“JAUNE DE RAQQADA” ET AUTRES COULEURS DE CÉRAMIQUES GLAÇURÉES AGHLABIDES DE TUNISIE (IX^e - X^e SIÈCLES)

Ayed BEN AMARA*, Max SCHVOERER*, Abdelaziz DAOULATLI** et Mourad RAMMAH**

Résumé : On s'interroge sur l'origine de la coloration jaune de céramiques glaçurées de Raqqada (Tunisie ; IX^e - X^e siècles). Plusieurs hypothèses ont été envisagées par les archéologues : présence d'antimoine, de fer ou d'un mélange d'antimonate de plomb et d'étain. Raqqada, capitale aghlabide, fondée en 876 ap. J.C. et abandonnée vers le milieu du XI^e siècle, est située à 9 km au sud-ouest de Kairouan (Tunisie). Les fouilles archéologiques du site ont livré des céramiques jaunes, avec des décors de couleur brun et vert. L'étude par spectrométrie d'absorption optique réalisée à partir de 15 tessons sur la terre cuite seule et sur l'ensemble glaçure/terre cuite montre qu'elles ont des spectres d'absorption optique voisins. Elle révèle que l'origine de la «couleur jaune» de cette céramique est due à la présence du fer non seulement dans la glaçure plombifère mais aussi dans la terre cuite. Celle-ci contribue faiblement à la couleur jaune en raison de la transparence de la glaçure. L'analyse par fluorescence X en dispersion d'énergie confirme la présence du fer dans la glaçure ($2,26 \pm 0,73$ % en Fe_2O_3) et également dans la terre cuite ($5,27 \pm 0,69$ % en Fe_2O_3). On constate l'absence d'antimoine et d'étain à des teneurs décelables par la méthode mise en œuvre. Précisons enfin, qu'une étude complémentaire associant spectrométrie d'absorption optique et fluorescence de rayons X a permis de préciser la nature des chromogènes intervenant dans les décors vert et brun : respectivement, comme attendu, le cuivre Cu^{2+} et le manganèse Mn^{3+} .

Abstract : We are wondering about the origin of the “yellow colour” of glazed ceramics from Raqqada (Tunisia ; IXth - Xth centuries). The archaeologists gave several hypotheses : presence of antimony, iron or a mixture of lead antimonate and tin. Raqqada is an aghlabide capital based in 876 AD and abandoned in the middle of the XIth century. It is situated 9 km southwest of Kairouan (Tunisia). The archaeological excavations of the site unearthed yellow ceramics, with brown and green decorations. The study of 15 shards by optical absorption spectrometry on the bodies and on the glaze and body together shows that they have similar optical absorption spectra. Moreover, it reveals that the origin of the «yellow colour» of this ceramics is the presence of iron not only in the lead glaze but also in the body. The latter contributes weakly to the yellow colour because of the transparency of the glaze. The analysis by energy-dispersive X-ray spectrometry confirms the presence of iron in the glaze ($2,26 \pm 0,73$ % Fe_2O_3) and also in the body ($5,27 \pm 0,69$ % Fe_2O_3). We notice the absence of antimony and tin in detectable contents by the implemented method. Finally, the study by optical absorption spectrometry and energy-dispersive X-ray spectrometry allows to precise the nature of the colouring agents responsible for the green and brown decorations : respectively, as expected, copper Cu^{2+} and manganese Mn^{3+} .

Mots-clés : Céramique glaçurée Aghlabide, chromogène, Raqqada, spectrométrie d'absorption optique.

Key-words : Aghlabide glazed ceramics, colouring agents, Raqqada, optical spectrometry absorption.

PROBLÉMATIQUE, ÉTAT DES CONNAISSANCES ET OBJECTIF

Les céramiques glaçurées «jaunes» mises au jour à Raqqada sont bien connues de la communauté des archéologues et des historiens de l'art. Cependant on s'interroge toujours sur la nature des chromogènes responsables de cette célèbre couleur jaune.

La cité princière de Raqqada (fig. 1) fut fondée par les Aghlabides en 876 ap. J.C. Elle se situe à 9 km au sud-ouest de Kairouan (Tunisie) (Soustiel, 1985 ; Rammah, 1994). Ce n'est qu'en 1962 que furent menées les premières campagnes de fouilles de cette ville qui se sont prolongées, de façon intermittente, jusqu'en 1988 (Chabbi, 1968 ; Rammah, 1994). Ces fouilles ont livré, entre autres, des centaines de pièces de céramique et des

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

** Institut National du Patrimoine, 4, Place du Château, TUNIS, Tunisie.

Fig. 1 : Situation de la cité princière de Raqqada à 9 km au sud-ouest de Kairouan (Tunisie).

milliers de tessons d'une céramique commune désignée par sa couleur, «jaune de Raqqada», très typique de l'époque aghlabide et sur laquelle les motifs bruns et verts se détachent. Ce qui caractérise cette céramique, en plus de sa couleur jaune très spécifique, c'est l'ordonnance générale du décor composé de calligraphie arabe et de motifs berbères avec des éléments géométriques et des motifs ornithomorphes (Daoulati, 1994, 1995a). Les fouilles n'ont pas permis de repérer le quartier des potiers de Raqqada mais les archéologues sont unanimes sur le fait que Raqqada fut un centre de production (Daoulati, 1980 ; Louhichi, 1993 ; Rammah, 1994). Cette ville a été complètement dévastée et pillée par les invasions hilaliennes au milieu du XI^e siècle.

Les propositions et les hypothèses des archéologues sur lesquelles nous avons travaillé sont les suivantes :

- Pour la coloration jaune de la glaçure :
 - Présence d'oxyde d'antimoine ou d'oxyde de fer dans une glaçure plombifère et transparente (Daoulati, 1995b),
 - Utilisation d'un mélange d'antimonate de plomb et d'étain (Mouliérac, 1995).
- Pour les décors vert et brun et leur application :
 - Les motifs sont tracés au «brun de manganèse» et au «vert de cuivre» (Daoulati, 1994, 1995a, 1995b),
 - Les décors sont appliqués sur la poterie nue ou engobée (Daoulati, 1995a).

Ces hypothèses reposent sur des données bibliographiques générales relatives à la coloration des glaçures. En effet, on sait d'une part, que l'oxyde de fer dissout dans les glaçures produit une grande gamme de couleurs, entre autres le jaune et qu'il suffit de 1 % pour teinter faiblement une glaçure (Rhodes, 1999 ; Vittel, 1976). D'autre part, l'antimonate de plomb - on parle de *jaune de plomb* ou *jaune de Naples* - (Wainwright *et al.*, 1986 ; Mass *et al.*, 1997) ainsi que le jaune de plomb et d'étain (Kühn, 1968 ; Martin et Duval, 1990) sont connus à la fois comme colorant et opacifiant jaune pour les glaçures.

Dans cette étude, nous nous proposons de déterminer, grâce à des analyses physiques, l'origine de la coloration jaune de céramiques glaçurées de Raqqada ainsi que des décors vert et brun.

PRÉSENTATION DU MATÉRIEL

Quinze tessons de céramique glaçurée de Raqqada ont été étudiés par spectrométrie d'absorption optique, parmi lesquels 5 échantillons ont donné lieu à une analyse élémentaire et cristallographique (fig. 4). Les échantillons examinés proviennent du dépôt archéologique de

Raqqada, situé sur le site. Ils sont recouverts de glaçure jaune sur les deux faces. Ils portent des décors vert et brun variés (géométrique, végétal, zoomorphe ou calligraphique) sur la face interne ou sur les deux faces.

MÉTHODOLOGIE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES RECHERCHÉES

Afin de déterminer l'origine de la coloration jaune, on a effectué des mesures à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible double faisceau (Cary1 - Varian), en mode réflexion diffuse, directement sur l'échantillon pour la glaçure et en section pour la terre cuite ; la gamme spectrale balayée est comprise entre 350 et 800 nm. Pour les décors, l'identification des agents chromogènes a été réalisée par couplage du spectrophotomètre UV-Visible 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 cm². L'échantillon est éclairé par un jeu de fibres optiques (Schott) dispensant une lumière de type halogène et la gamme spectrale balayée est comprise entre 400 et 700 nm. Les spectres d'absorption optique présentés correspondent à la moyenne d'une série de trois mesures.

La couleur d'un matériau procède d'une interaction de ses caractéristiques intrinsèques, de l'éclairement, 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 utilise la chromamétrie pour décrire physiquement la couleur. Les coordonnées chromatiques des zones examinées et les longueurs d'onde dominantes associées ont été calculées à partir des spectres d'absorption optique enregistrés (Schvoerer *et al.*, 1992 ; Raffaillac-Desfosse, 1994 ; Dubernet et Schvoerer, 1996). 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 généralisation de son emploi (Kowaliski, 1990). Une autre représentation, correspondant à l'espace chromatique L*a*b*, a également été utilisée car elle permet de mieux «visualiser» les écarts entre les couleurs.

La description de la texture des céramiques considérées a été effectuée grâce à une loupe binoculaire (Olympus, SZH), sur lame épaisse prélevée par sciage, perpendiculairement à la surface de chaque échantillon, ce qui permet de rechercher la présence éventuelle d'un engobe.

Les compositions élémentaires de la glaçure, des décors et de la terre cuite ont été déterminées par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie sur un système Link AN 10000, couplé à un microscope électronique à balayage (JEOL, JSM 820). L'analyse porte sur cinq zones distinctes d'environ 1,08 mm x 0,88 mm pour la terre cuite et 14 µm x 11 µm pour la glaçure jaune et les décors. 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

Fig. 2 : Schéma du trajet optique de la lumière incidente. L'observation à la loupe binoculaire d'une section perpendiculaire à la surface montre que la glaçure est transparente et légèrement colorée en jaune dans la masse. Ainsi, la couleur jaune de la céramique de Raqqada est la combinaison des effets conjugués de la couleur intrinsèque de la glaçure transparente et de celle de la terre cuite sous-jacente (d'après Molera *et al.*, 1997).

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).

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).

Fig. 3 : Spectres d'absorption optique de l'ensemble glaçure/terre cuite et de la terre cuite, à titre d'exemple, d'un tesson de céramique glaçurée provenant de Raqqada (BDX 6642). L'absorption faible du fer dans la terre cuite à 450 nm contribue à l'absorption de l'ensemble glaçure/terre cuite et à la coloration jaune de la céramique glaçurée de Raqqada.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

La glaçure est-elle transparente ? Existe-t-il un engobe ou la glaçure a-t-elle été appliquée directement sur la terre cuite ?

L'observation à la loupe binoculaire, en lumière naturelle, d'une section perpendiculaire à la surface des échantillons montre que la glaçure, (d'une épaisseur moyenne de 150 μm), légèrement colorée en jaune dans la masse, est transparente. Ainsi, la lumière incidente est transmise, puis diffusée et réfléchi à l'interface glaçure/terre cuite (fig. 2).

L'observation à la loupe binoculaire révèle également que la glaçure a été appliquée directement sur la terre cuite. Par conséquent, l'hypothèse (Daoulatli, 1995a) de l'application de la glaçure sur un engobe est écartée. Selon les échantillons, la couleur de la terre cuite est variable (beige, beige-rose ou ocre).

Oxydes	BDX5054	BDX5055	BDX5058	BDX5502	BDX5512
SiO ₂	38,93 $\pm$ 0,28	36,40 $\pm$ 2,13	37,69 $\pm$ 0,85	41,90 $\pm$ 1,05	44,67 $\pm$ 1,49
Al ₂ O ₃	3,81 $\pm$ 0,17	2,45 $\pm$ 0,17	3,77 $\pm$ 0,09	5,44 $\pm$ 0,35	3,43 $\pm$ 0,39
CaO	0,43 $\pm$ 0,07	2,67 $\pm$ 0,21	2,18 $\pm$ 0,28	2,67 $\pm$ 0,14	2,45 $\pm$ 0,20
MgO	0,23 $\pm$ 0,06	0,33 $\pm$ 0,07	0,45 $\pm$ 0,11	0,36 $\pm$ 0,15	0,53 $\pm$ 0,06
Na ₂ O	0,70 $\pm$ 0,02	0,82 $\pm$ 0,12	0,78 $\pm$ 0,09	1,38 $\pm$ 0,18	0,82 $\pm$ 0,15
K ₂ O	1,34 $\pm$ 0,11	2,13 $\pm$ 0,23	1,69 $\pm$ 0,12	2,17 $\pm$ 0,03	0,99 $\pm$ 0,09
PbO	52,97 $\pm$ 0,16	51,80 $\pm$ 2,39	49,88 $\pm$ 0,68	42,95 $\pm$ 1,29	45,29 $\pm$ 2,13
SnO ₂	nd	nd	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	1,31 $\pm$ 0,16	2,89 $\pm$ 0,17	3,09 $\pm$ 0,22	2,52 $\pm$ 0,13	1,48 $\pm$ 0,12
CuO	nd	nd	nd	nd	nd
MnO	nd	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	nd	nd	nd	nd
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
Sb ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
As ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd
TiO ₂	nd	nd	nd	0,61 $\pm$ 0,19	nd
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd
Cl	0,28 $\pm$ 0,02	0,51 $\pm$ 0,09	0,47 $\pm$ 0,14	nd	0,35 $\pm$ 0,13
S	nd	nd	nd	nd	nd
Total	100,00	99,99	100,000	100,00	100,01

Tab. 1 : Raqqada (Tunisie). Analyse élémentaire par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie de la glaçure jaune de la face interne exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes, des échantillons BDX 5054, 5055, 5058, 5502, 5512 (nd : non détecté). L'incertitude correspond à un écart-type (1σ). On note l'absence d'antimoine et d'étain à des teneurs décelables dans les conditions de l'expérience. La glaçure est plombifère colorée par le fer.

Fig. 4 : Planche montrant 5 échantillons de céramique glaçurée de Raqqada (IX^e – X^e siècles, Tunisie), parmi les 15 étudiés dans le cadre de ce travail, recouverts de glaçure jaune sur les deux faces et présentant des décors vert et brun (réalisation C. Ney, CRPAA).

Fig. 5 : Localisation des points représentatifs de la mesure des couleurs effectuée sur la glaçure jaune et la terre cuite des échantillons de Raqqada dans les espaces chromatiques Yxy (CIE 1931) (a) et $L^*a^*b^*$ (CIE 1976) (b). Les points représentatifs pour la glaçure (sur terre cuite) sont situés tous dans le domaine jaune (575 – 580 nm) de l'espace chromatique Yxy ; en revanche les points représentatifs de la couleur de la terre cuite seule sont dispersés entre le jaune-vertâtre et l'orange.

Oxydes	BDX5054	BDX5055	BDX5058	BDX5502	BDX5512
SiO ₂	51,82 ± 2,50	54,47 ± 3,03	60,42 ± 1,88	62,14 ± 4,14	59,75 ± 0,85
Al ₂ O ₃	16,22 ± 0,28	12,41 ± 0,42	12,05 ± 1,07	12,86 ± 1,51	11,72 ± 0,48
CaO	19,25 ± 3,43	20,56 ± 1,91	17,13 ± 1,40	15,90 ± 2,73	18,94 ± 0,42
MgO	2,09 ± 0,09	2,55 ± 0,42	2,18 ± 0,38	1,48 ± 0,18	2,02 ± 0,13
Na ₂ O	1,96 ± 0,11	1,21 ± 0,21	1,25 ± 0,03	1,10 ± 0,24	1,28 ± 0,18
K ₂ O	0,99 ± 0,10	1,53 ± 0,36	0,87 ± 0,06	0,83 ± 0,20	0,53 ± 0,13
PbO	nd	nd	nd	nd	nd
SnO ₂	nd	nd	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	6,24 ± 0,55	5,81 ± 0,95	5,04 ± 0,22	5,01 ± 0,61	4,24 ± 0,35
CuO	nd	nd	nd	nd	nd
MnO	nd	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	nd	nd	nd	nd
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
Sb ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
As ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd
TiO ₂	0,56 ± 0,06	0,55 ± 0,11	0,63 ± 0,19	0,69 ± 0,15	0,48 ± 0,10
P ₂ O ₅	0,40 ± 0,03	nd	nd	nd	0,56 ± 0,04
Cl	0,22 ± 0,03	0,59 ± 0,24	0,19 ± 0,05	nd	0,28 ± 0,04
S	0,25 ± 0,01	0,33 ± 0,11	0,24 ± 0,05	nd	0,20 ± 0,03
Total	100,00	100,01	100,00	100,01	100,00

Tab. 2 : Raqqada (Tunisie). Composition élémentaire de la terre cuite, exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes des échantillons BDX 5054, 5055, 5058, 5502, 5512 (nd : non détecté).

Oxydes	BDX5054	BDX5055	BDX5058	BDX5502	BDX5512
SiO ₂	38,68 ± 0,78	39,03 ± 1,02	42,23 ± 1,87	43,42 ± 1,31	47,54 ± 1,38
Al ₂ O ₃	3,68 ± 0,24	2,15 ± 0,05	3,62 ± 0,23	4,59 ± 0,17	3,23 ± 0,23
CaO	0,97 ± 0,19	1,97 ± 0,22	1,38 ± 0,09	2,28 ± 0,18	2,31 ± 0,13
MgO	0,34 ± 0,05	0,41 ± 0,06	0,43 ± 0,04	0,36 ± 0,10	0,75 ± 0,08
Na ₂ O	0,85 ± 0,03	1,23 ± 0,14	1,05 ± 0,14	0,79 ± 0,05	1,26 ± 0,14
K ₂ O	1,41 ± 0,05	1,91 ± 0,09	1,80 ± 0,22	1,90 ± 0,25	1,73 ± 0,10
PbO	49,12 ± 0,77	47,10 ± 1,33	45,24 ± 1,58	43,49 ± 1,24	39,40 ± 1,41
SnO ₂	nd	nd	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	1,50 ± 0,11	2,22 ± 0,10	1,94 ± 0,41	1,72 ± 0,19	1,58 ± 0,17
CuO	2,86 ± 0,15	3,34 ± 0,37	1,85 ± 0,38	1,05 ± 0,18	1,42 ± 0,25
MnO	nd	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	nd	nd	nd	nd
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
Sb ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
As ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd
TiO ₂	0,29 ± 0,04	nd	nd	0,40 ± 0,10	nd
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd
Cl	0,26 ± 0,02	0,64 ± 0,07	0,47 ± 0,09	nd	0,76 ± 0,09
S	nd	nd	nd	nd	nd
Total	99,96	100,00	100,01	100,00	99,98

Tab. 3 : Raqqada (Tunisie). Composition élémentaire au niveau du décor vert, exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes des échantillons BDX 5054, 5055, 5058, 5502, 5512 (nd : non détecté).

Suite à ces observations, pour un éclaircissement en lumière naturelle, la couleur jaune de la céramique de Raqqada résulte des effets conjugués de la couleur intrinsèque de la glaçure et de celle de la terre cuite sous-jacente ; en effet, d'une façon générale, l'aspect et la couleur d'une céramique glaçurée résultent des interactions de la lumière avec la surface externe de la glaçure, avec l'interface glaçure-support céramique et avec l'intérieur de la glaçure (Vandiver, 1990). La contribution de la terre cuite à la couleur d'une céramique glaçurée a été déjà observée sur d'autres exemples, comme dans le cas des glaçures plombifères de productions de Paterna des XIII^{ème} et XIV^{ème} siècles (Molera et al., 1997).

Origine de la coloration «jaune de Raqqada»

Afin de vérifier la validité des hypothèses des archéologues (Daoulatli, 1995a ; Mouliérac, 1995), des analyses

élémentaires par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie (EDX) ont été réalisées sur la glaçure jaune recouvrant les deux faces de cinq échantillons (BDX 5054, BDX 5055, BDX 5058, BDX 5502 et BDX 5512) (fig. 4). Les analyses (tab. 1) montrent, premièrement, que la glaçure est plombifère (43 à 53 % en PbO) sur les deux faces avec des compositions relativement similaires ce qui suppose l'application du même mélange glaçant. Deuxièmement, nous constatons l'absence d'étain et d'antimoine à des teneurs décelables dans les conditions de l'expérience. Ainsi, la coloration jaune ne peut pas être attribuée à l'antimonate de plomb, non plus à l'étain : seule subsiste l'hypothèse d'une coloration par le fer. Ce dernier a été détecté à une teneur moyenne de 2,26 ± 0,73 % en Fe₂O₃. Cette teneur est relativement élevée et correspond, *a priori*, à un ajout volontaire ; en effet, Schreurs et Brill considèrent que la présence du fer à une teneur comprise entre 0,3 et 1,5 % en Fe₂O₃ correspond à

Oxydes	BDX5054	BDX5055	BDX5058	BDX5502	BDX5512
SiO ₂	39,46 ± 0,40	41,93 ± 0,74	39,33 ± 0,67	43,34 ± 1,00	50,20 ± 0,83
Al ₂ O ₃	3,57 ± 0,16	2,77 ± 0,09	3,98 ± 0,36	5,34 ± 0,13	3,39 ± 0,20
CaO	0,69 ± 0,04	2,02 ± 0,23	1,08 ± 0,14	2,92 ± 0,14	2,13 ± 0,21
MgO	0,32 ± 0,02	0,75 ± 0,26	nd	0,44 ± 0,10	0,64 ± 0,14
Na ₂ O	0,52 ± 0,02	1,05 ± 0,04	0,85 ± 0,09	1,20 ± 0,11	1,27 ± 0,15
K ₂ O	1,15 ± 0,06	2,51 ± 0,04	1,88 ± 0,14	1,92 ± 0,08	2,18 ± 0,13
PbO	51,28 ± 0,36	43,98 ± 0,83	49,16 ± 1,12	40,13 ± 0,84	36,81 ± 0,91
SnO ₂	nd	nd	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	1,50 ± 0,09	3,16 ± 0,15	2,36 ± 0,16	2,40 ± 0,35	1,32 ± 0,22
CuO	nd	nd	nd	nd	nd
MnO	0,82 ± 0,25	1,22 ± 0,13	0,83 ± 0,17	1,85 ± 0,15	1,43 ± 0,08
CoO	nd	nd	nd	nd	nd
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
Sb ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
As ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd
TiO ₂	nd	nd	nd	nd	nd
P ₂ O ₅	nd	nd	nd	nd	nd
Cl	0,36 ± 0,03	0,62 ± 0,15	0,53 ± 0,16	nd	0,64 ± 0,10
S	nd	nd	nd	nd	nd
Total	100,00	100,01	100,00	100,01	100,01

Tab. 4 : Raqqada (Tunisie). Composition élémentaire au niveau du décor brun, exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes des échantillons BDX 5054, 5055, 5058, 5502, 5512 (nd : non détecté).

une contamination avec les matières premières (Schreurs et Brill, 1984). Précisons que des analyses effectuées par ablation laser couplée à l'ICP-MS, dans le cadre d'une collaboration avec le Centre Ernest-Babelon (Orléans, France), sur trois tessons de Raqqada (BDX 5054, BDX 5055 et BDX 5058) confirment que l'antimoine n'est présent qu'à l'état de traces (concentrations inférieures à 100 ppm) dans la glaçure jaune (Blet, 1999). Celle-ci étant plombifère, elle apparaît très brillante car elle réfléchit davantage la lumière qu'une glaçure alcaline : la présence d'éléments chimiques lourds accroît simultanément le coefficient de réflexion et l'indice de réfraction des glaçures (Vandiver, 1990). Les glaçures de la céramique jaune de Raqqada se distinguent de céramiques contemporaines semblables par le décor vert et brun sur fond jaune (par exemple de Saragosse, Espagne) essentiellement par leur composition élémentaire : à Raqqada la teneur en CaO est comprise entre 0,43 et 2,67 % alors qu'à Saragosse elle est de 6,77 % (Pérez-Arantegui, 1997).

En résumé, la coloration «jaune de Raqqada» est due à la présence du fer dans une glaçure plombifère. Ceci traduit un choix technologique des céramistes de Raqqada car les glaçures colorées au fer changent remarquablement de couleur en fonction de la composition du mélange glaçant, de la concentration du fer, de la température et de l'atmosphère de cuisson (Wakamatsu *et al.*, 1987). Cela dit, la transparence de la glaçure nécessite la prise en compte de la contribution chromatique de la terre cuite.

Evaluation de la contribution de la terre cuite à la coloration «jaune de Raqqada»

Du point de vue optique, la transparence de la glaçure implique une contribution de la couleur de la terre cuite à la coloration jaune de la céramique glaçurée de Raqqada. La spectrométrie d'absorption optique permet de visualiser cette contribution. En effet, les spectres d'absorp-

tion optique (fig. 3) de la glaçure jaune (sur terre cuite beige, beige-rose ou ocre) présentent une bande vers 380 nm attribuable à l'ion chromogène Fe³⁺ dans une matrice vitreuse (Lajarte, 1979) et un épaulement faible vers 450 nm que l'on retrouve au niveau des spectres d'absorption optique des terres cuites et qui correspond également à la présence de l'élément fer (sous les deux valences 3+ et 2+). Dans la terre cuite, le fer est présent en moyenne à 5,27 ± 0,69 % en Fe₂O₃ (tab. 2). Ainsi, la terre cuite participe faiblement à la couleur de la céramique glaçurée de Raqqada.

Une description physique de la couleur montre que les points représentatifs de la glaçure (sur terre cuite) se situent bien dans le domaine jaune (575 – 580 nm) de l'espace chromatique Yxy (CIE 1931) ce qui est en accord avec la description visuelle des archéologues. On constate aussi la dispersion des points représentatifs de la couleur de la terre cuite qui se situe entre le jaune-verdâtre (570 – 575 nm) et l'orange (585-600 nm). Cette dispersion semble résulter de la fluctuation de la teneur en fer dans la terre cuite (entre 4 et 6 % en Fe₂O₃) ainsi que de l'atmosphère et de la température maximale de cuisson (Houseman et Koenig, 1971). Bien que la composition élémentaire de la terre cuite soit relativement homogène (tab. 2), l'étude cristallographique de cinq échantillons (BDX 5054, BDX 5055, BDX 5058, BDX 5502 et BDX 5512) révèle, en plus du quartz, la présence variable de phases dites de «haute température» (gehlénite, diopside et anorthite) ce qui suppose une température de cuisson maximale variant entre 850 et 950°C (Peters et Iberg, 1978). Aucune phase cristallographique à base de fer n'a été détectée. Une fois de plus, nous constatons que la contribution de la couleur de la terre cuite n'est pas très importante ; en effet, après l'application du mélange glaçant additionné de fer sur le support céramique de couleur variable, la coloration de l'ensemble glaçure - terre cuite demeure, pour tous les échantillons, localisée dans le domaine des jaunes.

Origine de la coloration verte et brune des décors

En accord avec les hypothèses archéologiques, les décors vert et brun sont corrélés, de manière classique (Picon *et al.*, 1995), respectivement à la présence du cuivre (Cu^{2+}) et du manganèse (Mn^{3+}). Ces derniers ont été mis en évidence par spectrométrie d'absorption optique et ils sont présents à des teneurs moyennes respectives de $2,10 \pm 0,86$ % en CuO et $1,23 \pm 0,39$ % en MnO (tab. 3 et 4).

BILAN

La coloration «jaune de Raqqada» des céramiques glaçurées aghlabides (Tunisie ; IX^{ème} - X^{ème} siècles) est due à la présence du fer (Fe^{3+}) dans une glaçure plombifère appliquée directement sur la terre cuite. Celle-ci, colorée également par le fer, contribue légèrement à la couleur jaune en raison de la transparence de la glaçure. La grande reproductibilité de cette coloration traduit la rigueur des céramistes de Raqqada dans le choix des matières premières et des protocoles de cuisson, c'est-à-dire leur technicité. Enfin, classiquement, les décors vert et brun sont corrélés respectivement à la présence du cuivre (Cu^{2+}) et du manganèse (Mn^{3+}).

RÉFÉRENCES

- 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, 118-172.
- CHABBI, M.M., 1968 - Rapport préliminaire sur les fouilles de Raqqada, *Africa*, Vol. III, 388-392 (version arabe).
- DAOULATLI, A., 1980 - La céramique ifriqiyenne du IX^e au XV^e siècle, La céramique médiévale en Méditerranée Occidentale, Colloques Internationaux C.N.R.S., N°584, Valbonne, 11-14 septembre 1978, éd. C.N.R.S., 197-201.
- DAOULATLI, A., 1994 - Le IX^e siècle : le jaune de Raqqada, *Couleurs de Tunisie : 25 siècles de céramique*, catalogue d'exposition, éd. Société Nouvelle Adam-Biro, Paris, 95-96.
- DAOULATLI, A., 1995 - La céramique médiévale en Tunisie : état de recherche (IX^e-XV^e siècles), *Africa*, Vol. XIII, 189-195.
- DAOULATLI, A., 1995b - La production vert et brun en Tunisie du IX^e au XII^e siècle : étude historique et stylistique, *Le vert et le brun de Kairouan à Avignon : céramiques du X^e au XI^e siècle*, Musée de Marseille, éd. Réunion des Musées Nationaux, 69-71.
- DUBERNET, S. et SCHVOERER, M., 1996 - Verres romains à scènes de spectacles d'Excisum (Villeneuve sur lot - Eysses, France). II - Origine de la couleur et implications technologiques, *Verre*, 2, 4, 26-33.
- HOUSEMAN, J.E. et KOENIG, C.J., 1971 - Influence of kiln atmospheres in firing structural clay products : II, Color development and burnout, *Journal of The American Ceramic Society*, 54, 2, 82-89.
- KOWALISKI, P., 1990 - *Vision et mesure de la couleur*, Collection Physique Fondamentale et Appliquée, éd. Masson, 137-139 et 159-161.
- KÜHN, H., 1968 - Lead-tin yellow, *Studies in Conservation*, 13, 7-33.
- LAJARTE, S., 1979 - Les verres colorés, *L'actualité chimique*, 30-36.
- LOUHICHI, A., 1993 - Un échantillonnage de céramique d'époque médiévale de Qairawan : exemple d'application de recherches archéologiques et de laboratoire, *Africa*, Vol. XI-XII, 258-276.
- MARTIN, E. et DUVAL, R.D., 1990 - Les deux variétés de jaune de plomb et d'étain : étude chronologique, *Studies in Conservation*, 35, 117-136.
- MASS, J.L., STONE, R.E. and WYPYSKI, M.T., 1997 - An investigation of the antimony-containing minerals used by the Romans to prepare opaque colored glasses, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 462, 193-204.
- MOLERA, J., VENDRELL-SAZ, M., GARCÍA-VALLÉS et PRADÉLL, T., 1997 - Technology and colour development of Hispano-Moresque lead-glazed pottery, *Archaeometry*, 39, 1, 23-39.
- MOULIERAC, J., 1995 - Tunisie : la céramique médiévale musulmane du VIII^e au XVI^e siècle, *Revue Céramique et Verre*, 80, 11-15.
- PEREZ-ARANTEGUI, J., 1997 - Les glaçures et les premiers émaux sur la céramique islamique en Al-Andalus (Espagne), *TECHNE*, 6, 21-24.
- PETERS, T. & IBERG, R., 1978 - Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays, *American Ceramic Society Bulletin*, 57, 5, 503-509.
- PICON, M., THIRIOT, J. et VALLAURI, L., 1995 - Techniques, évolutions et mutations, *Le vert et le brun de Kairouan à Avignon : céramiques du X^e au XI^e siècle*, Musée de Marseille, éd. Réunion des Musées Nationaux, 41-50.
- RAFFAILLAC-DESFOSSÉ, C., 1994 - *Céramiques glaçurées médiévales : recherche de données physiques sur les techniques de fabrication et sur l'altération*, Thèse de Physique Appliquée à l'Archéologie, Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 320 p.
- RAMMAH, M., 1994 - La céramique de Raqqada : IX^e-X^e siècle, *Couleurs de Tunisie : 25 siècles de céramique*, catalogue d'exposition, éd. Société Nouvelle Adam-Biro, Paris, 92-94.
- RHODES, D., 1999 - *Terres et glaçures - les techniques de l'émaillage*, éd. Dessain et Tolra, Paris, 128-130.
- SCHREURS, J.W.H. et BRILL, R.H., 1984 - Iron and sulfur related colors in ancient glasses, *Archaeometry*, 26, 2, 199-209.
- SCHVOERER, M., NEY, C., RAFFAILLAC-DESFOSSÉ, C. et PEDUTO, P., 1992 - Bacini et tesselles en céramique glaçurée de l'église San Giovanni del Toro, Ravello, *Apollo*, VIII, Bollettino dei Musei Provincial del Salernitano, Salerne, 74-96.
- SOUSTIEL, J., 1985 - *La céramique islamique*, éd. Office du livre, Fribourg, 151-160, 169-170 et 366-369.
- VANDIVER, P., 1990 - Les glaçures des céramiques anciennes, *Pour la Science*, 152, 78-86.
- VITTEL, C., 1976 - *Pâtes et glaçures céramiques*, éd. Delta, Vevey, 156-157.
- WAINWRIGHT, I.N.M., TAYLOR, J.M. et HARLEY, R.D., 1986 - Lead antimonate yellow, *Artist's pigments : a handbook of their history and characteristics*, 1, 219-254.
- WAKAMATSU, M., TAKEUCHI, N. et ISHIDA, S., 1987 - Effect of furnace atmosphere on color of iron glaze, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95 et 96, 733-740.