ArcheoSciences

Revue d'archéométrie

29 | 2005

Varia

Carreaux glaçurés provenant d'un château du Duc de Berry (Mehun-sur-Yèvre, fin XIV^e siècle) : recherche d'indices techniques

Ayed Ben Amara, Nicole Gourdon-Platel, Françoise Bechtel, Max Schvoerer et Philippe Bon

Édition électronique

URL : <https://journals.openedition.org/archeosciences/441>

DOI : 10.4000/archeosciences.441

ISBN : 978-2-7535-1594-9

ISSN : 2104-3728

Éditeur

Presses universitaires de Rennes

Édition imprimée

Date de publication : 31 décembre 2005

Pagination : 21-34

ISSN : 1960-1360

Référence électronique

Ayed Ben Amara, Nicole Gourdon-Platel, Françoise Bechtel, Max Schvoerer et Philippe Bon, « Carreaux glaçurés provenant d'un château du Duc de Berry (Mehun-sur-Yèvre, fin XIV^e siècle) : recherche d'indices techniques », *ArcheoSciences* [En ligne], 29 | 2005, mis en ligne le 31 décembre 2007, consulté le 28 janvier 2022. URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/441> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/archeosciences.441>

Carreaux glaçurés provenant d'un château du Duc de Berry (Mehun-sur-Yèvre, fin XIV^e siècle) : recherche d'indices techniques

Ayed BEN AMARA*, Nicole GOURDON-PLATEL*, Françoise BECHTEL*, Max SCHVOERER* et Philippe BON**

Résumé : À la fin du XIV^e siècle, des céramistes d'Espagne vont exporter leur savoir-faire en France à la demande du duc Jean de Berry (1340 - 1416). Des matériaux nouveaux et des techniques avancées sont ainsi mis en œuvre dans un contexte d'échange entre régions européennes (Valence, Gérone et Berry, Bourgogne). Une particularité des céramiques glaçurées produites est de présenter un décor de couleur bleue, ce qui est innovant pour l'époque en France. On entreprend dans cette étude de compléter les observations des archéologues en déterminant les caractéristiques physiques des matériaux (colorants, texture et constituants de la glaçure et de la terre cuite) et en recherchant des indices sur les techniques de fabrication.

L'étude montre que les carreaux sont recouverts de glaçures plombifères ou alcalino-plombifères opacifiées à l'oxyde d'étain avec des teneurs anormalement élevées (jusqu'à 36 % en SnO₂). Pour les carreaux monochromes, les mélanges glaçurants alcalino-plombifères ont été appliqués sur des supports calciques préalablement cuits avant de subir une deuxième cuisson. Pour les carreaux à décor polychrome, les glaçures sont alcalino-plombifères pour les carreaux ayant un support blanc alors qu'elles sont plombifères pour les supports rouges. La différence de coloration des terres cuites calciques est due à la variation des teneurs en calcium et en fer, à la présence de la calcite et vraisemblablement à l'atmosphère de cuisson plus au moins oxydante. Les colorants utilisés sont classiques : il s'agit du fer, du manganèse, du cuivre et du cobalt respectivement pour les glaçures de couleur jaune, parme, bleu turquoise et bleue. Les décors jaunes à bruns, en lumière diffuse, correspondent à des décors de lustre métallique de couleur dorée à la réflexion spéculaire.

Abstract: At the end of 14th century, ceramists from Valencia (Spain) will export their know-how to France at the request of the duke Jean de Berry (1340 - 1416). New materials and advanced techniques are thus put in an exchange context between two European areas (Gerona and Bourgogne). A characteristic of the produced glazed ceramics is to present a blue decoration, which is innovating at this time in France. In this study, we tried to complete the data collected by the archaeologists and to determine the physical characteristics of the materials (colouring agents, texture and components) and clues concerning the manufacturing techniques.

The study reveals that the tiles are covered with lead glazes or alkali-lead glazes, which are opacified with abnormally high tin rates (up to 36 % SnO₂). For the monochromatic tiles, the alkali-lead glazing mixtures were applied on calcareous supports, which were fired before a second firing (for the glaze). For the polychromatic tiles, the glazes are alkali-lead containing on the tiles with a white support whereas they are lead containing for the red supports. The difference in the colours of the calcareous bodies is due to the variation of the calcium and iron content and of the calcite concentration. The used colouring agents are traditional: iron, manganese, copper and cobalt respectively for the yellow, Parma, turquoise blue and blue colours. The yellow to brown decorations correspond to lustre ware decorations.

Mots-clés : Carreaux glaçurés, technique de fabrication, Duc de Berry, XIV^e siècle, Mehun-sur-Yèvre, décor bleu, lustre métallique.

Key-words: Tiles, technological investigation, duke Jean de Berry, XIVth century, blue decoration, metallic luster.

1. Problématique - objectif

Des carreaux de pavement glaçurés ont été mis au jour lors des fouilles du château du duc de Berry à Mehun-sur-Yèvre (département du Cher, France), à 20 km au nord-ouest de Bourges (Bon, 1991). Ils sont considérés comme les premières «faïences» bleues, différant de tout ce qui était fabriqué en France à la fin du XIV^e siècle. Les données historiques existantes permettent d'entrevoir les circonstances qui ont conduit à cette innovation. Encore faut-il déterminer des indices objectifs sur leurs techniques de fabrication pour évaluer le caractère innovant de ces carreaux, en dehors de l'utilisation des décors bleus.

Par ailleurs, l'archéologue P. Bon, responsable du musée Charles VII (Mehun-sur-Yèvre) et du groupe historique et archéologique de la région de Mehun-sur-Yèvre, distingue dans ce corpus deux groupes en fonction de la couleur du support céramique. La première série est dite à terre cuite «blanche» et la seconde à terre cuite «rouge» (Bon, 1992, 1993). Il s'interroge sur l'origine de cette différence de coloration et si elle traduit l'appartenance de ces carreaux à un ou plusieurs centres de production. Une comparaison des caractéristiques physiques de ces deux séries permettrait d'apporter des éléments de réponse objectifs.

* Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, Université de Bordeaux 3/CNRS (IRAMAT, UMR5060), Maison de l'Archéologie, 33607 PESSAC Cedex, France. ayed.ben-amara@u-bordeaux3.fr

** Musée Charles VII, Place Général Leclerc, 18500 MEHUN-SUR-YÈVRE, France.

1.1. Les premiers «bleus» de France : données historiques

Au XIV^e siècle, le château de Mehun-sur-Yèvre, à quelques kilomètres de la ville de Bourges (département actuel du Cher), est une des résidences du duc Jean de Berry (1340-1416), troisième fils de Jean II le Bon et de Bonne de Luxembourg (Bon, 1992). C'est en 1367 que le duc de Berry entreprit les travaux de construction du château de Mehun-sur-Yèvre sur les infrastructures d'édifices à vocation défensive ayant appartenu aux princes et seigneurs de Mehun, Courtenay et Artois (Bon, 1993). Les vestiges du château se réduisent aujourd'hui à la grosse tour (donjon) et à quelques pans de murs (Bon, 1992). Nous possédons toutefois quelques indices de ce qu'était l'édifice du temps de sa splendeur ; ainsi dans le livre des «Très Riches Heures du duc de Berry» se trouve une enluminure représentant le château au début du XV^e siècle dans son intégralité et servant de décor à la «Tentation du Christ». La figure 1 montre les différentes parties du palais et les zones fouillées (jusqu'à l'année

1993) ; seuls quelques secteurs ont été fouillés intégralement, d'autres ne l'ont été que superficiellement afin de retrouver une image de ce que furent ces constructions (Bon, 1992).

Au XIV^e siècle, l'art du pavement fait partie intégrante d'une demeure, au même titre que les tentures, le mobilier ou encore les décorations architecturales. La qualité des carreaux de pavement est en rapport avec le reste de l'ornementation et de l'architecture, ce qui explique le souhait du duc de se faire fabriquer des carreaux par des artistes de renom, apportant une technique espagnole et un savoir-faire nouveau en France. Ainsi, Jean de Berry demande et obtient auprès du duc de Gêrone, en mai 1382, que trois artisans maures des ateliers de Valence (Espagne) lui soient envoyés afin de réaliser la décoration de ses palais (Bon, 1993). Ces derniers arrivent à la fin de l'année à Bourges (Bon, 2000) ; parmi eux on reconnaît Jehan de Valence, mais aussi Jehan de Gironne qui travaillera à Dijon pour le compte du duc de Bourgogne. P. Bon suppose que deux ateliers appartenant au duc de Berry auraient pu fonctionner parallèlement : l'un à Poitiers (Jehan de Valence), l'autre à Mehun (troisième Sarrazin) (Bon, 1993). En effet, on connaît la présence d'ateliers à Poitiers et à Bourges et il est fort probable qu'à Mehun un atelier ait été construit suite à la découverte de nombreux rebuts sur le site, même si la proximité des productions berruyères peut laisser supposer le déplacement des produits finis (Bon, 1991).

Les fouilles entreprises au début des années 1980 ont montré que le bleu est une caractéristique des carreaux de Mehun-sur-Yèvre, considérés comme les premières faïences bleues de France. Les carreaux présentent une grande variété de motifs : fleurs de lys, ours, cygnes, oiseaux... On distingue deux types de carreaux :

- carreaux épais (22 mm en moyenne) constitués d'une terre cuite rougeâtre contenant des grosses inclusions blanches ; ils sont recouverts de motifs bicolores peints laissant en réserve soit le sujet, soit le fond support du motif. Ces carreaux sont comparables à d'autres découverts à Dijon et à Hesdin ;

- carreaux monochromes ou polychromes de faible épaisseur (8 à 12 mm) constitués d'une terre cuite blanche fine. Cette production est en tout point comparable aux fabrications de Poitiers et de Bourges (Bon, 1991).

P. Bon propose que les carreaux à support rouge ont été fabriqués sur place alors que les carreaux à support blanc proviennent de Bourges.

1.2. État des données physiques

Une étude de quelques carreaux du site, limitée à la présence de cobalt au niveau des décors bleus, a été réalisée à Orléans (Gratuze *et al.*, 1996 ; Blet, 1999 ; Blet et Gratuze, 1999). Les analyses effectuées par ablation laser couplée à l'ICP-MS ont montré que le colorant bleu est le même que celui utilisé pour les verres bleus de la même époque. Elle a mis en évidence un aspect de la technique du peintre consistant à déposer le colorant directement sur la terre séchée ou précuite, avant l'application du mélange glaçurant. Il a été montré également que les glaçures sont plombifères opacifiées à l'oxyde d'étain et

Figure 1 : Plan du site indiquant les zones fouillées d'où proviennent les échantillons étudiés. On distingue les différentes parties du château : A : l'entrée du site, B : chapelle, C : tour de l'Est dite des princes, D : tour carrée dite de la Reine ou des Dames, E : étables, F : chemin de ronde sud-ouest, G : caves, H : cour intérieure, I : tour nord (donjon), J : tour de l'ouest (en ruine), K : douves est, L : douves nord et M : bibliothèque (Bon, 1993).

Figure 1: Plan of the archaeological site with indicating of the excavated areas from which studied samples are coming. We can see the different parts of the castle. A: entrance, B: chapel, C: eastern tower, D: squared tower, F: southwestern wall-walk, G: cellars, H: yard, I: northern tower, J: western tower, K: eastern planks, L: northern planks and M: library (Bon, 1993).

que les décors sont associés à des glaçures plombifères transparentes (Gratuze *et al.*, 1996).

À Bordeaux, l'étude d'une première série de fragments de carreaux de Mehun-sur-Yèvre a été effectuée en parallèle (El Marraki, 1998). Les résultats obtenus ont confirmé, d'une part, que les glaçures sont plombifères opacifiées à l'étain et d'autre part, que les décors bleus sont corrélés à la présence du cobalt. Dans la série de carreaux dits à terre cuite «blanche», deux groupes ont été mis en évidence en fonction de la présence ou non d'un liseré jaune, observé en imagerie de cathodoluminescence, à l'interface terre cuite/glaçure (El Marraki, 1998).

2. Présentation du matériel étudié

Deux séries d'échantillons représentatifs ont été sélectionnées par l'archéologue afin de réaliser cette étude : huit fragments de carreaux monochromes et quinze fragments de carreaux à décor polychrome.

Les carreaux monochromes sont recouverts de glaçure de couleurs différentes : blanche (référéncé BDX5256), jaune (BDX5252), parme (BDX5251), bleu (BDX5258, BDX6033 et BDX6168) ou bleu turquoise (BDX5255 et BDX6166). Les supports sont de couleur blanche à l'exception d'un seul carreau (BDX6033) qui présente un support rouge. Ce dernier fragment est l'un des rares carreaux monochromes qui ne soit pas sur un support blanc. L'épaisseur de ces carreaux varie entre 15 et 20 mm.

Parmi les fragments des carreaux à décor polychrome, on distingue l'échantillon BDX6036 (fig. 2) issu d'un carreau polylobé recouvert d'un décor noir laissant en réserve le motif d'une fleur de lys. Il semble pour l'archéologue que ce carreau n'ait jamais été recouvert d'une glaçure ou que celle-ci a été «rongée» par l'eau. On pré-

cise que cet échantillon a été mis au jour dans les douves est du château (fig. 1). On serait devant un exemple de carreau inachevé, raté ou altéré. En ce qui concerne les autres carreaux polychromes, on note la présence de plusieurs types de motifs (fig. 2 et 3) présentés selon la classification adoptée par l'archéologue (Bon, 1992) :

* motifs héraldiques :

- La fleur de lys est de couleur blanche (BDX6168) ou jaune «doré» (BDX6004) sur fond bleu. Les fragments sont issus de carreaux à pans coupés.

- Le cygne est peint en bleu sur fond blanc sur des carreaux de forme circulaire, complété par des couleurs jaunes (BDX6002 et BDX6003) ou bleu turquoise pour le fond (BDX6034).

- Les chimères et les dragons sont regroupés fréquemment sous la dénomination animaux fantastiques, car difficiles à distinguer dans plusieurs cas. On observe sur le fragment BDX6007 une aile déployée d'un animal fantastique et des dragons sur les armoiries de Bonne de Luxembourg (BDX6037 à BDX6039). La présence de ces animaux avec des fleurs de lys sur les fragments BDX6037 et BDX6039 symbolise deux faits : le mariage de Bonne de Luxembourg avec le duc de Normandie (futur Jean II le Bon) et les liens entre les familles de France et de Luxembourg (Bon, 1993).

* motifs calligraphiques :

- Le monogramme E.V. qui signifie LE TEMPS VENRA (le temps viendra) est peint en bleu sur fond blanc (BDX5253 et BDX6005).

- Le mot LE TEMPS est écrit en toutes lettres en jaune sur fond blanc (BDX6035) sur une tomette sans couronne.

* autres motifs :

- La perruche est peinte en bleu avec un remplissage

Figure 2 : Planche montrant une partie des fragments de carreaux à décor polychrome provenant du château de Mehun-sur-Yèvre (Cher, France, XIV^e siècle). Selon l'archéologue (fig. 3), les échantillons BDX6002 et BDX6003 correspondent à des carreaux de forme circulaire décorés avec le motif du cygne. Les autres motifs sont : les armoiries de Bonne de Luxembourg (BDX6037), un animal fantastique aux ailes déployées (BDX6007, on observe sur le fragment uniquement une aile), la perruche (BDX 6006, on voit seulement la queue) et la fleur de lys (BDX6004 et BDX6036).

Figure 2: Set showing a part of multicoloured tiles pieces sampled at Mehun-sur-Yèvre castle (Cher, France, XIVth century). According to the archaeologist (fig. 3), samples BDX6002 and BDX6003 square with some circular tiles decorated with the swan motif. The others motifs are: armorial bearings of Bonne of Luxembourg (BDX6037), an imaginary animal with spread wings (BDX6007), the parrot (BDX 6006) and the lis flower (BDX6004 and BDX6036).

Figure 3 : Planche montrant quelques motifs observés sur certains carreaux à décor polychrome. Dans l'ordre alphabétique, on distingue les armoiries de Bonne de Luxembourg, le cygne, l'animal fantastique, la perruche, la tomette sans couronne sur laquelle est écrite la devise du duc : LE TEMPS et les fleurs de lys.

Figure 3: Set showing some motifs observed on part of multicoloured tiles. In alphabetical order, we can separate the armorial bearings of Bonne of Luxembourg, the swan, the imaginary animal, the parrot, the floor tile with the duke's motto: THE TIME and the lis flowers.

turquoise sur fond blanc, BDX6006 (on voit seulement la queue, fig. 2). Sur d'autres carreaux de ce type, les pattes, le bec, le collier et l'œil sont peints en noir (Bon, 1991). L'échantillon BDX5254 correspond à des éléments du corps d'un oiseau également ; on devine la queue sur l'un des trois fragments.

Dans les carreaux à décor polychrome on distingue :

- huit carreaux à support blanc (BDX5253, BDX5254, BDX6002 à BDX6005 et BDX6168) dont l'épaisseur varie entre 11 et 16 mm ;
- six carreaux à support rouge (BDX6007, BDX6034, BDX6035 et BDX6037 à BDX6039). Ils sont plus épais (entre 16 et 22 mm).

3. Méthodologie et caractéristiques physiques recherchées

La spectrométrie d'absorption optique UV-Visible fut utilisée en mode réflexion diffuse directement sur les carreaux à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Cary1 - Varian) afin d'identifier les agents chromogènes responsables de la coloration des glaçures et des décors. La gamme spectrale examinée est comprise entre 350 et 750 nm. La fenêtre d'analyse est de 1 cm².

La description préliminaire de la texture et l'examen de l'état de surface ont été effectués au moyen d'une loupe binoculaire. Des observations plus fines de la texture ont été réalisées, successivement, en cathodoluminescence (chambre Nuclide) et microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 820) sur une lame épaisse prélevée par sciage, perpendiculairement à la surface de l'échan-

tillon. En cathodoluminescence, l'échantillon placé dans une chambre de type Nuclide, sous un vide primaire (0,05 mbar), est bombardé par un faisceau d'électrons accélérés par une différence de potentiel électrique de 10 kV. L'imagerie est réalisée par l'intermédiaire d'un microscope optique (Wild, M54) couplé à une caméra (Sony, 3CCD).

Les compositions élémentaires des glaçures, des décors jaunes et de la terre cuite ont été déterminées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie sur un système Link AN 10000, couplé au microscope électronique à balayage (JEOL, JSM 820). Les analyses portent sur cinq zones distinctes d'environ 2,16 mm x 1,75 mm pour la terre cuite, 108 µm x 88 µm pour les glaçures, 216 µm x 175 µm pour les décors jaunes et 22 µm x 18 µm pour les autres décors. Elles ont été effectuées sur pastilles de poudre pour la terre cuite, en surface pour les décors jaunes de type lustre métallique (la faible épaisseur de ce décor ne permet pas une analyse en section) et en section pour les autres décors et les glaçures. L'analyse quantitative a été réalisée à partir des standards de la société Oxford Instruments (Fremont, 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 à dix mesures. Nous précisons de la sorte la dispersion des mesures correspondant à un écart-type (1σ).

Les phases cristallines présentes dans la terre cuite ont été identifiées par diffraction de rayons X, ce qui donne une indication approximative de la température maxi-

male 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 2 θ) 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).

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG) a été effectuée pour étudier le comportement thermodynamique des supports céramiques. Elle a permis de calculer le pourcentage de calcite à partir de la différence de masse relative à la décarbonatation (départ de CO₂). Pour l'analyse, deux creusets en alumine (Al₂O₃) ont été placés dans un four, le premier contenant 30mg de l'échantillon en poudre, le second identique au premier, renfermant 30 mg d'alumine déshydratée (99,99 %). L'appareil utilisé est de type Netzsch STA 409 EP permettant d'obtenir simultanément des courbes de perte de masse (TG) et des courbes de changement de phase (ATD) ; cette chaîne d'analyse est associée à un système informatique d'enregistrement et de traitement des données.

4. Résultats expérimentaux et discussion

4.1. Étude des carreaux glaçurés monochromes

4.1.1. Examen de la texture et implication technologique

Les glaçures sont colorées dans la masse et sont appliquées directement sur le support céramique sans couche intermédiaire (engobe ou autres). Elles contiennent des bulles résultant de la décomposition des constituants du mélange glaçurant ou du dégazage de la terre cuite pendant la cuisson. On constate la présence dans la terre cuite de veines rouges, probablement d'oxydes de fer (sous forme d'hématite, Fe₂O₃) prouvant que le malaxage de l'argile n'a pas été parfaitement effectué.

En cathodoluminescence, l'examen des échantillons en section montre que les glaçures luminescent faiblement en bleu ; ceci suppose la présence de cassitérite (SnO₂), utilisée couramment comme opacifiant (El Marraki, 1998). À l'interface glaçure/terre cuite, on remarque la présence de quelques luminescences ponctuelles jaunes ou bleues corrélées à la formation de cristaux de dévitrification résultant de l'interaction de la glaçure avec la terre cuite pendant la cuisson (Schvoerer *et al.*, 1986, 1991 ; Raffaillac-Desfosse, 1994). Globalement, la terre cuite luminesce dans le bleu-mauve, traduisant la présence d'une forte proportion d'inclusions de quartz, et quelques luminescences rouges qui correspondraient à des inclusions de calcite (Bechtel et Schvoerer, 1984).

À l'exception du carreau monochrome jaune, l'observation en section, en mode électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage, montre que l'épaisseur moyenne des glaçures varie entre 200 et 400 μ m (fig. 4a). Celles-ci contiennent des bulles et des agrégats de cassitérite. À l'interface glaçure/terre cuite, on remarque la présence de quelques cristaux de dévitrification, responsables des luminescences ponctuelles observées en cathodoluminescence. L'analyse élémentaire par spectrométrie de rayons X couplée au MEB révèle la présence

de cristaux d'aluminosilicates de plomb et de potassium et/ou de wollastonite. En dehors de ces cristaux, la limite est « bien » définie entre la glaçure et le support et traduit une faible interaction. Des travaux antérieurs (Ben Amara, 2002) et les données bibliographiques (Tite *et al.*, 1998 ; Molera *et al.*, 2001) nous amènent à privilégier l'hypothèse de l'application de mélanges glaçurants sur des supports préalablement cuits, étant donné la faible épaisseur de la zone d'interface.

Par ailleurs, le carreau monochrome recouvert d'une glaçure jaune (BDX5252) se distingue des autres échantillons ; en effet, la glaçure présente deux zones superposées (fig. 4b). La partie supérieure est ponctuée de nombreux cristaux non fondus de quartz et de bulles de dégazage. La couche inférieure, au contact de la terre cuite support, est homogène et peu de bulles s'y développent. Des cristaux de dévitrification se sont développés entre ces deux couches (fig. 4c) dont l'analyse élémentaire ponctuelle révèle seulement la présence des éléments silicium et oxygène et laisse supposer qu'il s'agit de cristaux de cristobalite de néoformation qui sont apparus pendant la cuisson. La présence de ces deux couches pourrait être le résultat du trempage du carreau dans deux mélanges glaçurants différents. On est en droit de s'interroger sur l'intérêt d'une telle technique pour des carreaux monochromes, si ce n'est une reprise pour modification.

4.1.2. Composition élémentaire des glaçures et identification des agents chromogènes

Excepté le carreau monochrome jaune (BDX5252), toutes les glaçures sont alcalino-plombifères ; les teneurs en plomb et en alcalins varient, respectivement entre 26,45 et 40,22 % en PbO et 4,84 et 7,11 % en Na₂O + K₂O (tab. 1). En revanche, la glaçure de l'échantillon BDX5252 est réellement constituée de deux parties dont les compositions correspondent à des glaçures plombifères (fig. 4b). Les teneurs moyennes en alcalins, exprimées en pourcentages massiques de Na₂O et K₂O, dans les deux parties ne dépassent pas 3,3 %. On remarque que la teneur en plomb est nettement plus élevée dans la partie supérieure (41,11 % en PbO pour 25,64 % dans la partie inférieure). L'application de la « partie supérieure » permettrait d'augmenter la brillance de la glaçure ; en effet, la présence de plomb dans la glaçure, élément chimique lourd, accroît l'indice de réfraction des glaçures et donc le pouvoir réflecteur de la surface (Vandiver, 1990).

Les glaçures sont opacifiées à l'étain avec des teneurs anormalement élevées qui varient entre 11,99 et 22,83 % en SnO₂. D'après Rhodes, 5 % environ d'étain rendent la plupart des glaçures opaques et une quantité comprise entre 1 et 3 % leur donne un aspect trouble à semi-opaque (Rhodes, 1999). Des teneurs du même ordre que celles de Mehun-sur-Yèvre ont été détectées sur :

- des « majoliques » italiennes du XIII^e siècle : 20 à 25 % en SnO₂ (Vendrell *et al.*, 2000) ;
- des carreaux français du XIV^e siècle provenant de Langres et de Longecourt : 15 à 17 % en SnO₂ (Bouquillon, 2000) ;
- des productions de Bernard Palissy du XVI^e siècle : jusqu'à 50 % (Perrin *et al.*, 1997).

Figure 4 : Fragments de carreaux de pavement glaçurés monochromes blanc (BDX5256, a) et jaune (BDX5252, b et c). Images en mode électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage. On distingue dans les glaçures des grains de cassitérite (points blancs) et des bulles. L'observation de l'ensemble glaçure/terre cuite du carreau jaune (b) révèle la présence dans la glaçure de deux couches de contraste chimique différent (1 et 2). À l'interface entre ces deux zones, on remarque la présence de cristaux de dévitrification, de forme aciculaire (c).

Figure 4 : Pieces of monochrome glazed tiles, white (BDX5256, a) and yellow (BDX5252, b and c). SEM-BSE images. In the glazes, we can distinguish cassiterite grains (in white) and bubbles. For the yellow tile (b), the observation of glaze and body as a whole shows two layers with different chemical contrasts in the glaze (1 and 2). At the interface between these two layers, we can see the occurrence of devitrification acicular crystals (c).

Oxydes	BDX5251 Glaçure parme	BDX5252 Glaçure jaune		BDX5255 Glaçure bleu turquoise	BDX5256 Glaçure blanche	BDX5258 Glaçure bleue	BDX6033 Glaçure bleue	BDX6165 Glaçure bleue	BDX6166 Glaçure bleu turquoise
		Partie inférieure	Partie supérieure						
SiO ₂	39,89 ± 1,54	42,65 ± 1,07	30,61 ± 0,80	35,30 ± 0,52	43,73 ± 1,21	43,78 ± 0,70	39,38 ± 1,58	36,90 ± 2,30	37,83 ± 1,22
Al ₂ O ₃	nd	1,37 ± 0,44	0,09 ± 0,05	0,29 ± 0,16	nd	0,48 ± 0,15	0,31 ± 0,07	nd	nd
CaO	1,59 ± 0,08	4,52 ± 0,36	0,79 ± 0,05	2,09 ± 0,12	1,85 ± 0,34	3,11 ± 0,18	1,20 ± 0,06	1,02 ± 0,20	0,93 ± 0,18
MgO	0,15 ± 0,03	0,30 ± 0,04	nd	0,20 ± 0,04	0,13 ± 0,06	0,19 ± 0,03	0,20 ± 0,09	0,23 ± 0,05	nd
Na ₂ O	1,65 ± 0,13	1,73 ± 0,07	2,38 ± 0,04	1,76 ± 0,05	1,73 ± 0,06	2,17 ± 0,09	1,22 ± 0,02	1,90 ± 0,06	1,66 ± 0,12
K ₂ O	4,32 ± 0,11	1,30 ± 0,24	0,88 ± 0,07	3,79 ± 0,05	5,09 ± 0,18	4,94 ± 0,14	4,66 ± 0,16	3,03 ± 0,17	3,18 ± 0,22
PbO	30,16 ± 0,98	25,64 ± 1,08	41,11 ± 0,65	36,36 ± 1,07	27,71 ± 0,84	26,45 ± 0,72	29,35 ± 1,13	36,52 ± 1,40	40,22 ± 1,07
SnO ₂	20,22 ± 2,20	21,23 ± 2,56	22,83 ± 0,79	16,67 ± 1,23	18,85 ± 2,40	14,84 ± 1,14	19,02 ± 2,61	16,85 ± 1,94	11,99 ± 1,69
Fe ₂ O ₃	1,01 ± 0,12	1,05 ± 0,03	nd	0,37 ± 0,08	0,28 ± 0,08	2,80 ± 0,16	3,82 ± 0,54	2,27 ± 0,33	nd
CuO	nd	nd	nd	2,99 ± 0,19	nd	0,46 ± 0,05	nd	nd	3,60 ± 0,33
MnO	0,39 ± 0,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	nd	nd	nd	nd	0,51 ± 0,04	0,53 ± 0,04	0,43 ± 0,15	nd
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cl	0,63 ± 0,02	0,22 ± 0,02	1,30 ± 0,04	0,18 ± 0,02	0,63 ± 0,07	0,29 ± 0,04	0,30 ± 0,01	0,84 ± 0,20	0,59 ± 0,10
S	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tableau 1 : Composition élémentaire des glaçures des carreaux monochromes (nd : non détecté).

Table 1: Elementary composition of the glazes of the monochrome tiles (nd: not detected).

Les teneurs «excessives» en étain sont surprenantes pour deux raisons : le support est blanc et l'étain est un matériau relativement cher. Rappelons que pour jouer le rôle d'opacifiant, l'étain doit se trouver dans la glaçure sous forme de cristaux de cassitérite (SnO₂). Généralement, comme dans le cas des majoliques italiennes du XVI^e siècle et selon divers traités, 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, Fay, 1972), l'étain est introduit

dans le mélange glaçant sous forme de *calcine* (mélange d'oxyde de plomb qui sert de fondant, et d'oxyde d'étain, qui joue le rôle d'opacifiant). Les proportions de plomb et d'étain peuvent varier selon les recettes ainsi le rapport SnO₂/PbO se situe souvent entre 0,20 et 0,33 (Perrin *et al.*, 1997). Il en va différemment pour les glaçures de Mehun-sur-Yèvre, le rapport n'est pas du même ordre : entre 0,30 et 0,68. Nous pensons donc que l'étain a été introduit directement dans les mélanges glaçurants sans passer par la préparation de *calcine*. L'étain serait en

partie soluble dans la glaçure, comme dans le cas des premières productions d'Iznik (XIV^e - XVI^e siècles) : 4 à 8 % en SnO₂ (Tite, 1989), ce qui expliquerait l'utilisation de quantité aussi importante d'étain pour l'opacification des glaçures. La re-cristallisation de l'oxyde d'étain dépend de la température maximale atteinte et de la vitesse de refroidissement (Molera *et al.*, 1999). Notons que l'hypothèse d'une altération lors de l'enfouissement, modifiant la composition de la glaçure, est à écarter car d'une part, les analyses ont été effectuées non en surface mais en section et d'autre part, nous n'avons pas observé de figures d'altérations au MEB.

Les colorants utilisés sont classiques : il s'agit du manganèse, du cuivre et du cobalt respectivement pour les glaçures parme, bleu turquoise et bleue. Pour le carreau jaune (BDX5252), le fer responsable de la coloration a été détecté uniquement dans la partie inférieure de la glaçure (1,05 % en Fe₂O₃) par spectrométrie de fluorescence X. Il est fort possible qu'une partie du fer résulte des phénomènes d'inter-diffusion entre le mélange glaçant et le support pendant la cuisson (Tite *et al.*, 1998). On peut supposer alors que cette première couche joue un rôle de tampon, limitant la diffusion du fer dans la partie supérieure. Des analyses élémentaires en surface n'ont pas révélé la présence du fer. Il semblerait alors que malgré la présence importante d'étain dans la partie supérieure (22,83 % en SnO₂), celle-ci n'est pas totalement opaque et que la coloration jaune serait celle de la partie inférieure. Rappelons que des teneurs en étain allant jusqu'à 48 % en SnO₂ ont été obtenues pour des glaçures semi-opaques de la production de Bernard Palissy (Perrin *et al.*, 1997). La coloration jaune visible en surface pourrait également être due à l'utilisation d'un jaune de plomb et d'étain. Le prélèvement dont nous disposons n'a pas permis d'effectuer des analyses par diffraction de rayons X pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

La glaçure blanche du carreau monochrome BDX5256 contient, comme attendu, une faible teneur en fer (0,28 % en Fe₂O₃).

4.1.3. Compositions élémentaire et cristallographique des terres cuites

La terre cuite est de type calcique, ce qui suppose l'utilisation d'une argile carbonatée (tab. 2). Bien que les compositions élémentaires des terres cuites soient proches, la terre cuite de l'échantillon BDX6033 est de couleur rouge

et se distingue de celles des autres qui sont blanches (un peu orangées pour les échantillons BDX6165 et BDX6166). La teneur en fer dans cet échantillon, égale à 5,33 % en Fe₂O₃, est du même ordre de grandeur que celle des autres carreaux à support blanc : 4,97 à 5,53 % en Fe₂O₃.

L'analyse en diffraction de rayons X a mis en évidence la présence de quartz (SiO₂), de calcite (CaCO₃) et de gehlénite (Ca₂Al₂SiO₇) dans tous les supports céramiques. Puisque les compositions élémentaire et cristallographique sont similaires, l'un des paramètres importants influençant la coloration du support reste l'atmosphère de cuisson et son incidence sur la forme minérale dans laquelle est engagé le fer. On peut donc supposer que la coloration rouge de la terre cuite de l'échantillon BDX6033 est due à une cuisson dans une atmosphère plus oxydante que pour les autres échantillons. Comme le souligne Munier (1957) le cobalt, responsable de la coloration bleue de la glaçure qui recouvre cet échantillon est très stable et ne subit donc pas de variations importantes (Rhodes, 1999). La seule présence de la gehlénite comme phase dite «haute température» permet de supposer que la température de cuisson a atteint environ 850 à 900°C (Peters et Iberg, 1978 ; Bechtel *et al.*, 1996). La température de cuisson n'est pas très élevée et serait l'une des raisons de la solubilité de l'étain dans la glaçure ; en effet, dans un travail récent (Molera *et al.*, 1999), il a été montré que pour un même mode de refroidissement, une faible température de cuisson d'une glaçure plombifère contenant de l'étain génère une faible re-cristallisation de cristaux de cassitérite, donc une mise en solution plus forte de l'étain.

4.2. Étude des carreaux glaçurés à décor polychrome

4.2.1. Examen de la texture et implications technologiques

À l'interface glaçure/terre cuite, comme dans le cas des carreaux monochromes, on constate également la présence de quelques cristaux d'aluminosilicates de plomb et de potassium ou des cristaux de wollastonite. Cette interaction limitée traduit l'application des mélanges glaçurants sur des supports préalablement cuits.

En ce qui concerne les décors, selon leur répartition, on constate la présence de trois types :

- des décors jaunes à bruns *répartis en surface* ne diffusant pas dans la glaçure. Ils présentent à la réflexion

Oxydes	BDX5251 Glaçure parme	BDX5252 Glaçure Jaune	BDX5255 Glaçure bleue	BDX5256 Glaçure blanche	BDX5258 Glaçure bleue	BDX6033 Glaçure bleue	BDX6165 Glaçure bleue	BDX6165 Glaçure bleue
SiO ₂	39,03 ± 0,77	48,85 ± 1,60	40,02 ± 2,31	46,37 ± 1,46	41,65 ± 0,74	45,57 ± 3,85	39,09 ± 1,60	40,86 ± 2,48
Al ₂ O ₃	14,30 ± 0,22	14,93 ± 0,38	13,42 ± 0,71	12,31 ± 0,37	13,45 ± 0,48	12,62 ± 0,65	12,41 ± 0,58	11,51 ± 0,49
CaO	37,10 ± 0,78	27,36 ± 1,25	37,72 ± 2,18	33,43 ± 1,14	35,76 ± 1,00	34,48 ± 2,80	39,29 ± 1,90	38,24 ± 2,04
MgO	1,03 ± 0,12	1,63 ± 0,12	0,93 ± 0,12	0,91 ± 0,13	1,02 ± 0,12	1,04 ± 0,11	0,89 ± 0,10	0,66 ± 0,11
Na ₂ O	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
K ₂ O	1,64 ± 0,07	1,41 ± 0,14	1,52 ± 0,36	1,20 ± 0,24	1,15 ± 0,13	0,43 ± 0,11	2,08 ± 0,27	0,92 ± 0,11
Fe ₂ O ₃	5,34 ± 0,21	4,97 ± 0,31	5,63 ± 0,38	5,23 ± 0,37	5,40 ± 0,37	5,33 ± 0,55	5,53 ± 0,45	5,19 ± 0,37
TiO ₂	0,49 ± 0,11	0,66 ± 0,07	0,59 ± 0,14	0,55 ± 0,12	0,53 ± 0,12	0,53 ± 0,11	0,51 ± 0,11	0,54 ± 0,09
P ₂ O ₅	0,46 ± 0,11	nd	nd	nd	1,03 ± 0,11	nd	nd	1,84 ± 0,19
Cl	0,32 ± 0,06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
S	0,28 ± 0,06	0,19 ± 0,05	0,16 ± 0,04	nd	nd	nd	0,19 ± 0,03	0,23 ± 0,05
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tableau 2 : Composition élémentaire des terres cuites des carreaux glaçurés monochromes (nd : non détecté).

Table 2: Elementary composition of the ceramic bodies of the monochrome tiles (nd: not detected).

spéculaire des reflets métalliques dorés plus ou moins intenses selon les échantillons (fig. 5) ;

- des décors bleu et parme *diffus dans la masse* de la glaçure. C'est le cas des échantillons BDX5253, BDX6002 et BDX6003 (fig. 2) ;

- et des décors bleu, parme, noir et bleu turquoise *diffus dans la masse de la glaçure mais qui présentent en plus une forte concentration de «matière colorante»*, dans la partie inférieure de la glaçure en contact avec la terre cuite (fig. 6a). C'est le cas des échantillons BDX5254, BDX6004, BDX6007, BDX6034, BDX6037 à BDX6039 et BDX6168 (fig. 2).

Pour les décors jaunes à bruns, n'ayant pas diffusé dans la glaçure, l'observation de reflet doré à la réflexion spéculaire (fig. 5b) suggère qu'il s'agit d'un décor de lustre métallique, ce qui expliquerait sa localisation en surface (Schvoerer *et al.*, 1999 ; Bobin, 2001). Sur l'appui de ces précédents travaux, on peut affirmer que ce type de décor implique forcément que la matière colorante a été appliquée sur la surface des carreaux glaçurés (2 cuissons) et que l'atmosphère de la dernière et troisième cuisson a été réductrice.

En ce qui concerne les décors bleu et parme, diffus dans la masse de la glaçure, on ne constate pas de gradient de diffusion ; la coloration est homogène sur toute l'épaisseur. Deux techniques sont possibles : application de la matière colorante sur la glaçure ou sur le mélange glaçant non cuit, puis diffusion dans la masse au cours de la dernière cuisson ou, au contraire, application sur le support céramique puis diffusion dans la glaçure. L'expérience acquise amène à privilégier l'hypothèse de la pose de matières colorantes sur le mélange glaçant appliqué par trempage. Des observations antérieures ont permis de montrer que la glaçure a été appliquée sur un support préalablement cuit. Ainsi deux cuissons sont nécessaires pour l'obtention de ce décor.

Le troisième type de décor à forte concentration de matière colorante, présente un gradient de concentration depuis la terre cuite, où se situe une forte concentration de matière colorante, vers la glaçure (fig. 6a). Ceci n'im-

plice pas obligatoirement l'application du décor sur la terre cuite ; en effet, on peut bien imaginer que la matière colorante a été appliquée en grande quantité en surface, puis a diffusé dans la glaçure. Au contact du support céramique, elle s'est concentrée dans la partie inférieure de la glaçure. Cependant, l'observation en cathodoluminescence a permis de montrer que la partie inférieure des décors se distingue de la glaçure par :

- la non luminescence, alors que la glaçure présente une luminescence bleue, liée vraisemblablement à la présence de cassitérite (El Marraki, 1998) ;

- l'absence de cristaux de quartz non fondus (fig. 6b).

Ces observations permettent de confirmer que la matière colorante, dans ce type de décor, a été vraisemblablement appliquée directement sur le support céramique. En outre, des observations plus approfondies, en microscopie électronique à balayage, ont permis de déceler dans la partie inférieure du décor bleu la présence de grains, aux formes irrégulières (fig. 6c et 6d) riches en fer et en cobalt. Des grains similaires ont été décelés sur l'échantillon BDX6036 (fig. 7) pour lequel nous avons constaté l'absence de glaçure sur les zones de terre cuite non colorées. Il semblerait alors que ce fragment correspond plutôt à un échantillon inachevé ébauche d'une fleur de lys recouvert partiellement par le décor devenu noir. L'observation de ce dernier en microscopie électronique à balayage, montre en plus des grains, la présence d'une phase vitreuse plombifère (fig. 7b), ce qui laisse supposer une cuisson de la matière colorante sur le support céramique avant application de la glaçure. Il est fort probable que le support était simplement séché (support cru) afin d'économiser le nombre de cuissons. La cuisson de la matière colorante, mélangée à un fondant à base de plomb, permettait de limiter la diffusion des décors et donner lieu ainsi à des traits nets et fins. L'analyse par diffraction de rayons X du décor noir a mis en évidence la présence d'un oxyde de cobalt et de fer (CoFe_2O_4) qui correspondrait aux grains détectés dans la partie inférieure des décors bleus. La présence du cobalt implique que ce «décor noir» donnerait un décor bleu

Figure 5 : Le décor jaune à brun de l'échantillon polychrome BDX6004, en lumière diffuse (a), correspond à des reflets métalliques dorés, à la réflexion spéculaire (b).

Figure 5: The yellow to brown decor of the multicolour sample BDX6004 (diffuse light, a) squares to a golden metallic luster (specular reflexion, b).

Figure 6 : Fragment de carreau glaçuré polychrome BDX6037. L'observation en lumière naturelle montre au niveau du décor bleu une forte concentration de matière colorante à l'interface avec la terre cuite (a). La cathodoluminescence (b) montre que cette zone (flèche blanche) se distingue par l'absence d'inclusions qui luminescent en mauve (quartz). Cette partie correspond à l'application de la matière colorante directement sur le support. L'observation en microscopie électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés (c et d), confirme ce résultat et révèle la présence de grains (gris), aux formes irrégulières, au niveau de la zone du décor (d).

Figure 6: Piece of glazed multicolour tile BDX6037. On white light, we can observe in the blue decor a big concentration of coloured matter at the glaze-body interface (a). On cathodoluminescence (b), this area (white arrow) is distinguished by a lack of mauve luminescent inclusions (quartz). This area squares with the coloured matter application straight to the body. SEM-BSE imagery (c and d) proves this result and reveals the occurrence of irregular grains in the decor area.

Figure 7 : Fragment de carreau polychrome raté ou inachevé, BDX 6036. Images en contraste de densité électronique de l'ensemble décor noir/terre cuite. Dans l'image b qui présente un détail de la figure a, on distingue dans le décor noir la présence d'agrégats de grains (1) de diverses formes et dimensions (inférieures à 5 µm) et d'une phase vitreuse de contraste plus clair (2). Le décor a été appliqué directement sur la terre cuite (3) sans une couche intermédiaire (un engobe par exemple).

Figure 7: Piece of multicolour failed or unfinished tile, BDX 6036. SEM-BSE images of black decor-body as a whole. In the image b (detail of the image a), we can distinguish in the black decor the occurrence of aggregated grains (1) with different forms and sizes (below 5 µm) and of glazed phase with clearest contrast (2). The decor was applied straight to the body (3) without an intermediate layer (as an engobe).

pendant la cuisson, après l'application de la glaçure blanche. À partir de l'étude du carreau inachevé, il s'avère que pour ce type de décor les matières colorantes ont bien été appliquées sur le support céramique, puis ont subi une cuisson. Enfin, une seconde cuisson est effectuée après l'application du mélange glaçurant « blanc » à travers laquelle les colorants vont diffuser. Dans ce cas le résultat attendu aurait dû être un motif de fleur de lys blanche sur fond bleu.

4.2.2. Composition élémentaire des glaçures et des décors

L'analyse élémentaire des glaçures (tab. 3) montre que celles qui recouvrent les carreaux à support blanc sont alcalino-plombifères : 22,07 à 34, 86 % en PbO et 4,45 à 7,09 % en Na₂O + K₂O. En revanche, les glaçures qui recouvrent les carreaux à support rouge sont plutôt plombifères : la teneur en plomb, exprimée en PbO, varie entre 35,43 et 42,99 % et la teneur en alcalin ne dépasse pas 2,60 % en Na₂O + K₂O. Comme dans le cas des carreaux monochromes sans décor, les glaçures sont opacifiées à l'étain avec des teneurs anormalement élevées qui varient entre 15,94 et 36,05 % en SnO₂. On pensait retrouver plus d'étain sur les supports rouges pour cacher efficacement la couleur des supports mais ce n'est pas le cas : la concentration la plus importante correspond à un carreau

à support blanc. Pour les mêmes raisons précédemment détaillées, nous pensons que l'étain a été introduit directement dans les mélanges glaçurants sans passer par la préparation de la *calcine*.

En ce qui concerne les décors jaunes à bruns, l'argent a été détecté dans tous les décors analysés et le cuivre uniquement dans le cas des échantillons BDX6005 et BDX6007 (tab. 4). La spectrométrie d'absorption optique montre que l'argent est sous la forme de colloïdes d'Ag⁰, par la présence d'un épaulement caractéristique situé vers 420 nm (Lee *et al.*, 1992 ; Ahmed et Abd Allah, 1997) ; le cuivre serait lui aussi sous forme de colloïdes mais sa présence en faible teneur (inférieure à 1 % exprimé en CuO) pourrait expliquer l'absence de sa bande d'absorption caractéristique située entre 565 et 570 nm (Kundu *et al.*, 1994 ; Roy et Chakravorty, 1994). On constate alors que les décors jaunes à bruns correspondent bien à des décors de lustre métallique, qui sont généralement réalisés à partir d'un mélange de sels de cuivre et/ou d'argent avec un liant argileux (Allan, 1973 ; Caiger-Smith, 1989 ; Bobin, 2001). Les décors diffus dans la glaçure (deuxième type) présentent dans certains cas une composition élémentaire légèrement différente de celle de la glaçure (tab. 4), ce qui implique que la matière colorante, probablement un minéral de cobalt pour les décors bleus et du manganèse pour les décors parme et noirs, n'a pas été enrichie ou faiblement en fondants.

Oxydes	Carreaux polychromes à support blanc						Carreaux polychromes à support rouge					
	BDX 5253	BDX 5254	BDX 6002	BDX 6003	BDX 6004	BDX 6006	BDX 6034	BDX 6035	BDX 6037	BDX 6038	BDX 6039	
SiO ₂	42,39 ± 0,45	39,21 ± 1,91	44,74 ± 1,95	41,47 ± 2,40	35,12 ± 2,84	30,34 ± 2,38	28,35 ± 1,46	31,47 ± 0,36	32,17 ± 1,33	29,33 ± 0,37	28,10 ± 1,48	
Al ₂ O ₃	0,45 ± 0,15	nd	0,26 ± 0,03	0,41 ± 0,14	0,21 ± 0,04	0,39 ± 0,07	nd	0,30 ± 0,14	0,18 ± 0,09	0,13 ± 0,02	0,33 ± 0,09	
CaO	2,47 ± 0,15	1,99 ± 0,05	1,47 ± 0,19	2,04 ± 0,35	0,99 ± 0,17	1,85 ± 0,29	0,75 ± 0,15	1,77 ± 0,28	0,48 ± 0,16	0,59 ± 0,07	0,75 ± 0,14	
MgO	0,24 ± 0,04	0,17 ± 0,07	0,30 ± 0,06	0,25 ± 0,07	0,13 ± 0,05	0,23 ± 0,08	nd	nd	nd	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,05	
Na ₂ O	2,15 ± 0,03	1,23 ± 0,05	2,10 ± 0,13	1,85 ± 0,10	1,80 ± 0,10	1,74 ± 0,24	1,81 ± 0,12	1,20 ± 0,07	1,86 ± 0,12	1,33 ± 0,04	1,28 ± 0,15	
K ₂ O	4,52 ± 0,08	3,22 ± 0,13	4,99 ± 0,17	5,14 ± 0,33	2,93 ± 0,23	3,62 ± 0,38	0,63 ± 0,01	1,00 ± 0,04	0,74 ± 0,09	0,28 ± 0,07	0,46 ± 0,05	
PbO	30,72 ± 1,30	22,07 ± 0,56	30,20 ± 1,23	26,45 ± 0,72	34,86 ± 2,28	24,66 ± 2,00	42,99 ± 2,48	35,43 ± 1,17	40,76 ± 0,60	41,94 ± 1,92	40,70 ± 3,15	
SnO ₂	16,01 ± 1,51	31,48 ± 2,46	15,84 ± 3,23	31,68 ± 2,02	23,06 ± 5,45	36,05 ± 4,45	23,95 ± 3,19	28,07 ± 1,24	22,49 ± 1,69	24,96 ± 1,66	25,97 ± 4,02	
Fe ₂ O ₃	0,40 ± 0,09	0,44 ± 0,04	nd	nd	nd	0,40 ± 0,11	0,27 ± 0,06	0,44 ± 0,10	0,30 ± 0,05	0,38 ± 0,04	1,33 ± 0,15	
CuO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
MnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
CoO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Cl	0,64 ± 0,03	0,19 ± 0,03	nd	0,74 ± 0,09	0,91 ± 0,10	0,72 ± 0,12	1,25 ± 0,04	0,33 ± 0,05	1,03 ± 0,09	0,97 ± 0,05	0,97 ± 0,10	
S	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Tableau 3 : Composition élémentaire des glaçures blanches des carreaux polychromes (nd : non détecté).

Table 3: Elementary composition of the white glazes of the multicolour tiles (nd: not detected).

Oxydes	1 ^{er} type de décor				2 ^{ème} type de décor		3 ^{ème} type de décor		
	BDX6002 Jaune	BDX6003 Jaune	BDX6005 Jaune	BDX6007 Jaune	BDX5253 Bleu	BDX6003 Bleu	BDX6004 Parme	BDX6004 Bleu	BDX6006 Bleu
SiO ₂	46,99 ± 0,78	60,11 ± 1,16	55,73 ± 0,70	40,56 ± 2,37	40,62 ± 0,63	35,36 ± 3,04	41,31 ± 1,11	37,94 ± 1,92	41,03 ± 0,79
Al ₂ O ₃	0,79 ± 0,05	0,72 ± 0,25	0,23 ± 0,04	0,70 ± 0,11	0,35 ± 0,09	nd	2,27 ± 0,24	2,20 ± 0,21	2,14 ± 0,17
CaO	1,39 ± 0,16	1,85 ± 0,25	1,52 ± 0,14	0,73 ± 0,02	2,29 ± 0,17	2,39 ± 0,10	2,64 ± 0,56	2,22 ± 0,76	2,37 ± 0,13
MgO	0,17 ± 0,02	0,30 ± 0,06	0,20 ± 0,04	0,23 ± 0,02	0,20 ± 0,05	0,40 ± 0,06	0,08 ± 0,02	nd	nd
Na ₂ O	1,48 ± 0,09	2,09 ± 0,09	1,02 ± 0,10	0,79 ± 0,09	2,15 ± 0,10	1,93 ± 0,18	2,11 ± 0,30	2,31 ± 0,52	2,51 ± 0,18
K ₂ O	4,43 ± 0,15	6,30 ± 0,13	4,71 ± 0,05	0,69 ± 0,06	3,82 ± 0,02	4,82 ± 0,40	4,46 ± 0,73	4,33 ± 0,19	6,63 ± 0,27
PbO	20,13 ± 0,76	19,52 ± 0,61	26,60 ± 0,44	26,61 ± 2,27	33,86 ± 1,09	30,58 ± 0,46	41,80 ± 0,82	44,30 ± 2,77	36,33 ± 1,05
SnO ₂	23,37 ± 1,63	7,32 ± 1,05	6,97 ± 0,94	27,35 ± 3,81	14,93 ± 1,10	19,83 ± 3,12	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	0,25 ± 0,06	0,37 ± 0,09	0,48 ± 0,07	0,32 ± 0,03	0,81 ± 0,18	3,41 ± 0,55	1,04 ± 0,44	5,41 ± 0,30	6,01 ± 0,32
CuO	nd	nd	0,94 ± 0,18	0,31 ± 0,09	nd	nd	nd	nd	nd
MnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,53 ± 0,25	nd	1,53 ± 0,10
CoO	nd	nd	nd	nd	nd	0,66 ± 0,13	nd	nd	0,67 ± 0,15
Ag ₂ O	0,25 ± 0,06	0,77 ± 0,15	1,19 ± 0,18	0,41 ± 0,07	nd	nd	nd	nd	nd
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cl	0,28 ± 0,03	0,29 ± 0,06	0,24 ± 0,01	1,10 ± 0,17	0,95 ± 0,05	0,62 ± 0,08	0,76 ± 0,12	1,29 ± 0,31	0,78 ± 0,04
S	0,28 ± 0,03	0,37 ± 0,11	0,16 ± 0,07	0,19 ± 0,03	nd	nd	nd	nd	nd
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tableau 4 : Composition élémentaire des différents types de décors au niveau des carreaux glaçurés polychromes (nd : non détecté).

Table 4: Elementary composition of the different decors of the multicolour tiles (nd: not detected).

En revanche, concernant le troisième type de décor, les parties inférieures qui présentent une forte concentration de «matière colorante», se distinguent nettement de la glaçure blanche qui les recouvre (tab. 4) ; elles correspondent à des glaçures plombifères transparentes : l'étain n'a pas été détecté. Il semble, comme le montrent les analyses effectuées sur l'échantillon inachevé, que le colorant a été mélangé avec un minerai de plomb, de la silice et peut-être de l'argile (augmentation de la teneur en aluminium). Les décors sont donc appliqués sous forme d'un mélange glaçant fortement coloré par les oxydes métalliques.

Si les fonds ont été réalisés par trempage, tous les motifs ont été peints au pinceau et avec des gabarits et des pochoirs. En effet, les données bibliographiques (Bon, 1993) montrent que des gabarits, réalisés avec de la peau, portant dans les comptes le nom de *patrons*, ont été utilisés pour faciliter la reproduction des motifs et gagner du temps.

4.2.3. Compositions élémentaire et cristallographique des terres cuites

Toutes les terres cuites sont de type calcique (tab. 5). En revanche, les supports blancs se distinguent des rouges notamment par :

- une teneur en calcium plus élevée (26,59 à 43,06 % en CaO contre 13,39 à 29,93 %) ;

- une teneur moins élevée en fer (4,43 à 6,36 % en Fe_2O_3 contre 5,72 à 8,50 %), à l'exception de l'échantillon BDX6003.

Comme dans le cas des carreaux monochromes sans décor, l'analyse par diffraction de rayons X révèle la présence de quartz (SiO_2), de calcite (CaCO_3) et de gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) en proportion variable dans tous les supports céramiques. Nous savons qu'une forte concentration en calcium favorise, à la cuisson, la formation des aluminosilicates de calcium tels la gehlénite. Ceux-ci vont piéger le fer sous sa forme Fe^{2+} ou Fe^{3+} qui ne va donc pas se transformer, en atmosphère oxydante, en hématite (Fe_2O_3) et n'aura pas tendance à colorer la terre cuite en rouge (Maniatis *et al.*, 1983). Donc les concentrations en calcium et en fer sont des éléments qui expliquent la différence de couleur des terres cuites. Par ailleurs, d'après Périnet (1960), la formation de la gehlénite débute vers 800°C, quelle que soit la teneur en calcium dans le support céramique. La seule présence de la gehlénite comme phases dites de «haute température» indique que les carreaux à supports rouges ou blancs ont été cuits pratiquement à la même température (inférieure à 900°C).

Nous avons également constaté que la perte de masse relative à la décarbonatation de la calcite dans les supports, évaluée à partir de l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, est plus importante dans les supports blancs (4 à 18 %) que dans les supports rouges (2 à 9 %). Les carreaux à terre cuite blanche contiennent donc plus de calcite que ceux de la série à terre cuite rouge. Cette calcite, en grande proportion et de fine granulométrie a tendance à éclaircir la terre cuite, par son effet de voile et par sa plus grande réactivité avec le réseau silicaté (Berducou, 1990).

Oxydes	Carreaux polychromes à support blanc										Carreaux polychromes à support rouge				
	BDX5253	BDX5254	BDX6002	BDX6003	BDX6004	BDX6005	BDX6006	BDX6168	BDX6007	BDX6034	BDX6035	BDX6036	BDX6037	BDX6038	BDX6039
SiO_2	37,09 ± 0,34	51,21 ± 1,47	38,29 ± 2,33	44,41 ± 1,22	44,27 ± 3,37	43,48 ± 1,27	40,81 ± 2,08	46,99 ± 1,48	44,13 ± 1,38	46,56 ± 2,11	55,49 ± 1,14	43,27 ± 1,12	55,22 ± 1,51	56,24 ± 2,40	53,12 ± 1,27
Al_2O_3	12,49 ± 0,13	13,27 ± 0,34	11,63 ± 0,81	15,28 ± 0,57	12,63 ± 0,86	11,41 ± 0,46	14,79 ± 0,52	19,79 ± 0,53	17,18 ± 0,54	14,83 ± 0,65	19,84 ± 0,25	17,07 ± 0,48	20,34 ± 0,65	19,56 ± 1,24	20,61 ± 0,82
CaO	43,06 ± 0,44	26,59 ± 1,02	40,52 ± 1,67	28,17 ± 1,48	34,12 ± 2,46	35,95 ± 1,54	35,74 ± 1,65	20,67 ± 1,67	28,04 ± 0,76	29,23 ± 1,44	14,96 ± 0,84	28,00 ± 0,84	14,86 ± 0,65	13,93 ± 1,35	13,39 ± 1,42
MgO	1,02 ± 0,10	0,75 ± 0,09	2,17 ± 0,19	0,31 ± 0,04	0,99 ± 0,13	0,77 ± 0,08	0,95 ± 0,10	nd	0,76 ± 0,08	0,86 ± 0,13	0,57 ± 0,05	0,67 ± 0,04	0,59 ± 0,11	0,73 ± 0,12	0,88 ± 0,09
Na_2O	nd	0,51 ± 0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,27 ± 0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd
K_2O	0,83 ± 0,08	1,75 ± 0,21	1,21 ± 0,11	0,38 ± 0,06	1,44 ± 0,10	0,84 ± 0,12	1,49 ± 0,15	0,60 ± 0,10	2,87 ± 0,12	2,09 ± 0,16	2,10 ± 0,07	1,53 ± 0,08	2,12 ± 0,13	2,11 ± 0,27	2,48 ± 0,18
Fe_2O_3	4,43 ± 0,14	4,62 ± 0,22	4,82 ± 0,32	9,60 ± 0,47	4,95 ± 0,35	6,36 ± 0,29	5,52 ± 0,30	7,96 ± 0,64	5,66 ± 0,29	5,72 ± 0,74	6,23 ± 0,41	8,28 ± 0,38	6,06 ± 0,41	6,42 ± 0,35	8,50 ± 0,37
TiO_2	0,45 ± 0,09	0,60 ± 0,14	0,49 ± 0,09	0,60 ± 0,13	0,80 ± 0,11	0,53 ± 0,10	0,58 ± 0,10	0,69 ± 0,15	0,59 ± 0,14	0,72 ± 0,16	0,80 ± 0,10	0,71 ± 0,07	0,82 ± 0,20	0,86 ± 0,11	0,87 ± 0,09
P_2O_5	0,63 ± 0,11	nd	0,87 ± 0,19	1,27 ± 0,14	0,78 ± 0,11	0,44 ± 0,10	nd	2,72 ± 0,16	nd	nd	nd	0,46 ± 0,08	nd	nd	nd

Tableau 5 : Composition élémentaire des terres cuites blanches et rouges des carreaux glaçurés polychromes (nd : non détecté).
Table 5: Elementary composition of the ceramic bodies of the multicolour tiles (nd: not detected).

Ainsi, la différence de coloration des terres cuites est due à la variation de la teneur en calcium et en fer et de la concentration en calcite.

4.3. Carreaux à support rouge ou blanc : deux productions différentes ?

L'examen des diagrammes binaires montre que globalement les terres cuites blanches se distinguent des rouges par des teneurs plus élevées en calcium et moins importantes en fer, aluminium et silicium (fig. 8). Ces données laissent supposer l'utilisation de terres argilo-marneuses différentes. Les glaçures qui recouvrent les supports blancs sont alcalino-plombifères alors qu'elles sont plombifères sur les supports rouges. Le diagramme binaire (fig. 9) montrant la variation du plomb en fonction des alcalins (sodium et potassium) conforte nettement cette différence. Or, on sait d'une part que les coefficients de dilatation thermiques des supports calciques sont supérieurs à ceux non calciques (Tite, 1991) et d'autre part, que les coefficients de dilatation thermiques des glaçures alcalino-plombifères sont plus élevés que ceux des glaçures plombifères (Tite *et al.*, 1998). Ainsi, les supports rouges, moins calciques, sont recouverts d'une glaçure plombifère qui se dilate moins qu'une glaçure alcalino-plombifère. Il y a bien adaptation de la composition des glaçures à celle du support céramique. Cette adéquation ne peut relever du hasard, elle suppose un savoir-faire maîtrisé du céramiste. En effet, ce choix est capital pour minimiser les défauts tels que le tressillage (le support se dilate moins que la glaçure) et l'écaillage (le support se dilate plus que la glaçure).

Les différences constatées entre les terres cuites et les glaçures des carreaux à supports blancs ou rouges, nous font privilégier l'hypothèse de deux productions différentes.

Figure 9 : Diagramme binaire de la variation du plomb en fonction des alcalins (sodium et potassium) dans les glaçures.

Figure 9: Binary diagram of the lead concentration versus the alkaline content (sodium and potassium) in the glazes.

5. Bilan

L'étude physique de vingt-trois fragments de carreaux de pavement glaçurés avec ou sans décor a permis d'apporter des éléments de réponse aux interrogations exposées par l'archéologue.

En ce qui concerne les techniques de fabrication de ces carreaux, nous avons constaté que :

- Pour les carreaux monochromes : les glaçures sont alcalino-plombifères et opacifiées avec des teneurs anormalement élevées en étain (jusqu'à 23 % en SnO_2). Ceci suppose que les mélanges glaçurants sont com-

Figure 8 : Diagrammes binaires de la variation de l'aluminium en fonction du silicium (a) et du calcium en fonction du fer (b) dans les supports céramiques.

Figure 8: Binary diagrams of the aluminium concentration versus the silicon content (a) and of the calcium composition versus the iron content (b) in the bodies.

posés de silice, de minerais de plomb (par exemple, la galène PbS), d'étain, d'alcalins (introduits sous forme de minerai ou fritte) et de colorants. Ils ont été appliqués, vraisemblablement par trempage, directement sur des supports calciques préalablement cuits avant de subir une deuxième cuisson. Les colorants utilisés sont classiques : il s'agit de sels de fer, de manganèse, de cuivre et de cobalt respectivement pour les glaçures jaune, parme, bleu turquoise et bleue. Notons qu'un carreau recouvert d'une glaçure jaune (BDX5252) se distingue des autres par un trempage supplémentaire dans un mélange glaçant plombifère différent.

- Pour les carreaux à décor polychrome : les glaçures qui recouvrent les substrats blancs sont alcalino-plombifères alors qu'elles sont plombifères sur les supports rouges. La différence de coloration des terres cuites calciques est due à la variation des teneurs en calcium et en fer et de la concentration en calcite. Nous avons constaté, comme dans le cas des carreaux monochromes, que les glaçures sont opacifiées avec des teneurs très élevées en étain (16 à 36 % en SnO_2), ce qui suppose l'introduction de l'étain directement dans le mélange glaçant sans passer par la préparation de *calcine*. Les colorants sont les mêmes que ceux utilisés pour colorer dans la masse les glaçures des carreaux monochromes. En revanche, ils ont été mélangés notamment avec un fondant (minerai de plomb) et de la silice dans le cas de l'application du décor sur la terre cuite et quelque fois avec du plomb pour l'application sur la glaçure. Il est probable que les carreaux qui présentent des décors de lustre métallique ont subi trois cuissons (la dernière obligatoirement en atmosphère réductrice) et les autres uniquement deux cuissons.

Quant à la décoration des carreaux, deux des techniques utilisées montrent un lien avec l'Espagne qui témoignerait d'un transfert technologique. La première consiste en l'application des décors directement sur la terre cuite. Ce procédé se retrouve à la même époque dans les centres de productions mauresques de la région de Valence (Espagne). Il s'agirait d'une réminiscence de techniques plus anciennes redécouvertes ou transportées par des céramistes itinérants. Cette technique permet notamment d'augmenter la solidité des produits puisque les motifs sont peints sous la glaçure (Bon, 2000). La seconde technique, connue dans la région de Valence et novatrice en France au XIV^e siècle, a été également employée : il s'agit de lustre métallique. Il s'avère donc que Jehan de Valence a introduit en France, en dehors du décor bleu, des techniques «nouvelles» au service de l'ambition et des exigences ducales. Seul un prince comme Jean de Berry pouvait s'offrir un tel luxe. La recherche de techniques novatrices va de pair avec la puissance de son mécénat.

En ce qui concerne l'origine de la différence de coloration des supports céramiques blancs ou rouges des carreaux à décor polychrome, indice possible de la présence de deux productions différentes, nous en avons établi les causes liées à des différences dans le choix des matières premières. Par ailleurs, l'adaptation de la composition des glaçures à celle des supports permet de souligner la maîtrise du savoir-faire des céramistes du XIV^e siècle. En outre, nos résultats privilégient l'hypothèse de deux pro-

ductions différentes. Les résultats trouvés pour l'échantillon inachevé (carreau à support rouge), qui correspondrait à la production locale, conduisent à penser que les carreaux à support rouge ont été fabriqués localement (à Mehun-sur-Yèvre) comme le proposait l'archéologue P. Bon. De même, il pense que les carreaux à support blanc viendraient de Bourges. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il est nécessaire de mener une étude sur des carreaux attestés de Bourges.

6. Remerciements

Cette opération de recherche est réalisée dans le cadre d'un programme de la Commission européenne (convention ICA-3-CT-1999-00002 de la DG Recherche - INCO - MED), coordonné par le réseau européen PACT (Sciences et Patrimoine Culturel) et le laboratoire de Bordeaux. Elle a également bénéficié du soutien du Conseil Régional d'Aquitaine.

7. Références

- AHMED, A.A., ABD ALLAH, E.W., 1997 - Effect of ion exchange and heat treatment condition on the diffusion of silver into a soda-lime silica glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 38, (1): 42-50.
- ALLAN, J.W., 1973 - Abū'l Qāsim's treatise on ceramics. *Iran*, 11: 111-120.
- BECHTEL, F., SCHVOERER, M., 1984 - La cathodoluminescence : Application à l'étude de la texture des pâtes céramiques. *PACT 10 : Datation - caractérisation des céramiques anciennes*, Conseil de l'Europe - CNRS, 247-260.
- BECHTEL, F., GOURDON-PLATEL, N., ETCHEVERRY, M.P., GESS, J.P., SCHVOERER, M., 1996 - Marqueurs technologiques et céramique : Détection par leur luminescence de composés silicatés formés au cours de la cuisson. *Actes du colloque d'Archéométrie 1995 de Périgueux, Supplément à la Revue d'Archéométrie*, 125-131.
- BEN AMARA, A., 2002 - *Céramiques glaçurées de l'espace méditerranéen (IX^e - XVII^e siècles) : matériaux, techniques et altération*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 3, France.
- BERDUCOU, M., 1990 - La céramique archéologique, *La conservation en archéologie - méthodes et pratique de la conservation restauration des vestiges archéologiques*. Masson, 78-95.
- BLET, M., 1999 - *L'apport de l'ablation laser couplée à l'ICP-MS, à la caractérisation des archéomatériaux siliceux*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 177-197.
- BLET, M., GRATUZE, B., 1999 - LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) : un outil au service de l'étude des glaçures de céramique. In *Actes del 5è Curs d'arqueologia d'Andorra 1997*, Govern d'Andorra - Ministeri de Turisme i Cultura, 27-45.
- BOBIN, O., 2001 - *Propriétés optiques de nanoparticules de cuivre et d'argent dans les matrices silicatées - Application aux Archéomatériaux : céramiques glaçurées à décor de lustre métallique du IX^{ème} siècle - Grande Mosquée de Kairouan - Tunisie*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 3, France.
- BON, Ph., 1991 - Une innovation technique et artistique au XIV^e siècle : les carreaux de faïence au décor peint fabriqués pour le Duc de Berry (1384). *Cahiers d'archéologie et d'histoire du Berry*, 105 : 9-18.
- BON, Ph., 1992 - *Les premiers "bleus" de France - les carreaux de faïence au décor peint fabriqués pour le Duc de Berry 1384*. Groupe Historique et Archéologique de la Région de Mehun-sur-Yèvre, 335 p.
- BON, Ph., 1993 - Les premiers carreaux de faïence bleus. *Archeologia*, 288 : 60-66.

- BON, Ph., 2000** - Aux marches du pouvoir : Les sols armoriés de Jean de France, duc de Berry (1384 – 1416). Actes du colloque de Bourg-en-Bresse, Images du pouvoir : pavements de faïences en France du XIII^e au XVII^e siècle, Musée de Brou, 56-64.
- BOUQUILLON, A., 2000** - Observations sur la technique et la composition des glaçures de quelques carreaux de pavements Renaissance provenant de Brou, Longecourt-en-Plaine, Thouars, Langres, Polisy et Rouen. Actes du colloque de Bourg-en-Bresse, Images du pouvoir : pavements de faïences en France du XIII^e au XVII^e siècle, Musée de Brou, 185-187.
- CAIGER-SMITH, A., 1989** - *Lustre pottery technics, tradition and innovation in Islamic and western world*, Faber and Faber, London, 246 p.
- EL MARRAKI, A., 1998** - *Défauts ponctuels et luminescence de cristaux de dévitrification. Détection et étude dans les glaçures archéologiques*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 3, France, 95-121.
- FOUREST, H.-P., FAY, A., 1972** - Majoliques européennes de la renaissance. *Cahiers de la céramique, du verre et des arts du feu*, 51 : 10-37.
- GRATUZE, B., SOULIER, I., BLET, M., VALLAURI, L., 1996** - De l'origine du cobalt : du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie*, 20 : 77-94.
- KUNDU, D., HONMA, I., KOMIYAMA, H., 1994** - Preparation and optical nonlinear property of Sol-Gel derived Cu-SiO₂ thin film. *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (4): 1110-1112.
- LEE, M.H., DOBSON, P.J., CANTOR, B., 1992** - Optical properties of evaporated small silver particles. *Thin Solid Films*, 219: 199-205.
- MANIATIS, Y., SIMOPOULOS, A., KOSTIKAS, A., PERDIKATIS, V., 1983** - Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays: the role of Ca. *Journal of the American Ceramic Society*, 66 (11): 773-781.
- MOLERA, J., PRADELL, T., SALVADO, N., VENDRELL-SAZ, M., 1999** - Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (10): 2871-2875.
- MOLERA, J., PRADELL, T., SALVADO, N., VENDRELL-SAZ, M., 2001** - Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (5) 1120-28.
- MUNIER, P., 1957** - *Technologies des faïences*, Gauthier-Villars, Paris.
- PÉRINET, G., 1960** - Contribution de la diffraction des rayons X à l'évaluation de la température de cuisson d'une céramique. In VIIth International Ceramic Congress, London, 371-376.
- PERRIN, I., VELDE, B., MAC ARTHUR, D., 1997** - Les glaçures de Bernard Palissy : une technique originale d'opacification. *TECHNE*, 6 : 58-64.
- PETERS, T., IBERG, R., 1978** - Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *American Ceramic Society Bulletin*, 57 (5): 503-509.
- RAFFAILLAC-DESFOSSE, C., 1994** - *Céramiques glaçurées médiévales : recherche de données physiques sur les techniques de fabrication et sur l'altération*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 3, France.
- RHODES, D., 1999** - *Terres et glaçures – Les techniques de l'émaillage*, Dessain et Tolra, Paris, 124-125, 159.
- ROY, S., CHAKRAVORTY, D., 1994** - Electrical properties of sol-gel derived glass-metal nanocomposites. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6: 8599-8605.
- SCHVOERER, M., MARTINAUD, M., LE BLANC, M., BECHTEL, F., 1986** - Cathodoluminescence et microscopie électronique appliquée à l'étude physique de carreaux de pavement médiévaux d'Aquitaine. Actes du colloque de Saint-Omer sur «Terres cuites architecturales au Moyen Age», juin 1985, Mémoires de la commission Départementale d'Histoire et d'Archéologie du Pas-de-Calais, tome XXII, Arras, 174-185.
- SCHVOERER, M., RAFFAILLAC-DESFOSSE, C., BECHTEL, F., NEY, C., CHAPOULIE, R., 1991** - Détection grâce à leur luminescence, de cristaux de dévitrification dans des glaçures médiévales : implications technologiques, European Workshop, Université de Roma - La Sapienza, 10-12 oct. 1991, 323-342.
- SCHVOERER, M., BECHTEL, F., NEY, C., BOBIN, O., ABDELAZIZ, D., RAMMAH, M., 1999** - Sur la métallisation des glaçures altérées et le reflet métallique coloré de certains décors de glaçures. In Actes del 5è Curs d'arqueologia d'Andorra 1997, Govern d'Andorra – Ministeri de Turisme i Cultura, 307-315.
- TITE, M.S., 1989** - Iznik pottery: an investigation of the methods of production. *Archaeometry*, 31 (2) 115-132.
- TITE, M.S., 1991** - Technological investigations of Italian Renaissance ceramics, *Italian Renaissance pottery*, British Museum Press, London, 280-285.
- TITE, M.S., FREESTONE, I., MASON, R., MOLERA, J., VENDRELL-SAZ, M., WOOD, N., 1998** - Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons for use. *Archaeometry*, 40 (2) 241-260.
- VANDIVER, P., 1990** - Les glaçures des céramiques anciennes. *Pour la Science*, 152 : 78-86.