Glaçure transparente	Rouge brun	Jaune	Bleu
SiO ₂	57,75 ± 0,69	60,06 ± 1,03	47,56 ± 1,83	26,28 ± 2,14	55,12 ± 1,17
Al ₂ O ₃	3,61 ± 0,18	5,04 ± 1,10	12,04 ± 0,38	1,54 ± 0,16	2,94 ± 0,33
CaO	1,12 ± 0,36	2,11 ± 0,15	0,90 ± 0,22	2,14 ± 0,22	1,74 ± 0,07
MgO	0,20 ± 0,07	0,81 ± 0,25	0,65 ± 0,18	nd	nd
Na ₂ O	0,82 ± 0,05	0,99 ± 0,13	0,44 ± 0,03	0,41 ± 0,17	0,70 ± 0,06
K ₂ O	5,90 ± 0,11	6,66 ± 0,80	12,81 ± 0,26	3,17 ± 0,21	6,37 ± 0,20
PbO	25,08 ± 0,56	22,60 ± 0,63	14,99 ± 0,33	39,35 ± 0,73	28,24 ± 1,08
SnO ₂	4,73 ± 0,34	nd	nd	12,79 ± 1,28	nd
Fe ₂ O ₃	0,33 ± 0,07	0,98 ± 0,17	9,98 ± 1,85	2,19 ± 0,40	2,71 ± 0,46
CuO	nd	nd	nd	nd	nd
MnO	nd	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	nd	nd	nd	0,85 ± 0,09
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
Sb ₂ O ₃	nd	nd	nd	12,13 ± 1,47	nd
As ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	0,91 ± 0,09
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd
TiO ₂	nd	0,10 ± 0,07	0,32 ± 0,17	nd	nd
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd
Cl	0,21 ± 0,02	0,27 ± 0,09	0,17 ± 0,04	nd	0,23 ± 0,04
S	0,26 ± 0,04	0,37 ± 0,11	0,24 ± 0,04	nd	nd
Total	100,01	99,99	100,00	100,00	99,81

Tableau 2. Céramique majolique (XVI^e siècle) trouvée à Ravello (BDX 2591). Analyse élémentaire par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie des glaçures blanche et transparente et des différents décors. Les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes et représentent la moyenne de cinq mesures. L'incertitude correspond à un écart-type (1 σ) ; elle inclut la dispersion entre les mesures, l'incertitude sur la statistique de comptage et l'incertitude d'étalonnage (nd : non détecté). La glaçure blanche, support du décor, est alcalino-plombifère et opacifiée à l'étain. Le décor rouge-brun serait à base d'ocre. La composition du décor jaune est inattendue (Si, Pb, Sb et Sn). Le dessin bleu est à base de cobalt.

L'observation en microscopie électronique à balayage, en mode "électrons rétrodiffusés", de la section polie, révèle dans la glaçure blanche, la présence de nombreux cristaux non fondus, identifiés par analyse élémentaire comme des cristaux de quartz et de feldspath potassique ainsi que des bulles (fig. 3b). La glaçure transparente est relativement homogène et d'une épaisseur moyenne inférieure à celle de la glaçure blanche (approximativement 100 micromètres - μ m- par rapport à 200 μ m). Le décor jaune (d'une épaisseur moyenne de 20 μ m) est

formé d'un agrégat de grains fins (fig. 4) de forme et de dimensions variables (inférieures à 4 μ m) ; il correspond à l'application d'une matière colorante préalablement broyée. De même, le décor rouge-brun (fig. 5), d'une épaisseur moyenne de 50 μ m, se présente comme une suspension de particules : au milieu de la couche, celles-ci sont de forme arrondie (en majorité de granulométrie inférieure à 2 μ m) et sur les parties supérieure et inférieure, leur forme est aciculaire (fig. 5b). La forme de ces dernières suggère qu'il s'agit de cristaux de



6. - Spectres d'absorption optique, en mode réflexion diffuse, de la glaçure blanche et des différents décors du tesson de majolique (BDX 2591). Au niveau du décor bleu (ainsi que du décor beige), l'observation de trois bandes centrées respectivement à 530, 590 et 650 nm met en évidence la présence de l'ion chromogène Co^{2+} .

dévitrification formés pendant le refroidissement (Schvoerer 1994). Leur présence sur les deux côtés, vers la glaçure transparente et vers la glaçure blanche, montre que le décor rouge-brun a réagi de la même manière avec son environnement. On note également la présence de quelques cristaux de dévitrification à l'interface glaçure blanche - terre cuite support. Ceci pourrait traduire, d'après nos travaux en cours (Ben Amara 2002), l'application de la glaçure blanche sur un support cuit; en effet, en raison de la présence d'alcalins dans cette glaçure (tableau 2), le développement de cristaux de dévitrification à l'interface glaçure/terre cuite est plus important lors de l'application du mélange glaçurant sur support cru par rapport à un support préalablement cuit.

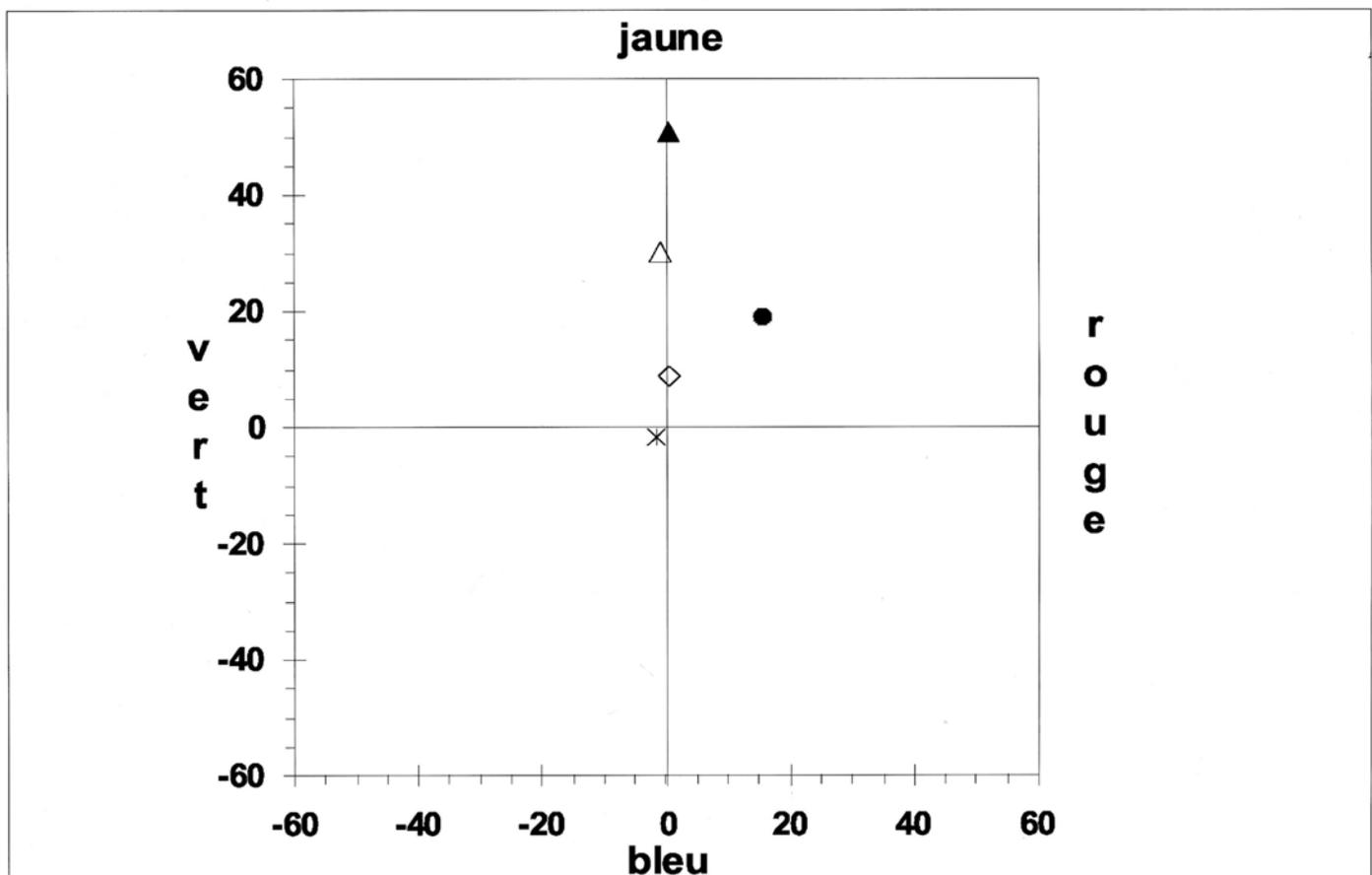
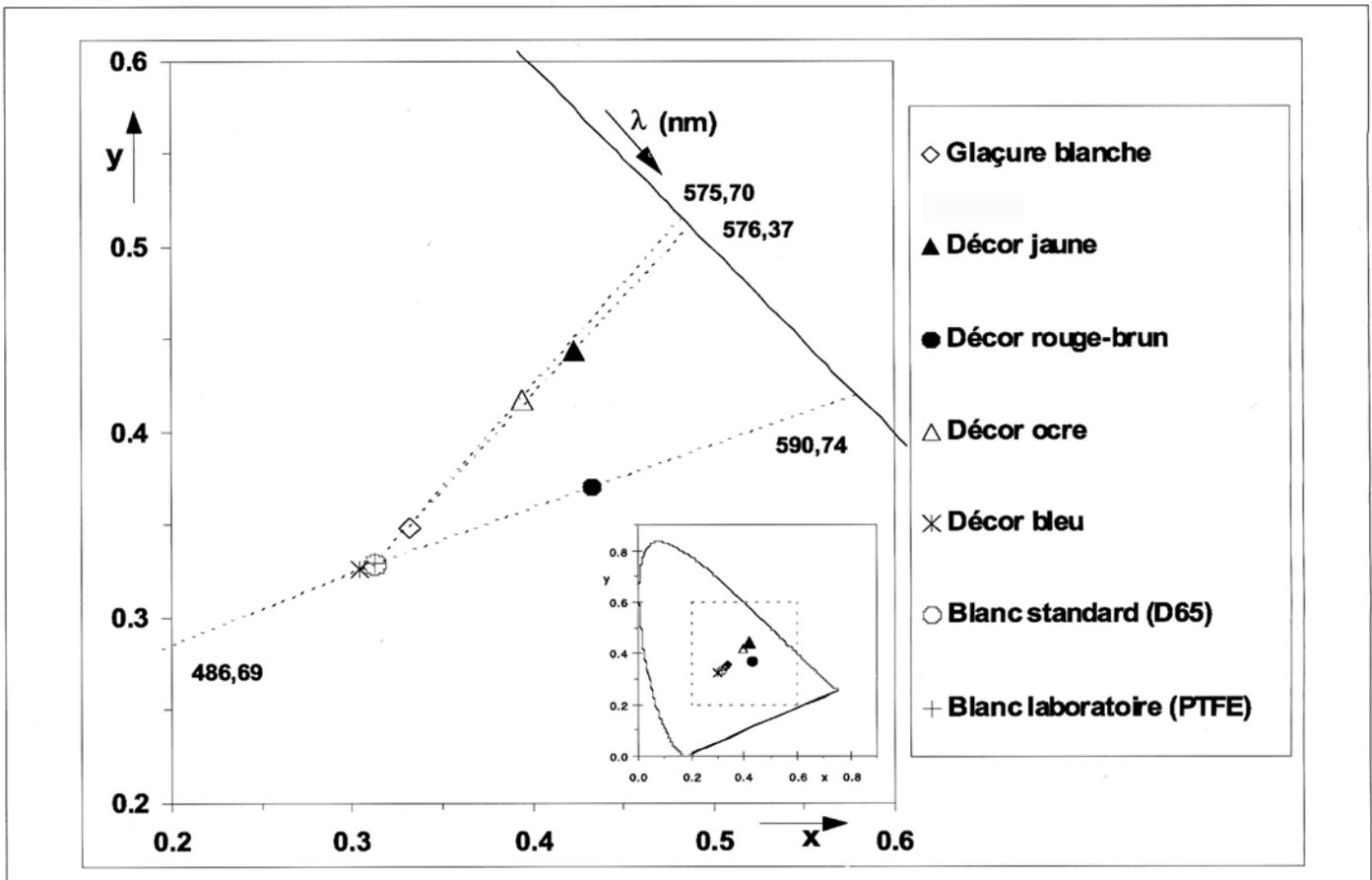
5.2. Caractéristiques des glaçures et des décors

5.2.a. La glaçure blanche et la glaçure transparente

Mesure de la couleur du fond blanc sur lequel se détache le décor. En fonction de la texture de cet échantillon, la contribution de la glaçure transparente à la couleur est incluse dans les mesures effectuées sur la glaçure blanche et les décors. Le spectre d'absorption optique de la glaçure

blanche, sur la surface interne, montre une faible absorption relativement constante entre 400 et 700 nm (fig. 6). Les coordonnées chromatiques de cette glaçure (tableau 1) sont voisines de celle du blanc standard D65 ($x=0,313$; $y=0,329$) avec une légère tendance jaune pâle ($\lambda_d = 576,84$ nm) (Kelly 1976) (fig. 7).

Composition élémentaire de la glaçure blanche. Il s'agit d'une glaçure alcalino-plombifère potassique (tableau 2) dont l'aspect opaque blanc est dû essentiellement à la présence d'étain ($\text{SnO}_2 = 4,73$ %) sous forme de cristaux de cassitérite (SnO_2) mis en évidence par diffraction de rayons X, réalisée sur un prélèvement de glaçure blanche. Ceci n'exclut pas le fait que l'étain puisse aussi être présent sous d'autres formes. Il est probable que les cristaux de quartz non fondus au sein de la glaçure blanche renforcent l'effet de l'oxyde d'étain dans le phénomène d'opacification. En effet, on sait que l'opacité de glaçures pré-islamiques est parfois liée à la seule présence de cristaux de quartz et de feldspaths (Mason 1997). Nous retrouvons bien le *bianco*, c'est-à-dire une glaçure plombifère blanche opacifiée à l'étain, qui sert classiquement de support au décor peint des majoliques italiennes.



7. - Localisation des mesures effectuées à partir des différentes colorations du décor et de son support (sur la face interne) dans les espaces chromatiques Yxy (CIE 1931) (a) et L*a*b* (CIE1976) (b) (BDX 2591).

Composition élémentaire de la glaçure transparente. Cette glaçure est également alcalino-plombifère potassique mais elle est transparente (tableau 2). C'est la *coperta* décrite par les traités anciens, qui caractérise les majoliques italiennes à partir de la fin du XV^e siècle. Les compositions élémentaires assez proches entre la glaçure transparente et la glaçure blanche laissent penser que cette dernière a été préparée à l'aide d'un mélange analogue à celui de la glaçure transparente auquel on a ajouté le composé stannifère. Ici, l'ajout d'étain s'accompagne normalement d'une diminution relative de la teneur de tous les autres constituants, à l'exception de celle du plomb qui augmente. Nous pensons que cela traduit l'usage de la *calcine* (mélange d'oxyde de plomb qui sert de fondant, et d'oxyde d'étain, qui joue le rôle d'opacifiant). La composition élémentaire des glaçures de cet échantillon correspond aux caractéristiques générales des majoliques à partir du milieu du XV^e siècle (Tite 1991).

5.2.b. Le décor rouge-brun

Couleur. Le spectre d'absorption optique enregistré montre une bande large entre 400 et 570 nm (fig. 6). Les mesures de la couleur de ce décor (tableau 1) le localisent dans la région orange, $x = 0,433$; $y = 0,370$ (fig. 7). La réflectance est faible ($Y = 8,788$).

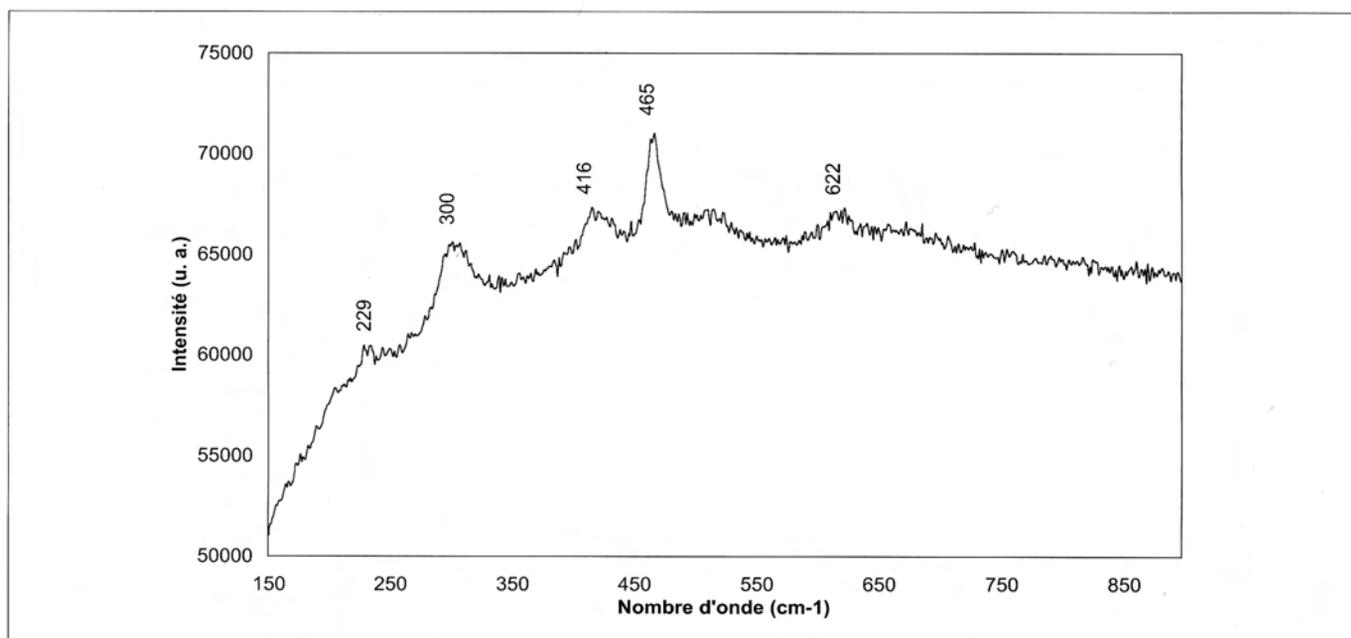
Composition élémentaire. Le décor rouge-brun nous était apparu comme une suspension de particules. L'analyse élémentaire sur des aires planes de $(14 \times 11) \mu\text{m}^2$ montre que le décor rouge-brun (tableau 2) contient essentiellement du silicium ($\text{SiO}_2 = 47,56 \%$), du plomb ($\text{PbO} = 14,99 \%$), du potassium ($\text{K}_2\text{O} = 12,81 \%$), de l'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,04 \%$) et du fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,98 \%$). Des analyses ponctuelles, au niveau des différentes particules constituant le décor, montrent que les grains de forme arrondie se distinguent des cristaux aciculaires (fig. 5) par des teneurs plus élevées en aluminium (15,36 % par rapport à 10,41 % en Al_2O_3) et en fer (12,96 % par rapport à 5,66 % en Fe_2O_3) et moins élevées en silicium (49,15 % par rapport à 63,46 % en SiO_2). Une cartographie de rayons X réalisée au niveau du décor rouge-brun montre la présence de particules riches en fer ($66,10 \pm 6,94 \%$ en Fe_2O_3). Ces particules correspondent à l'hématite dont la présence a été

confirmée par analyse Raman effectuée directement sur la surface de l'échantillon au niveau du décor rouge-brun. Le spectre Raman (fig. 8) montre essentiellement les pics caractéristiques de l'hématite (à 229, 300, 416 et 622 cm^{-1}) (Edwards 1998). On note également l'absence d'une bande large vers 790 cm^{-1} caractéristique des argiles (Edwards 1998). La présence de l'hématite ainsi que les teneurs élevées en aluminium et en potassium suggèrent l'utilisation d'une ocre (argile contenant de l'hématite) pour la réalisation de ce décor. Contrairement à l'hématite, l'argile a été totalement détruite pendant la cuisson. La présence de ce rouge-brun parmi les couleurs du décor traduit la technicité du céramiste qui a décoré et cuit cet objet, suffisamment pour détruire la phase argileuse sans détruire l'hématite. Le "rouge" est une couleur assez rarement utilisée dans les décors parce que très difficile à obtenir. Il est intéressant de remarquer que les céramistes du XVI^e siècle en Italie ne sont pas les seuls à savoir produire des décors rouges. En effet, vers la même époque en Turquie, à Iznik, on fabrique une très belle céramique comportant des éléments de décor rouge dont l'éclat est également accentué par l'utilisation d'une glaçure terminale transparente.

5.2.c. Le décor jaune

Couleur. Le spectre du décor jaune présente une bande d'absorption large entre 400 et 550 nm (fig. 6). Conformément à la perception colorée de cette région, les coordonnées chromatiques de ce décor se disposent de manière cohérente dans l'espace des jaunes ($\lambda_d = 576,37 \text{ nm}$). Les coordonnées chromatiques enregistrées (tableau 1) sont les suivantes: $x = 0,423$; $y = 0,444$ (fig. 7).

Composition élémentaire. L'analyse élémentaire sur des aires de $(11 \times 14) \mu\text{m}^2$ révèle des teneurs en plomb ($\text{PbO} = 39,35 \%$) et en étain ($\text{SnO}_2 = 12,79 \%$) bien supérieures à celle des autres zones étudiées. Par ailleurs, l'antimoine est détecté ($\text{Sb}_2\text{O}_3 = 12,13 \%$). A partir de ces deux observations nous avons émis l'hypothèse d'une coloration par un mélange d'étain (sous forme de cassitérite SnO_2) et d'antimonate de plomb (de formule générale $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). Ce dernier est connu à la fois comme colorant – on parle de *jaune de plomb* ou *jaune de Naples* (Wainwright 1986). Cependant, des analyses ponctuelles de plusieurs grains, de



8. - Spectre Raman enregistré, directement sur le tesson étudié (BDX 2591), au niveau du décor rouge-brun. Les raies à 229, 300, 416 et 622 cm^{-1} sont caractéristiques de l'hématite. On constate aussi une raie à 465 cm^{-1} spécifique du quartz (Edwards, Tait, 1998).

SiO₂	50,59 ± 1,56	Al₂O₃	15,57 ± 0,36	CaO	21,20 ± 0,72	MgO	3,01 ± 0,16
Na₂O	0,44 ± 0,09	K₂O	2,08 ± 0,22	Fe₂O₃	5,04 ± 0,19	PbO	nd
SnO₂	nd	ZnO	nd	TiO₂	0,66 ± 0,03	P₂O₅	0,93 ± 0,07
CuO	nd	MnO	nd	Cr₂O₃	nd	Cl	0,32 ± 0,05
S	0,16 ± 0,04	Sb₂O₃	nd	CoO	nd	As₂O₃	nd
Terre cuite support				Total : 100,00			

Tableau 3. Céramique majolique (XVI^e siècle) trouvée à Ravello (BDX 2591). Analyse élémentaire par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie de la terre cuite (moyenne de cinq mesures sur des aires planes de 1,08 mm x 0,88 mm). L'incertitude correspond à un écart-type (1σ) ; elle inclut la dispersion entre les mesures, l'incertitude sur la statistique de comptage et l'incertitude d'étalonnage (nd : non détecté). On remarque le fort caractère calcique de cette terre cuite.

contraste chimique différent (fig. 4), constituant le décor jaune, – de granulométrie supérieure à 4 μm –, montrent la présence en même temps de plomb, silicium, antimoine et étain à des teneurs variables. C'est un résultat inattendu car habituellement les matières colorantes jaunes sont soit à base d'antimoine et de plomb (jaune de Naples) (Wainwright 1986; Mass 1997), soit à base de plomb et d'étain (jaune de plomb et d'étain) (Kühn 1968 ; Martin 1990). On n'est pas non plus dans le cas d'un colorant contenant seulement du plomb, de l'étain et de l'antimoine (Rooksby 1964 ; Ravaud 1998) il contient en plus du silicium. Ce colorant n'est donc pas "classique". Etant donné sa texture, il a dû être préparé sous forme de fritte. Il pourrait constituer une très intéressante particularité technologique spécifique d'un atelier de production à une époque déterminée.

5.2.d. Le décor bleu

Couleur. Les mesures en absorption optique en mode réflexion diffuse indiquent la présence de trois bandes d'absorption centrées respectivement à 530 nm, 590 nm et 650 nm (fig. 6) que l'on peut attribuer à l'ion cobalt dans un état de valence 2+ (Co^{2+}) (Lajarte 1979 ; Dubernet 1996). Les coordonnées chromatiques (tableau 1) situent la couleur de ce décor ($\lambda_d = 486,69$ nm) dans le domaine chromatique bleu verdâtre (482 – 487 nm) (Kelly 1976). La pureté d'excitation est faible ($P_e = 3,34$ %) ce qui traduit une contribution importante de la glaçure blanche pour la zone analysée.

Composition élémentaire. L'analyse élémentaire confirme les résultats obtenus en spectrométrie d'absorption optique, c'est-à-dire une coloration ionique au cobalt ($\text{CoO} = 0,85$ %). Il ne s'agit plus

ici d'une coloration à base de particules dispersées comme pour le rouge-brun et le jaune. L'impression d'opacité est due au fait que le décor bleu est appliqué sur la glaçure blanche qui est opaque. Le fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,71 \%$) et l'arsenic ($\text{As}_2\text{O}_3 = 0,91 \%$) sont associés au minerai de cobalt. La présence de ces éléments permettrait éventuellement de localiser l'origine géologique de la matière première (Gratuze 1996).

5.2.e. Le décor beige

Couleur. Le spectre d'absorption optique du décor beige présente une bande large entre 400 et 550 nm ainsi que trois petites bandes d'absorption "parasites" centrées respectivement à 530 nm, 590 nm et 650 nm corrélées à l'ion cobalt Co^{2+} , résultant de la diffusion du trait bleu dans le décor beige (fig. 6). Les coordonnées chromatiques (tableau 1) situent la couleur de ce décor dans la région chromatique jaune (fig. 7).

Composition élémentaire. L'étude précédente de cet échantillon a été effectuée sur une section prélevée au niveau de la coiffe du cavalier ; aucune analyse du décor beige par fluorescence de rayons X n'était possible à ce niveau. Cependant, l'analyse qualitative du décor a été réalisée directement sur la surface de l'échantillon et signale seulement la présence du fer comme élément chromogène.

5.3. Nature de la terre cuite support

5.3.a. Analyse élémentaire

Les résultats des analyses élémentaires en fluorescence X réalisées sur le substrat de terre cuite, sont exprimés en pourcentage d'oxydes pondéraux (tableau 3). La terre cuite est calcique ($\text{CaO} = 21,20 \%$) et correspond aux caractéristiques habituelles semble-t-il des supports de la céramique majolique à partir de la moitié du XV^e siècle (Tite 1991). Malgré la présence du fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,04 \%$), la couleur du support est beige clair sans doute à cause de son caractère calcique (Maniatis 1983).

5.3.b. Analyse cristallographique

En diffraction de rayons X, nous avons mis en évidence la présence de quartz (SiO_2), de gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) et de diopside alumineux ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$). La présence de ces deux dernières phases dites de "haute température" permet de pro-

poser une température de cuisson voisine de 900-950 °C (Peters 1978).

6. Bilan

L'étude physique de ce fragment très typique de céramique majolique apporte des informations d'ordre technologique qui renseignent sur la "recette" d'un atelier. Ce type de données, si elles étaient systématiquement recherchées, pourrait servir de marqueur technologique ou de provenance.

Le décor jaune, comme le décor rouge-brun, est formé d'une suspension de grains de formes et de dimensions variables. Le colorant jaune est singulier et différent des colorants "classiques", le jaune de Naples ou le jaune de plomb et d'étain : il contient tous ces éléments Si, Pb, Sb, Sn et a été préparé sous forme de fritte.

Le décor rouge-brun a été vraisemblablement réalisé avec une ocre grâce à une cuisson bien maîtrisée qui détruit la phase argileuse sans altérer l'hématite.

A partir des données de l'analyse, on peut envisager de reconstituer la technique de fabrication de ce tesson de majolique : au départ, une glaçure alcalino-plombifère potassique opacifiée à l'étain a été appliquée sur un support céramique calcique. Ensuite, le céramiste a dessiné en bleu (avec un colorant à base de cobalt) l'esquisse des personnages du décor avant de procéder au remplissage avec les autres colorants. Enfin, pour donner au décor des couleurs plus vives, une glaçure alcalino-plombifère potassique transparente a été appliquée sur la totalité de l'échantillon avant une ultime cuisson.

En ce qui concerne le protocole de cuisson évoqué dans le paragraphe consacré à l'état des connaissances, l'examen approfondi de la texture du tesson de la majolique recueilli à Ravello n'apporte pas d'élément qui permettrait de modifier le schéma proposé.

Bibliographie

Ben Amara 2002: A. Ben Amara - *Céramiques glaçurées de l'espace méditerranéen (IX^e-XVII^e siècles): matériaux, techniques et altération*, Thèse de Physique des Archéomatériaux, Université de Bordeaux 3, 259-284.

- De Menthière 1994:** G.S. De Menthière, F. Citéra - *La restauration de la faïence et de la porcelaine*, éd. Armand Colin, 1994, p. 25-26.
- Dubernet 1996:** S. Dubernet, M. Schvoerer - *Verres romains à scènes de spectacles d'Excisum (Villeneuve sur lot - Eysses, France). II - Origine de la couleur et implications technologiques*, in *Verre*, 2, 4, 1996, p. 26-33.
- Edwards 1998:** H.G.M. Edwards, J.F.K. Tait - *FT-Raman spectroscopic study of decorated stained glass*, in *Applied Spectroscopy*, 52, 5, 1998, p. 679-682.
- Fourest 1962:** H.-P. Fourest - *En avant-propos sur la majolique italienne*, in *Cahier de la céramique, du verre et des arts du feu*, 25, 1962, p.12-20.
- Fourest 1972:** H.-P. Fourest, A. Fay - *Majoliques européennes de la Renaissance*, in *Cahiers de la céramique, du verre et des arts du feu*, 51, 1972, p. 10-26.
- Fourest 1982:** H.-P. Fourest - *La céramique européenne*, éd. Fernand Nathan, 1982, p. 41-46.
- Giacomotti 1974:** J. Giacomotti - *Catalogue des majoliques des musées nationaux*, éd. des Musées Nationaux, Paris, 1974, p. 152-153.
- Giacomotti 1990:** J. Giacomotti, O. Ferrari, V. Montefusco - *Faïences et porcelaines Italie*, éd. Fabri, 1990, p. 12.
- Gratuze 1996:** B. Gratuze, I. Soulier, M. Blet, L. Vallauri - *De l'origine du cobalt: du verre à la céramique*, in *Revue d'Archéométrie*, 20, 1996, p. 77-94.
- Kelly 1976:** K.L. Kelly, D.B. Judd - *Color – Universal Color Language and Dictionary of Color Names*, National Bureau of Standards, New York, Special Publication 440, 1976.
- Kowaliski 1990:** P. Kowaliski - *Vision et mesure de la couleur*, Collection Physique Fondamentale et Appliquée, éd. Masson, 1990, p. 137-139 et 159-161.
- Kühn 1968:** H. Kühn - *Lead-tin yellow*, in *Studies in Conservation*, 13, 1968, p. 7-33.
- Lahaussais 1994 :** C. Lahaussais - *La céramique*, Collection Arts et Techniques, éd. Massin, 1994, p. 32.
- Lajarte 1979:** S. Lajarte - *Les verres colorés*, in *L'actualité chimique*, 1979, p. 30-36.
- Maniatis 1983:** Y. Maniatis, A. Simopoulos, A. Kostikas, V. Perdikatsis - *Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays: the role of Ca*, in *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 11, 1983, p. 773-781.
- Martin 1990:** E. Martin, R.D. Duval - *Les deux variétés de jaune de plomb et d'étain: étude chronologique*, in *Studies in Conservation*, 35, 1990, p. 117-136.
- Mason 1997:** R.B. Mason, M.S. Tite - *The beginnings of tin-opacification of pottery glazes*, in *Archaeometry*, 39, 1, 1997, p. 41-58.
- Mass 1997:** J.L. Mass, R.E. Stone, M.T. Wypyski - *An investigation of the antimony-containing minerals used by the Romans to prepare opaque colored glasses*, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 462, 1997, p. 193-204.
- Peduto 1996:** P. Peduto - *Un giardino-palazzo islamico del secolo XIII: l'artificio di villa Rufolo a Ravello*, in *Apollo*, Bollettino dei Musei Provinciali del Salernitano, XII, 1996, p. 57-72.
- Peduto 2000:** P. Peduto - *La ceramica come indicatore socio-economico – La ceramica della villa patrizia dei Rufolo a Ravello (Salerno)*, in *XXXIII Convegno Internazionale sulla Ceramica Savona, complesso monumentale del Priamàr 26-28 Maggio 2000*.
- 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.
- Ravaud 1998:** E. Ravaud, J.-P. Rioux, S. Loire - *Changement de composition d'un pigment jaune peu connu – Pietro Berrettini, dit Pierre de Cortone – La rencontre de Vénus et d'Enée*, in *TECHNE*, 7, 1998, p. 99-102.
- Rhodes 1999:** D. Rhodes - *Terres et glaçures – Les techniques de l'émaillage*, éd. Dessain et Tolra, Paris, 1999.
- Rooksby 1964:** H.P. Rooksby - *A yellow cubic lead tin oxide opacifier in ancient glasses*, in *Physics and Chemistry of Glasses*, 5, 1, p. 20-25.
- Rosen 1995:** J. Rosen - *La faïence dans la France du XIV^e au XIX^e siècle: histoire et technique*, éd. Errance, 1995, p. 13-19, 37-45, 83-84.
- Schvoerer 1992:** M. Schvoerer, C. Ney, C. Raffailac-Desfosse, P. Peduto - *Bacini et tesselles en céramique glaçurée de l'église San Giovanni del Toro, Ravello*, in *Apollo*, VIII, 1992, p. 74-96.
- Schvoerer 1994:** M. Schvoerer, C. Raffailac-Desfosse, F. Bechtel, C. Ney, R. Chapoulie - *Détection grâce à leur luminescence, de cristaux de dévitrification dans des glaçures médiévales: implications technologiques*, in *Conservation et restauration des vitraux*, Actes des Journées d'études du Centre International du Vitrail, Bourges 28-29/10/1993, 1994, p. 131-161.

Soustiel 1985: J. Soustiel - *La céramique islamique*, éd. Office du livre, Fribourg, 1985, p. 169-170.

Tite 1991: M.S. Tite - *Technological investigations of Italian Renaissance ceramics*, in *Italian Renaissance pottery*, éd. British Museum Press, London, 1991, p. 280-285.

Wainwright 1986: I.N.M. Wainwright, J.M. Taylor, R.D. Harley - *Lead antimonate*

yellow, in *Artist's pigments: a handbook of their history and characteristics*, 1, 1986, p. 219-254.

Widemann 1990: F. Widemann, P. Peduto, M. Romito, S. Vitolo, P. Giovannini - *Villa Rufolo di Ravello: le campagne di scavo del 1988-89 risultati preliminari*, in *Rassegna Storica Salernitana*, VII 2, 9^{ème} série, éd. Boccia Editore, 1990, p. 251-286.

DÉCOR DE LUSTRE MÉTALLIQUE ET CÉRAMIQUE GLAÇURÉE

éditeurs
Max Schvoerer, Claude Ney et Paolo Peduto

ESTRATTO - TIRÉ-A-PART - OFF PRINT
