

Les glaçures plombifères médiévales mosanes : recettes et expérimentations

Sylvie de LONGUEVILLE, Sophie CHALLE, Ann DEFGNÉE, Véronique DUREY, Thomas GOOVAERTS, Thierry LEDUC et Éric GOEMAERE*

RÉSUMÉ

Suite à la découverte de fours de potiers du X^e et du début du XI^e siècle à Haillot (prov. de Namur) et aux observations effectuées sur la vaisselle en terre qui y a été produite, une reconstitution de la chaîne opératoire a été entreprise en 2018 et 2019, visant la recherche d'argiles dans l'environnement proche de l'atelier, sa préparation, son façonnage, le décor des récipients et leur cuisson dans un four à bois construit suivant le modèle médiéval. Cette expérience s'est ensuite poursuivie en laboratoire, focalisant l'attention sur la composition des glaçures au plomb. Deux types d'argiles locales et cinq recettes de mélanges glaçurants ont été testés à la cuisson puis analysés (pétrographie, minéralogie et chimie). Les résultats analytiques par EDS montrent la contribution directe (solubilisation) de la pâte kaolinique (crue ou cuite) à la composition chimique et aux propriétés de la glaçure ainsi qu'à la néoformation de cristaux d'alumino-silicates de plomb tant à l'interface pâte-glaçure que dans la glaçure elle-même. Ces données pourront à l'avenir être comparées aux mêmes analyses effectuées sur les céramiques archéologiques médiévales mosanes.

MOTS-CLÉS : Glaçure au plomb, céramique médiévale, expérimentation de recettes, MEB-EDX, pétrographie en lames-minces, vallée mosane.

ABSTRACT

Medieval Mosan lead glazes: recipes and experimentations

Following the discovery of 10th- and early 11th-century pottery kilns in Haillot (prov. of Namur) and observations made on the ceramic vessels produced there, a reconstruction of the operating chain was undertaken in 2018 and 2019, involving the search for clays in the immediate vicinity of the workshop, their preparation, shaping, decoration of the vessels and their firing in a wood-fired kiln built according to the medieval model. The experiment then continued in the laboratory, focusing on the composition of the lead glazes. Two types of local clay and five recipes for glazing mixtures were tested during firing and then analysed (petrography, mineralogy and chemistry). The EDS analytical results show the direct contribution (solubilisation) of the kaolin paste (raw or fired) to the chemical composition and properties of the glaze, as well as to the neoformation of lead alumino-silicate crystals both at the paste-glaze interface and in the glaze itself. In the future the results can be compared with the same analyses carried out on Mosan medieval archaeological ceramics.

KEYWORDS: Lead-glazes, medieval ceramic, recipe experimentation, SEM-EDS, thin-section petrography, Meuse valley.

1. Introduction

1.1. La céramique glaçurée médiévale mosane : bref état de la recherche

Connue et exploitée en Egypte et au Proche-Orient sur la vaisselle en terre cuite depuis le XV^e siècle avant J.-C., la glaçure à base de plomb est introduite en Occident par les romains durant le I^{er} siècle avant notre ère (Verhaeghe, 1995 ; Tite *et al.*, 1998 ; Walton & Tite, 2010). Connaissant un succès fluctuant

au cours du temps, la céramique glaçurée reste exceptionnelle dans nos régions jusqu'au Moyen Âge au cours duquel, progressivement, elle prend plus de place dans les vaisseliers.

Les plus anciennes productions de céramiques glaçurées de la vallée mosane ont été découvertes à Haillot (Ohey, province de



Fig. 1 – Écuelle peinte et glaçurée produite à Haillot au X^e ou au début du XI^e siècle (prov. de Namur) (Photo : R. Gilles © AWaP).

Namur), où au moins huit fours de potiers étaient utilisés pendant la seconde moitié du X^e et le début du XI^e siècle (de Longueville & Vanmechelen, 2017) (fig. 1), à Mozet (Gesves, province de Namur), où trois fours datant de la première moitié du XI^e siècle ont été mis au jour (de Longueville & Plumier, 2007) et à Andenne dans un ensemble de rebuts de cuisson datés de la première moitié du XI^e siècle (Borremans, 1998) (fig. 2).

C'est toutefois dans les agglomérations de Namur (province de Namur) et de Huy (province de Liège) que des contextes de consommation sensiblement plus anciens (deuxième moitié du IX^e siècle) ont révélé des céramiques glaçurées mosanes (Giertz, 1996 ; de Longueville, 2006). La proportion de céramiques au moins partiellement glaçurées augmente jusqu'à représenter près de 90 % de la production des ateliers de potiers de Huy dès le début du XIV^e siècle (Challe *et al.*, 2021-2022).

Les études archéologiques de la céramique médiévale de la vallée de la Meuse portent le plus souvent sur des aspects typologiques et techniques (Giertz, 1996 ; Challe & de Longueville, 2013 ; de Longueville, 2015 ; Challe *et al.*, 2017 ; de Longueville & Vanmechelen, 2017), parfois complétées par des analyses pétrographiques pour caractériser la production et identifier les sources des argiles brutes (Van Wersch *et al.*, 2020). Une étude archéométrique des glaçures médiévales (Goemaere *et al.*, en préparation) concerne tant des sites de production que des sites de consommation de la Haute-Meuse et de la Meuse moyenne mais laisse un certain nombre d'hypothèses en suspens quant aux recettes médiévales, la nature des agents colorants et le lien entre le corps de la céramique et le mélange glaçant.

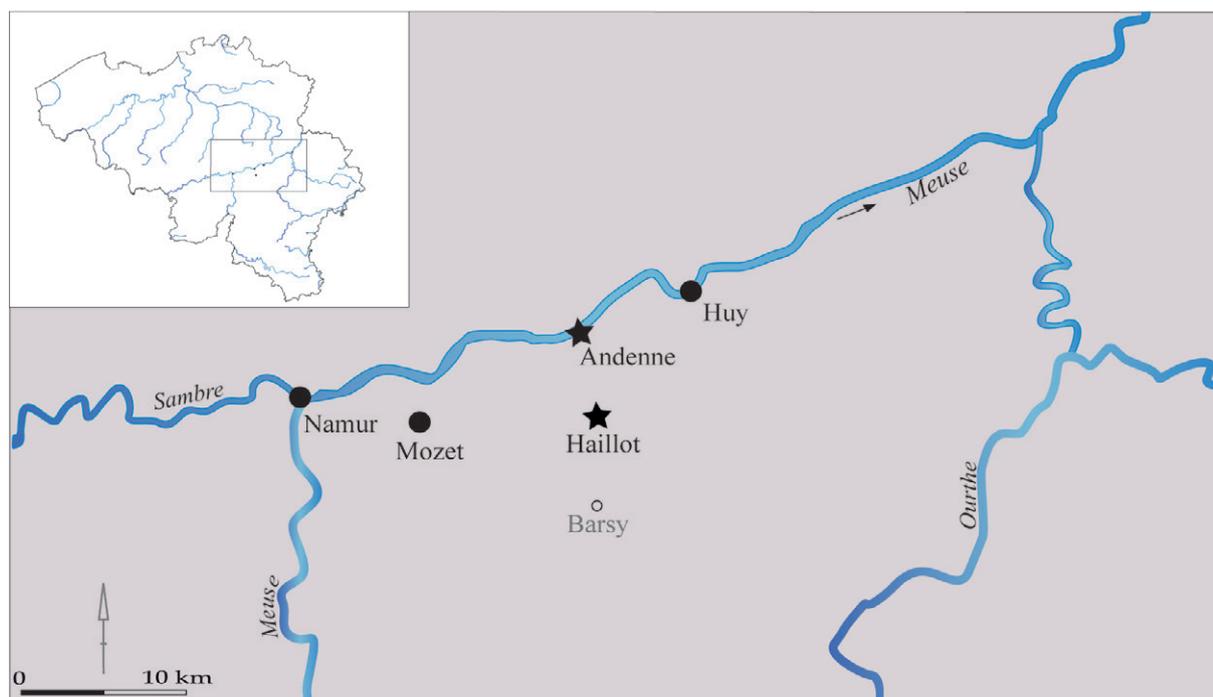


Fig. 2 – Carte des principaux sites mentionnés dans le texte. Les étoiles figurent les localités où ont été prélevées les argiles utilisées pour l'expérimentation (Infographie : S. de Longueville © AWaP).

1.2. L'expérimentation : cadre

Motivé par le besoin de valider des hypothèses émises lors d'études de céramiques médiévales et d'ateliers de potiers en Wallonie, un programme pluriannuel d'archéologie expérimentale a été mis sur pied en 2016¹ et s'est déroulé à Barsy (Havelange, province de Namur), dans le cadre de stages de l'association de loisirs actifs Archeolo-J. Cette expérimentation visait entre autres à mieux comprendre le fonctionnement des ateliers de potiers médiévaux mosans et plus particulièrement celui d'Hailot (X^e – XI^e siècles) (de Longueville *et al.*, 2020). Cette démarche passe par des recherches sur la localisation des sources d'argiles et sur leur préparation, sur les techniques de fabrication et de décor des céramiques au moyen de différents mélanges glaçurants et sur leur mode de cuisson.

1.3. L'expérimentation : objectifs

Le présent article s'intéresse spécifiquement aux glaçures plombifères produites au cours de ces expérimentations dans un four à bois ainsi qu'à d'autres réalisées en laboratoire.

Partant d'observations pétrographiques, minéralogiques et chimiques effectuées sur les céramiques archéologiques (Goemaere *et al.*, article en préparation), l'objectif est de tenter de répondre à plusieurs questions :

- a) Est-ce nécessaire d'ajouter un oxyde colorant dans le mélange glaçurant afin d'obtenir les tons jaunes des glaçures médiévales ? Et si oui, sous quelle forme ?
- b) Comment se comportent les mélanges glaçurants lors de la cuisson (coulées, éclaboussures, boursoufflures) ?
- c) Quelle est la composition des glaçures produites uniquement à base de plomb métallique appliquées sur des terres argileuses riches en kaolinite ?
- d) Y a-t-il une différence dans la composition des glaçures lorsque le plomb est déposé sur

de la terre crue séchée et lorsque la même quantité de plomb est déposée sur une terre préalablement cuite à 950°C ?

- e) Y a-t-il une interaction chimique entre la pâte et la glaçure ?
- f) La présence de silice dans la glaçure signifie-t-elle que le potier en a volontairement ajouté dans le mélange glaçurant ?
- g) La formation d'un aluminosilicate de plomb à l'interface pâte-glaçure est-elle spécifique au plomb déposé sur la terre crue ?
- h) Le fer en poudre peut-il recristalliser dans la glaçure sous la forme de cristaux d'hématite et colorer la glaçure ?

Pour ce faire, différentes argiles, différents agents liants ainsi que différentes recettes de mélanges glaçurants au plomb ont été testés, déposés d'une part sur de l'argile crue séchée et d'autre part sur de l'argile précuite afin d'analyser les interactions entre le corps céramique et la glaçure. Ces questions sont importantes car l'agent liant (organique comme la farine, le lait, l'œuf ou non organique comme l'argile) des céramiques glaçurées archéologiques, nécessaire pour que le mélange glaçurant adhère sur la paroi avant la cuisson, n'a pas été identifié ; il est seulement mentionné dans un traité médiéval attribué à Eraclius (X^e siècle), *De coloribus et artibus Romanorum*. D'après l'auteur de ce traité, pour émailler des vases en terre cuite, « prenez de la farine de blé, faites-la bouillir dans un pot et laissez-la refroidir, puis enduisez le vase avec cette eau. Ensuite, [...] prendre du plomb et le faire bien fondre dans un vase. Lorsqu'il est bien liquide, secouez-le [...] jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre. [...] et pendant que le vase est mouillé avec la pâte de farine, vous devez immédiatement y déposer le plomb [c'est-à-dire le saupoudrer...]. Mais si vous voulez qu'il soit jaune, saupoudrez-le avec la poudre de plomb seule, sans la limaille »² (traduit de Merrifield, 1849 : 207).

¹ Partenariat entre la Direction scientifique et technique de l'AWaP et l'association Archeolo-J – Jeunesses archéologiques asbl, avec la collaboration du Service géologique de Belgique (Institut royal des Sciences naturelles de Belgique).

² *Si vero eum plumbeum facere volueris, accipias farinam de frumento, et in ollam bullire earn facies, et refrigerari permittes, et de ipsa aqua eam per totum in circuitu linies. Postea accipe plumbum bene solutum [...] Accipe plumbum, et in vase eum optime funde. Quando totum liquefactum fuerit, circumvolve manibus tuis illud in vas usque dum pulvis fiat [...]. Cum vas illud de aqua farina humefactum fuerit, statim pulverabis de plumbo [id est, superscripta limatura pulverabis]. Si vero vis ut croceus sit, de puro plumbo, et sine limatura, pulverabis (Merrifield, 1849 : 207).*

C'est donc à partir de cette information, complétée par des essais antérieurs pratiqués par Véronique Durey (Durey, 2016), que différents mélanges glaçurants ont été appliqués sur les supports en terre lors des expérimentations.

Depuis les années 1960 et le développement de la céramologie médiévale, de nombreuses expérimentations ont été menées sur la cuisson de vaisselles en terre (p. ex. Millet *et al.*, 2015 ; Capt, 2015 ; Durey, 2017 ; Manea *et al.*, 2022) mais assez peu en revanche sur la reconstitution des recettes de glaçure (p. ex. Griffiths & Redkanp, 1991 ; Newell, 1995 ; Bailly *et al.*, 2017). Pourtant, les analyses physico-chimiques sur les glaçures médiévales ne manquent pas (p. ex. Musty & Thomas, 1962 ; Guibert, 1968 ; Capelli *et al.*, 2009 ; Capelli & Cabella, 2010 ; Guindon, 2013 ; Lyubomirova *et al.*, 2017) ; leur résultat permet d'en saisir la composition mais pas de comprendre les intentions, les difficultés rencontrées, les choix que les potiers ont dû opérer pour atteindre les propriétés techniques et esthétiques recherchées.

L'objectif de cette étude est justement de combler ce manque et finalement, de confronter l'objet archéologique au sens large (four, récipient, mélange glaçurant) et sa reconstitution.

2. Matériel d'étude et méthodes d'investigation

2.1. Les terres argileuses autour d'Hail- lot et Andenne

Haillot (commune de Ohey) se situe dans l'unité paysagère du Condroz à une dizaine de kilomètres à l'est de la ville de Namur, au sud de la vallée de la Meuse et de la ville d'Andenne. Le substratum rocheux est constitué de roches du Paléozoïque (Dévonien et Carbonifère du Synclitorium de Dinant) plissées (orogénèse varisque) et faillées et appartenant à l'unité structurale de l'Allochtone de l'Ardenne³. Le relief condrusien est caractérisé par une succession de crêtes (appelées

localement « tiges ») de direction OSO-ENE, formées de terrains gréseux (généralement des anticlinaux) et séparées par des vallons (appelées localement « chavées » ou « xhavées »), généralement des synclinaux, à cœur constitués de calcaires et/ou de schistes. Ces reliefs suivent les axes des plis (Delcambre & Pingot, 2018). Une couverture sablo-argileuse discontinue d'âge tertiaire est discordante sur le socle pénéplané qu'elle recouvre localement. Des limons quaternaires nappent l'ensemble. La zone autour d'Haillot est essentiellement agricole et les cours d'eau de faible débit ne parviennent que très rarement à percer la couche de limons et à mettre à nu la couverture cénozoïque meuble puis le substratum rocheux du Paléozoïque. Les plaines alluviales renferment des sédiments en lien direct avec les couches érodées, ils sont à dominante limoneuse et cuisent rouge en raison de la présence de fer.

Une particularité du Sillon Sambre-et-Meuse réside dans la présence de cryptokarsts qui ont piégé des sables et des argiles d'origine marine ou continentale et d'âge tertiaire. Des altérations physico-chimiques ont transformé les argiles marines et continentales en argiles alumineuses à propriétés réfractaires par départ des éléments chimiques fondants. Ces argiles enrichies en alumine et appauvries en alcalins, en alcalino-terreux et en fer sont dominées par la kaolinite $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ et le quartz. Appelées « derles », ces argiles pauvres en fer sont blanches (appellation locale : blanches derles), roses ou grises (contenant de la matière organique) et cuisent blanc ou rose. Ces argiles ont été intensivement exploitées en souterrain au cours des XVIII^e, XIX^e et de la première moitié du XX^e siècle. Les traces des exploitations se marquent aujourd'hui encore dans le paysage essentiellement agricole sous la forme de dépressions boisées comblées d'eau, appelées localement « défoncés » (Goemaere, 2010, 2017, 2021a, 2021b, 2021c ; Goemaere *et al.*, 2012, 2023 – sous presse).

La ville d'Andenne, située dans la vallée de la Meuse, à mi-chemin entre Huy et Namur, est majoritairement implantée sur les dépôts (graviers, sables, silts et argiles) meubles de la large plaine alluviale. Vers le sud, la ville moderne s'étend sur le versant mosan occupé par des terrains paléozoïques. Les terres alluvionnaires argileuses ou silteuses, reflet de la na-

³ Le lecteur trouvera plus d'informations sur la structuration géologique du territoire belge notamment dans Belanger *et al.* (2012) et Boulvain & Pingot (2015).

ture des roches du bassin versant, ne sont pas alumineuses et cuisent toujours rouge à rouge foncé. Elles ont permis une production importante de briques et de tuiles (Goemaere, 2010). Les limons quaternaires décalcifiés ont servi localement de matière première pour la fabrication de briques d'usage local. Il n'y a plus aucune extraction régionale de terres argileuses depuis au moins un demi-siècle. Il faut encore ajouter les argiles provenant de l'altération de schistes paléozoïques, mais celles-ci forment des volumes très limités, cuisent rouge, sont riches en illites et micas ainsi qu'en chlorites (dégradées), et aucune trace d'exploitation n'a été jusqu'ici observée. La diversité de terres argileuses est grande mais en pratique, seules les argiles tertiaires kaolinisées et disposées soit en couches horizontales, soit piégées dans des cryptokarsts trouvent une correspondance avec les céramiques médiévales blanches ou roses (étude en cours).

2.2. Les terres d'Haillot et d'Ohey

De récentes analyses pétrographiques (lames-minces et microscopie électronique à balayage (MEB)) réalisées sur les récipients produits à Haillot, ainsi que sur un échantillon d'argile crue retrouvé dans une fosse du même atelier, ont permis de caractériser le matériau (inclusions non plastiques, essentiellement quartz, oxydes de fer, paillettes de micas, grains de quartzite et de chert) et ont mis en évidence l'homogénéité de ces pâtes. Les analyses chimiques (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (iCAP-Q IC-PMS)), quant à elles, ont montré la présence importante d'alumine (33 % en poids d' Al_2O_3) et le taux particulièrement bas de fer et de potassium dans la matrice ainsi que l'absence de carbonates. Enfin, l'analyse minéralogique (diffractométrie de rayons X (DRX)) a identifié la présence de quartz en fortes proportions et de mullite⁴ (Van Wersch *et al.*, 2020).

⁴ La mullite des céramiques (parfois appelée « porcellanite ») est un composé artificiel aluminosilicaté qui peut prendre deux formes stœchiométriques (composition chimique $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ et $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ et qui se forme à partir de la kaolinite à des températures minimales de 1000°C et sous pression atmosphérique. C'est un constituant important pour la stabilité physico-chimique des produits céramiques réfractaires.

Pour procéder à la fabrication de poteries expérimentales, nous avons donc recherché des terres argileuses compatibles avec les pâtes céramiques et situées dans une zone « proche » des ateliers de potiers d'Haillot. La recherche de l'argile s'est appuyée sur les cartes géologiques (e.g. carte Gesves-Ohey publiée par Delcambre & Pingot, 2018), une étude géomorphologique, un examen préalable des images Lidar mais aussi sur les connaissances des anciennes extractions souterraines, notamment grâce à une enquête de voisinage réalisée en 2018 par Archeolo-J dans le village d'Haillot, qui avait pour objectif de faire appel aux souvenirs collectifs des lieux d'extraction du début du XX^e siècle, voire plus anciens.

La prospection s'est alors concentrée sur un défoncé situé sur le territoire du hameau de Matagne (Haillot), au lieu-dit Flemme, à environ 1200 m au sud des fours (de Longueville *et al.*, 2020). Différents échantillons y ont été prélevés à une profondeur située entre 180 et 400 cm et préalablement soumis à des essais de modelage ainsi qu'à des tests de cuisson à 950°C dans un four électrique.

Les résultats en termes de couleur, de densité et de résistance ont été particulièrement concluants pour l'un des échantillons, prélevé à 350-400 cm de profondeur (MATA1). Environ 30 kg de cette argile de type derle ont ensuite été extraits à la tarière manuelle. La terre crue est gris pâle. Elle est bien plastique, se façonne aisément et ne se fissure pas au séchage ; elle a un bon comportement à la cuisson, malgré des proportions relativement faibles en éléments fins. Pauvre en fer, elle cuit blanc crème en conditions oxydantes.

La texture est un critère important dans le choix d'une terre à façonner ; elle dépend de sa granulométrie et de sa composition minéralogique, qui échappaient bien sûr aux connaissances des potiers médiévaux, mais qu'ils exploitaient de façon empirique, de génération en génération. C'est cette argile (MATA1) qui a été choisie pour reproduire des récipients médiévaux et pour réaliser des plaquettes de support pour les glaçures expérimentales.

À Ohey, au lieu-dit Ladrée, une seconde argile (LADR2) prélevée localement à la tarière jusqu'à 250 cm, dans un défoncé situé à 4 km au sud-ouest de l'atelier de potier médiéval et

cuisant rouge, a également été sélectionnée, séchée, broyée et décantée pour réaliser la barbotine utile à la réalisation des décors peints et utilisée par ailleurs pour une tentative de coloration d'un des mélanges glaçurants.

2.3. Les terres issues d'un atelier de potiers andennais

Des paquets d'argiles crues (NOEL1, NOEL2 et NOEL3) ont été découverts lors des fouilles d'un atelier de potiers à Andenelle (commune d'Andenne, fouilles du parc de la « résidence Noël » menées en 2013 par le Service de l'archéologie de la Direction extérieure de Namur (DGO4 / Département du patrimoine) (Delaunoy *et al.*, 2014)). Ces argiles ont servi pour la partie expérimentale menée au laboratoire du Service géologique de Belgique (SGB).

L'argile blanche à grise NOEL1 fut récupérée dans une couche non identifiée (hors contexte) aux abords du chantier de fouille (US 00.000). Les deux autres échantillons d'argile crue (NOEL2 et NOEL3) proviennent quant à eux de fosses très probablement destinées au stockage et/ou à la préparation de l'argile sur le site potier. L'argile NOEL2 fut prélevée dans le fond (US 01.053) d'une fosse carrée de 110 cm sur 100 cm et d'une profondeur de 20 cm (F038). De couleur gris clair à blanchâtre et contenant quelques nodules d'argile rosâtre, elle était mêlée à des blocs calcaires sans aménagement particulier. Cette fosse n'a livré aucun matériel céramique mais peut être datée par la stratigraphie du XI^e ou du XII^e siècle. L'argile NOEL3, de couleur beige-gris, provient du comblement (US 01.197) d'une fosse (F033). Le paquet d'argile repose sur une fosse-tessonnière contenant des rebuts de cuisson datés du XIII^e ou du XIV^e siècle.

2.4. Méthodes d'investigation

Pour la pétrographie, des lames-minces polies (non-couvertes) ont été confectionnées à partir : a) des tessons de céramiques archéologiques (publication en préparation), b) des plaquettes façonnées avec l'argile d'Hailot-Matagne (MATA1) et cuites au four à bois expérimental et c) des coupelles expérimentales préparées au laboratoire de l'IRSNB avec

l'argile MATA1 d'une part et NOEL1, NOEL2 et NOEL3 d'autre part. Les objets ont été tronçonnés transversalement là où l'épaisseur de la glaçure était la plus grande. Les lames-minces ont été préparées par les méthodes classiques avec une épaisseur de 30 µm et ont reçu un poli miroir (non couvertes par un couvre objet). Les lames-minces polies ont été observées au microscope optique polarisant puis avec un microscope électronique à balayage (MEB) Quanta 200 (ThermoFischer Scientific) en *LowVac*, à 23 kV et spot 7 avec un détecteur à électrons rétrodiffusés (mode BSE – *Back-scattered electrons mode*). Les observations en *LowVac* permettent de travailler sans métallisation et de faciliter les analyses chimiques. L'utilisation d'un détecteur BSE permet de distinguer les phases de densités électroniques différentes. En complément, de petits blocs de céramiques (archéologiques et expérimentales) ont été sciés transversalement, enrobés dans de la résine époxy et polies jusqu'à 2400 mesh pour en faire des sections polies examinées sous le MEB.

Des analyses par diffraction des rayons X menées au SGB ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Empyrean PANalytique (anode Cu, filtre Ni, 40 mA et 45 kV, 6 à 70°2θ). Les échantillons ont été grossièrement réduits en taille à l'aide d'un marteau et d'une plaque d'acier, puis réduits et homogénéisés à l'aide d'un broyeur planétaire Fritsch Laboratory équipé de billes en agate. La poudre a été passée à travers un tamis de 75 µm, puis chargée et désorientée dans des porte-échantillons en acier inoxydable. L'interprétation semi-quantitative a été effectuée dans le logiciel Visual Crystal 6. Les pourcentages des minéraux (principaux) obtenus par analyses XRD doivent être considérés comme des estimations, en l'absence de standards internes. Elles sont basées sur les proportions relatives de la zone sous la courbe, combinées avec la valeur RIR (*Reference Intensity Ratio*) des minéraux.

Enfin, des analyses chimiques semi-quantitatives ont été effectuées avec un système EDS (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) couplé au MEB. Les conditions opératoires par EDS permettent de couvrir le spectre des éléments attendus dans l'échantillon et d'avoir un faisceau électronique d'intensité suffisante pour acquérir des mesures

fiables. Les analyses ont été soit ponctuelles (spots), soit surfaciques (rectangles de dimensions choisies par le microscopiste). Les observations et mesures ont été effectuées en suivant des transects partant du contact air-glaçure jusqu'à la pâte du tesson en passant par la glaçure et l'interface glaçure-pâte. À ces analyses systématiques, s'ajoutent des analyses ponctuelles afin d'établir la composition d'inclusions minérales dans la pâte et de minéraux néoformés dans la glaçure.

3. Protocole expérimental

3.1. Les mélanges glaçurants

L'argile d'Haillot-Matagne (MATA1) a permis à Véronique Durey, archéologue et potière, de réaliser sur un tour électrique un pot globulaire et une écuelle carénée reproduisant précisément les formes médiévales façonnées par les artisans d'Haillot. En raison du manque de quantité de matière première d'Haillot, les 62 autres pots ont été montés au tour suivant les mêmes modèles, dans une argile de Saint-Amand-en-Puisaye⁵, cuisant blanc. Les céramiques produites à base de l'argile de Saint-Amand-en-Puisaye n'ont pas été analysées.

Les deux récipients et quatre plaquettes façonnés dans l'argile d'Haillot-Matagne (MATA1) ont servi de supports crus à divers mélanges glaçurants au plomb, appliqués au pinceau sur l'argile sèche, en épaisseurs approximativement égales et suivant cinq recettes (fig. 3a, b et c) :

- Recette I : colle de farine et environ 2 pinces de limaille de plomb saupoudrée ;
- Recette II : mélange de colle de farine (3 parts) et de limaille de plomb (1 part) ;
- Recette IIIA : mélange de colle de farine (4 parts), de limaille de plomb (1 part), de barbotine d'argile rouge (LADR2) (1 part) et d'eau (1 part) ;

- Recette IIIB : mélange de colle de farine (3 parts), de limaille de plomb (1 part) et de limaille d'oxydes de fer (1/4 de part) ;
- Recette IV : mélange de colle de farine (3 parts), de limaille de plomb (1 part), de silice (1/2 part) et d'eau (1 part).

La colle de farine servant de liant et d'accroche à toutes les recettes est composée d'1 volume de farine pour 4 d'eau, chauffés sans être portés à ébullition.

L'eau et la farine sont considérées comme chimiquement neutres dans la mesure où elles n'apportent pas d'éléments chimiques autres que du C, H, O et N qui partiront à la cuisson. Pour la recette I, le mélange de colle de farine a été appliqué au pinceau sur la surface du pot et la limaille de plomb a été saupoudrée dessus, suivant ainsi les instructions d'Eraclius. Dans les recettes II à IV, les mélanges glaçurants ont été appliqués au pinceau en une ou deux couches d'épaisseur aléatoire.

De la fine limaille de plomb pur a été obtenue par râpage du tuyau en plomb métallique de la fontaine « Li Bassinia » de Huy. Ce réservoir d'eau est daté de 1406 mais le tuyau pourrait dater du XV^e ou du XVI^e siècle de notre ère (Péters, 2018). L'analyse isotopique du plomb a démontré que le plomb n'était pas d'origine locale ou régionale, ce qui confirmerait un âge postérieur au XV^e siècle (Goemaere *et al.*, 2022). D'autres possibilités auraient pu être exploitées, telles que l'usage de la galène ou d'oxyde de plomb (PbO soit sous forme de litharge dénommée oxyde de plomb rouge tandis que le massicot désigne l'oxyde de plomb jaune). Du fer provenant du râpage d'un fer à béton rouillé utilisé sur les chantiers de fouilles a été exploité pour comparaison avec des glaçures médiévales riches en fer. La silice a été achetée dans le commerce, ainsi que la farine alimentaire de blé, pure, blanche et raffinée, utilisée comme liant dans la préparation des mélanges glaçurants. Les teneurs éventuelles en silice et en alumine⁶ de la farine sont sous la limite de détection de l'équipement analytique.

⁵ Cette argile naturelle (grésante) est extraite de la carrière des Beaux-Arts dans la commune de Saint-Amand-en-Puisaye (Département de la Nièvre, Région Bourgogne-Franche-Comté, France). Il s'agit de « l'argile de Myennes » formée à l'Albien moyen (Crétacé inférieur).

⁶ L'alumine peut remplacer très faiblement le silicium dans l'opale des phytolithes des graminées.

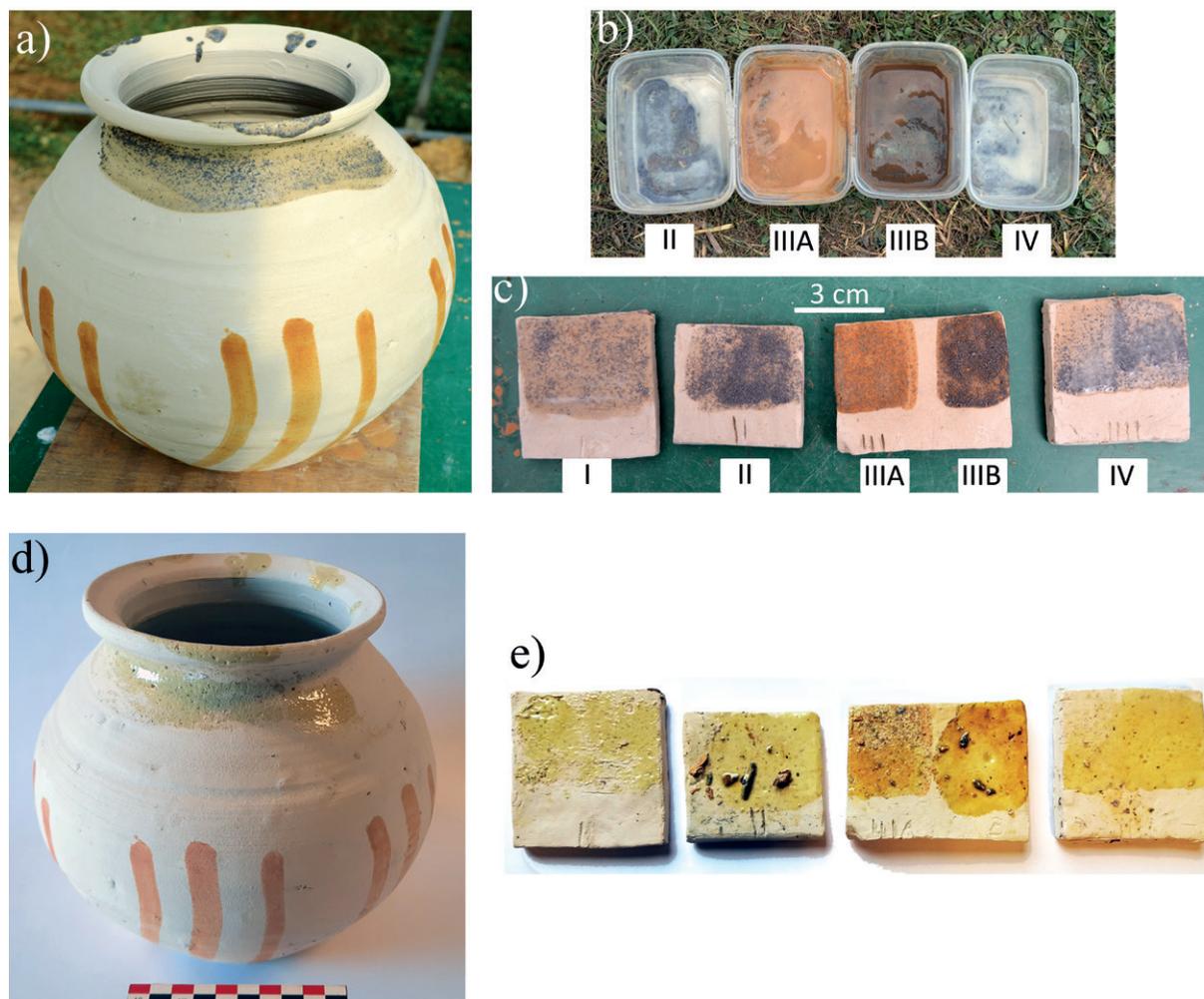


Fig. 3 – a) Pot globulaire tourné en argile MATA1, avant cuisson, décoré de barbotine à base de l'argile LADR2 et du mélange glaçant II ; b) Mélanges glaçurants II, IIIA, IIIB et IV ; c) Plaquettes modelées en argile MATA1 ayant servi de support aux cinq mélanges glaçurants, avant cuisson ; d) Pot globulaire tourné en argile MATA1, après cuisson ; e) Plaquettes modelées en argile MATA1 et glacurées, après cuisson (Photos : S. de Longueville © AWaP).

3.2. La cuisson dans un four à bois expérimental

Les récipients et les plaquettes ont été cuits à Barsy en juillet 2019 (fig. 4) dans un four expérimental alimenté au bois (de Longueville *et al.*, 2020), reconstitué sur base du plan et des relevés de coupes dans le four 21 d'Haillot (four à pilier central et canaux latéraux) (de Longueville & Vanmechelen, 2017). L'enfournement a débuté le 21 juillet à 12h. Les récipients ont été empilés sans ordre précis mais en évitant de mettre les surfaces enduites de mélange glaçant en contact avec d'autres pots. La mise à feu a eu lieu le même jour, à 17h15.

Les courbes de montées en température (fig. 5) ont été suivies au moyen de deux sondes

pyrométriques situées l'une à la base (au niveau de la sole – courbe rouge) et l'autre au sommet de la structure (à la sortie de la cheminée – courbe bleue). La cuisson à proprement parler a duré 8h45 et a nécessité l'apport d'1,5 stère de bois mixtes (chêne, hêtre et bois divers) pour atteindre brièvement 993°C. La température a été maintenue autour de 950°C pendant 15 minutes. Le refroidissement s'est fait librement sans ouverture du four. Entre la mise à feu et le défournement, il s'est écoulé environ 70 heures, puisque ce dernier a débuté le 24 juillet à 14h35.

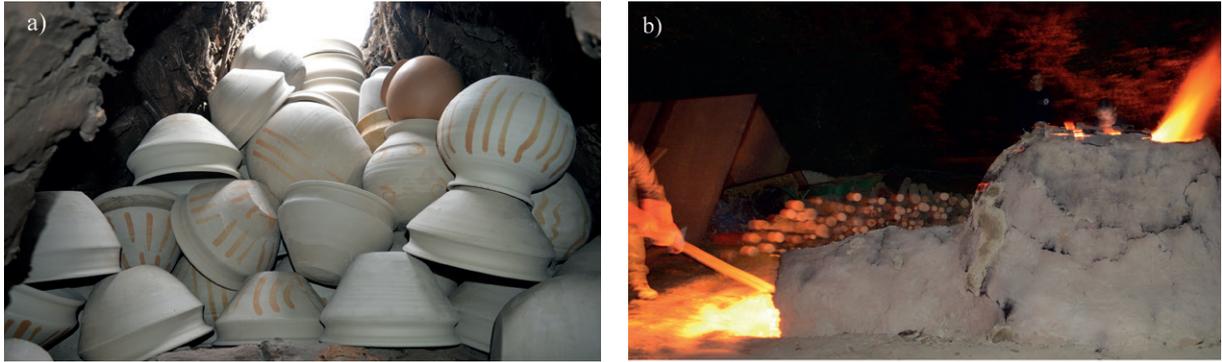


Fig. 4 – a) Récipients empilés dans le four avant cuisson et b) Four en fonctionnement (vue nocturne)
(Photos : S. de Longueville et S. Challe © AWaP).

Cuissons expérimentales : montée en température

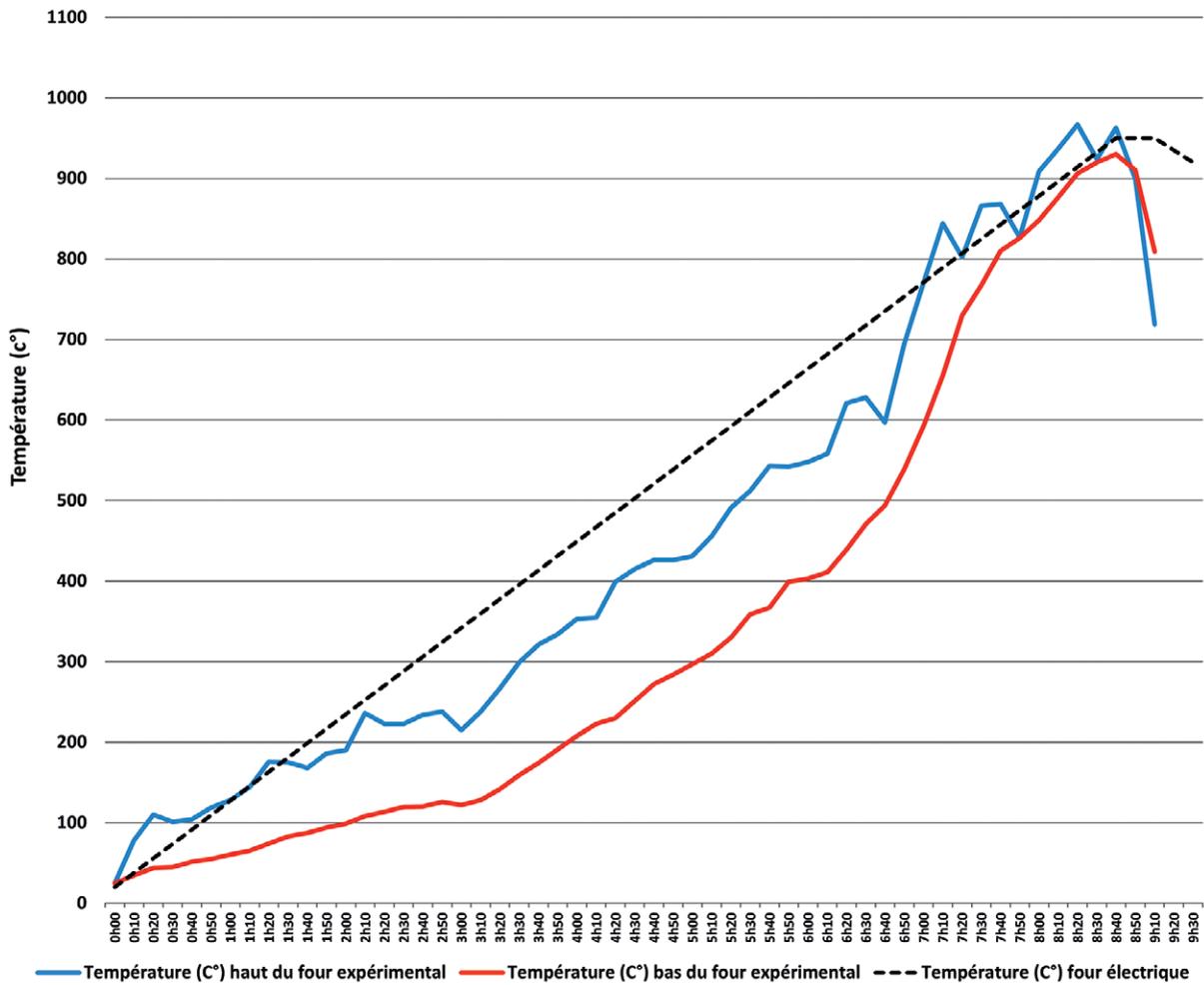


Fig. 5 – Courbes de montée en température du four à bois de plein air (expérimentation de l'été 2019) mesurée en deux endroits du four (courbes rouge et bleue) et du four électrique du laboratoire du SGB (tiretés noirs).

3.3. Expérimentation au laboratoire du Service géologique de Belgique (SGB-IRSNB)

Deux séries expérimentales ont été préparées. La première série (fig. 6a) concerne trois coupelles (notées Cup 1, Cup 2 et Cup 3) modelées à la main à partir de l'argile d'Hailot-Matagne (MATA1). Celles-ci ont été mises à sécher à l'air libre durant 48 heures. Cette forme permet d'accueillir le mélange glaçant sans risque d'écoulement lors de sa fusion. Nous n'avons pas utilisé de farine, ni ajouté de silice ou d'eau.

- Une quantité d'environ 10 grammes de plomb pur issu du râpage du tuyau de la fontaine « Li Bassinia », a été déposé dans le creux de la coupelle 1 ;
- Dans la coupelle 2, le mélange glaçant était composé de 75 % de plomb métallique et de 25 % d'hématite pure obtenue par broyage fin à partir d'hématite botryoïdale noire (production d'une poudre de teinte rouge intense) provenant de la mine Clara (Wolfach, Bade-Wurtemberg, Allemagne), issue d'une collection privée ;
- La coupelle 3 a été chauffée à 950°C au four électrique (en conditions oxydantes et porte fermée) avant tout dépôt du mélange glaçant. La température maximale a été maintenue durant 15 minutes et la montée en température s'est faite de manière régulière et sans palier pendant 8 heures et 45 minutes ; la cuvette a ensuite refroidi dans le four, porte fermée, durant plus de 24 heures. Lorsque la température ambiante du laboratoire a été atteinte, la coupelle 3 a reçu la même quantité de poudre de plomb pur (10 g) que dans les expériences précédentes ;

Les deux coupelles en terre crue (cup 1 et 2) et la coupelle en terre cuite (cup 3) ont été ensuite enfournées dans le four électrique et chauffées selon le même protocole. Ce protocole est calqué sur le fonctionnement du four à bois expérimental de Barsy.

La seconde série expérimentale concerne la fabrication de six godets modelés à partir de trois terres argileuses grises issues des fouilles du site potier de la résidence Noël à

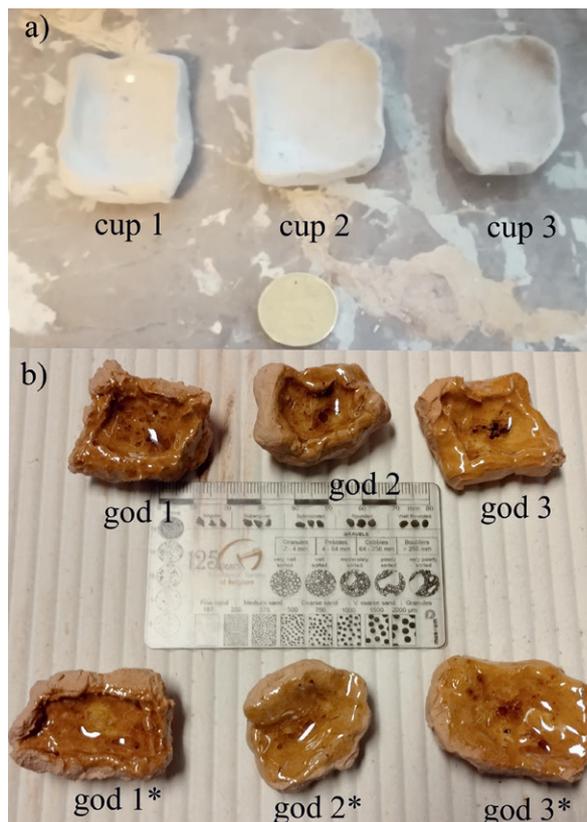


Fig. 6

- a) Expérience 1 :
trois coupelles en terre crue (cup 1 et 2)
et cuite (cup 3) modelées avec l'argile
d'Hailot-Matagne (MATA1)
(Photo : T. Goovaerts © IRSNB) ;
- b) Expérience 2 :
glaçures expérimentales faites au laboratoire du SGB
posées sur six godets en argiles échantillonnées
à Andenelle (NOEL1, NOEL2, NOEL3).
Les conditions opératoires sont reprises
dans le texte.

Andenelle, à raison de deux godets par argile (NOEL1 : god 1 et 1*, NOEL2 : god 2 et 2*, NOEL3 : god 3 et 3*). Les terres réhumectées ont été pétries grossièrement et façonnées à la main. Elles ont ensuite été séchées à 110°C pendant quelques heures au four électrique. Aucune rétraction ni fissure n'a été constatée. Trois godets (un par argile) ont été préalablement chauffés selon le même protocole que la coupelle 3 de la première série. Des quantités identiques de plomb seul (environ 10 g) ont ensuite été déposées dans le creux des six godets (trois en terres crues et trois en terres préalablement cuites) puis mises au four selon les mêmes conditions opératoires (fig. 6b).

4. Résultats analytiques des glaçures expérimentales

4.1. Quelques résultats sur la pâte

Les analyses chimiques par EDS des pâtes expérimentales (MATA1 et NOEL1, 2 et 3) révèlent qu'elles sont caractéristiques de pâtes kaoliniques.

En effet, les terres prélevées par carottage à Haillot-Matagne (MATA1) montrent de fortes variations dans la teneur en alumine, les classant chimiquement dans les terres « demi-grasses » (19-28 % d'alumine) à « alumineuses » (>33 % d'alumine) (tabl. 1). Les faibles teneurs en potassium et en magnésium, combinées à celles, élevées, de l'alumine (rapport K_2O/Al_2O_3 entre 0,03 et 0,05), indiquent que les terres sont constituées d'un mélange où le quartz et la kaolinite dominent avec des petites quantités d'illite/muscovite. En l'absence de calcite et d'apatite, les très faibles proportions de calcium lient cet élément à quelques grains résiduels de plagioclases ou à des minéraux des argiles. Les compositions chimiques et minéralogiques des terres ainsi que la présence de kaolinite déduite des analyses, les faibles teneurs en fer (dont une partie est liée aux phyllosilicates argileux) et les teneurs « élevées » en titane sont conformes aux processus de formation des argiles cryptokarstiques de la région andennaise et de l'Entre-Sambre-et-Meuse, par lessivage des alcalins et

alcalino-terreux et la kaolinisation des minéraux comme les feldspaths et les phyllosilicates (en raison de leur taille, les paillettes de micas potassiques résistent mieux que les illites).

La distribution granulométrique de l'argile MATA1 a été mesurée au granulomètre laser (Unité de Recherches Argiles, Géochimie et Environnements sédimentaires (AGEs) de l'ULg) et a révélé que l'« argile » est un silt sablo-argileux. La fraction argileuse (<2 μm) représente 7,95 % du volume, tandis que les fractions silteuse (2-63 μm) et sableuse (>63 μm) sont respectivement de 60,20 % et 31,84 %. La courbe granulométrique (fig. 7b) est polymodale indiquant que le bloc d'argile homogénéisée a été obtenu à partir d'un matériau sédimentaire finement stratifié montrant des variations granulométriques verticales non visibles à l'œil nu.

Enfin, la composition minéralogique (poudres désorientées de roches totales et fraction argileuse - <2 μm) des échantillons d'Andenelle (NOEL) et d'Haillot-Matagne (MATA1) a été acquise par diffraction des rayons X dans le laboratoire de l'AGEs et au Laboratoire de minéralogie du Service géologique de Belgique (IRSNB) et montre que ces argiles contiennent du quartz, de la kaolinite et de l'illite, ainsi que des traces de feldspaths (feldspath potassique (FK) et plagioclases) et de rutile (fig. 7a et tabl. 2). Le rutile n'est pas toujours identifié par DRX (Van Wersch *et al.*, 2020).

Pâte MATA1 : analyse de la pâte										
N° analyse	%Na ₂ O	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%P ₂ O ₅	%K ₂ O	%CaO	%FeO	%TiO ₂	%MnO ₂
Haillot exp IV-2-3 rectangle pâte	<LD	0,56	27,53	65,84	<LD	1,48	0,54	1,57	2,48	0
Haillot exp IIIB-2-1 pâte sombre	<LD	0,40	18,79	76,95	<LD	0,78	0,40	1,01	1,68	0
Haillot exp IIIB-2-2 pâte claire	<LD	0,37	21,97	72,43	<LD	0,80	1,15	1,35	1,92	0
Haillot exp IIIB-2-3 pâte claire	<LD	0,67	35,32	59,07	<LD	1,33	0,50	1,46	1,64	0
<LD : inférieure à la limite de détection	Valeurs exprimées en pourcentages en poids d'oxydes									

Tabl. 1 – Analyses chimiques (moyennes) obtenues au MEB par EDS menées sur les plaquettes expérimentales fabriquées à partir des argiles crues prélevées à Haillot-Matagne (MATA1). Ces analyses montrent des variations chimiques fortes d'une zone à l'autre en raison d'une hétérogénéité initiale de la matière première.

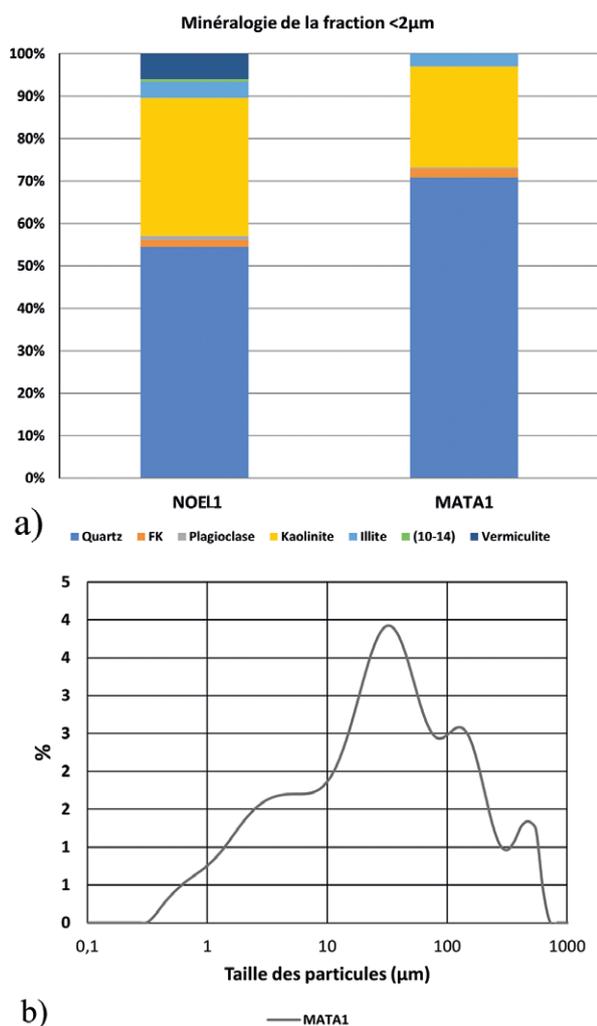


Fig. 7 – a) Analyse qualitative et semi-quantitative du contenu minéral de la fraction argileuse (<2 µm) des échantillons d’Andenelle (NOEL) et d’Haillot-Matagne (MATA1) par analyses diffractométriques en agrégats orientés (figure modifiée d’après les résultats du laboratoire AGEs). FK : feldspath potassique ; (10-14) : interstratifié irrégulier illite-chlorite ;

b) Courbe granulométrique obtenue par comptage laser de l’échantillon de référence choisi pour l’expérimentation. La mesure des tailles des particules est représentée sur l’axe des abscisses par une échelle logarithmique.

Par ailleurs, les trois terres prélevées à la résidence Noël d’Andenelle (NOEL1, NOEL2, NOEL3) utilisées pour la fabrication des godets sont chimiquement classées dans les terres dites « demi-grasses » (19-28 % d’alumine) à « grasses » (28-33 % d’alumine) (tabl. 3). Les faibles teneurs en alcalins (K et Na) et en magnésium, combinées à celles de l’alumine, indiquent que les terres sont constituées d’un mélange où le quartz et la kaolinite dominant avec des petites quantités de illite/muscovite. Ces argiles sont plus riches en fer et cuisent rouge pâle. On peut déduire des analyses la présence de traces de feldspaths et d’apatite. Si on compare ces analyses avec celles menées sur les terres prélevées à Haillot-Matagne (MATA1), on peut attribuer les argiles blanches trouvées sur le site potier d’Andenelle à des argiles kaoliniques formées par altération météorique de surface plutôt que dans des cryptokarsts profonds. La présence d’apatite pourrait être liée à la percolation d’engrais.

Après enlèvement des éléments grossiers et des impuretés, les trois échantillons andenais ont été soumis à des analyses diffractométriques pour identification de leur nature minéralogique. L’examen sous la loupe binoculaire (40x) montre une hétérogénéité granulométrique similaire à celle des argiles crues d’Haillot-Matagne (MATA1). Les analyses diffractométriques en poudres de roches totales montrent que la minéralogie globale des trois échantillons est identique et dominée par le trio quartz-kaolinite-illites/micas (tabl. 4). La nature minéralogique est également compatible avec les argiles prélevées à Haillot-Matagne (fig. 7a).

On suivra particulièrement le rôle des éléments majeurs et mineurs comme le silicium, l’aluminium, le potassium, le fer, le

Echantillons	fraction <2µm (%)			Minéraux argileux (%)			
	Quartz	FK	Plagio	Kaolinite	Illite	(10-14)	Verm
NOEL1	54,4	1,6	1,0	32,4	3,9	0,5	6,0
MATA1	70,9	2,0	0,4	23,8	3,0	0,0	0,0

Tabl. 2 – Résultats des analyses qualitatives et semi-quantitatives obtenues sur la fraction argileuse (<2 µm) de deux échantillons, d’Andenelle (NOEL) et d’Haillot-Matagne (MATA1), utilisés pour l’expérimentation. FK : feldspaths potassiques ; Plagio : feldspaths plagioclases, (10-14) : interstratifié irrégulier illite-chlorite ; Verm : vermiculite.

N° échantillon	%Na ₂ O	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%P ₂ O ₅	%K ₂ O	%CaO	%FeO	%TiO ₂	%MnO ₂
NOEL1										
moyenne (n=4)	0,22	0,64	28,65	63,08	0,17	1,41	1,17	3,21	1,44	<LD
écart-type	0,04	0,01	1,53	1,02	0,08	0,14	0,43	0,64	0,06	<LD
NOEL2										
moyenne (n=6)	0,21	0,68	24,79	68,08	0,08	1,60	0,84	2,41	1,30	<LD
écart-type	0,02	0,08	2,05	3,12	0,06	0,16	0,27	0,64	0,28	<LD
NOEL3										
moyenne (n=6)	0,48	1,05	22,61	67,08	0,10	3,30	1,52	2,70	1,17	<LD
écart-type	0,12	0,02	2,24	2,04	0,04	0,68	0,19	0,56	0,31	<LD

Tabl. 3 – Analyses chimiques (moyennes) obtenues au MEB par EDS menées sur les godets expérimentaux fabriqués à partir des argiles crues découvertes sur le site potier d’Andenelle (NOEL).

Valeurs exprimées en pourcentages en poids d’oxydes.

Fraction totale (minéraux en %)			Minéraux argileux (%)			
Echantillons	Quartz	Feldspaths	Kaolinite	Illite	(10-14)	Verm
NOEL1	48,6	traces	25,0	26,4	traces	<LD
NOEL2	54,0	traces	26,1	20,0	oui	<LD
NOEL3	43,9	traces	6,7	49,4	oui	<LD

Tabl. 4 – Résultats des analyses qualitatives et semi-quantitatives obtenues sur la fraction totale et sur la fraction argileuse (<2 µm) de trois échantillons d’argiles trouvées sur le site archéologique de la résidence Noël à Andenelle (NOEL1, NOEL2 et NOEL3) et utilisés pour l’expérimentation. Feldspaths : feldspaths potassiques + feldspaths plagioclases ; (10-14) : interstratifié irrégulier illite-chlorite ; Verm : vermiculite.

magnésium, le calcium et le titane provenant de la pâte dans la composition des glaçures plombifères et de l’interface pâte-glaçure. La silice et l’alumine sont indispensables pour permettre une vitrification et empêcher que le plomb ne coule hors de son support.

4.2. Les glaçures plombifères sur céramiques cuites au feu de bois

Le résultat de la cuisson des plaquettes expérimentales en argile MATA1 révèle que tous les mélanges ont bien vitrifié (fig. 3d et e) mais ont donné des résultats qualitatifs et « esthétiques » différents, certainement à cause de la composition du mélange glaçurant, mais aussi, probablement, de l’action du feu inégale dans le four. Toutes les glaçures sont fines, transparentes et à nuances jaunes.

La recette I manque clairement d’adhérence à la paroi et son pouvoir couvrant est aléatoire puisqu’il dépend de la répartition

des grains de plomb qui y ont été saupoudrés. La recette II a une meilleure adhérence, sa couleur et sa texture se rapprochent de celles des glaçures médiévales. La recette IIIA manque d’uniformité, l’argile rouge diluée colore intensément la surface de la terre cuite, sous les points vitrifiés transparents de couleur jaune. Ce phénomène de coloration de surface sous la glaçure est parfois constaté sur certains récipients médiévaux, même si c’est souvent moins intense que sur la plaquette et les récipients expérimentaux. Cette recette est donc intéressante à retenir pour ce type de pots. La recette IIIB en revanche est bien lisse et brillante ; le jaune est plus soutenu et parsemé de petits points bruns, tels qu’ils apparaissent souvent sur les glaçures médiévales. Enfin, la recette IV donne également un résultat intéressant sur les plans qualitatif et visuel, avec un jaune relativement uniforme. D’après ces essais, ce sont les recettes II (mélange de colle de farine et de limaille de plomb), IIIB (mélange de colle de

Plaquettes expérimentales Argile MATA1 - cuisson au four expérimental de Barsy (07/2019)										
N° référence de l'analyse MEB-EDS	%Na ₂ O	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%K ₂ O	%CaO	%FeO	%PbO	%TiO ₂	%MnO ₂
Haillot exp I-1-1 - profil surface	<LD	<LD	2,92	22,08	<LD	<LD	<LD	75,00	<LD	<LD
Haillot exp I-1-2 - profil	<LD	<LD	2,79	22,23	<LD	<LD	<LD	74,98	<LD	<LD
Haillot exp I-1-3 - profil	<LD	<LD	2,62	22,53	<LD	<LD	<LD	74,85	<LD	<LD
Haillot exp I-1-4 - profil mi-épaisseur	<LD	<LD	3,69	23,81	<LD	<LD	<LD	72,50	<LD	<LD
Haillot exp I-1-5 - profil	<LD	<LD	4,55	24,68	<LD	<LD	<LD	70,77	<LD	<LD
Haillot exp I-1-6 - profil	<LD	<LD	6,96	29,83	<LD	<LD	<LD	63,22	<LD	<LD
Haillot exp I-1-7 - profil intérieur	<LD	<LD	8,12	38,04	0,74	0,49	0,55	51,40	0,66	<LD
Haillot exp I-2-1 rectangle glaçure	<LD	<LD	4,48	26,52	<LD	<LD	0,38	68,26	0,36	<LD
Haillot exp I-3-3 rectangle glaçure	<LD	0,28	4,92	26,84	<LD	<LD	0,45	66,96	0,54	<LD
Haillot exp II-1-1 - profil - surface	<LD	<LD	5,36	35,74	0,26	0,30	0,64	57,08	0,63	<LD
Haillot exp II-1-2	<LD	0,23	5,48	35,16	<LD	0,19	0,51	57,76	0,66	<LD
Haillot exp II-1-3	<LD	0,29	5,92	34,85	0,12	0,33	0,58	57,27	0,65	<LD
Haillot exp II-1-4	<LD	0,35	6,15	35,68	0,06	0,32	0,55	56,27	0,62	<LD
Haillot exp II-1-5 - profil base	<LD	0,23	6,67	39,02	0,22	0,33	0,54	52,28	0,70	<LD
Haillot exp IIIA-1-1	<LD	0,14	6,83	32,69	0,06	0,13	0,83	58,59	0,73	<LD
Haillot exp IIIA-1-2	<LD	0,33	7,43	32,32	0,06	0,11	0,93	58,27	0,55	<LD
Haillot exp IIIA-1-3	<LD	0,16	7,30	32,92	<LD	0,12	0,73	58,15	0,63	<LD
Haillot exp IIIA-1-4	<LD	0,38	7,38	33,69	0,31	0,35	0,82	56,41	0,67	<LD
Haillot exp IIIA-1-5	<LD	0,27	7,37	35,65	0,32	0,21	0,78	54,68	0,72	<LD
Haillot exp IIIA-1-6	<LD	0,30	7,18	37,87	0,31	0,25	0,67	52,29	1,12	<LD
Haillot exp IIIA-3-6	<LD	0,44	7,13	31,57	0,23	0,53	0,85	58,80	0,46	<LD
Haillot exp IIIA-3-5 glaçure proche interface	<LD	0,32	7,32	31,46	0,16	0,17	0,89	59,22	0,46	<LD
Haillot exp IIIB-1-1	<LD	0,78	5,71	32,73	<LD	1,12	0,98	58,09	0,60	<LD
Haillot exp IIIB-1-2	<LD	0,50	5,06	31,63	<LD	1,25	0,99	59,93	0,63	<LD
Haillot exp IIIB-1-3	<LD	0,50	5,51	32,05	<LD	1,03	1,15	59,15	0,62	<LD
Haillot exp IIIB-1-4	<LD	0,60	6,49	34,15	<LD	0,81	0,92	56,34	0,70	<LD
Haillot exp IIIB-1-5	<LD	0,19	7,20	34,55	0,05	0,68	0,98	55,63	0,72	<LD
Haillot exp IIIB-1-6	<LD	0,21	8,75	37,31	0,30	0,60	0,82	51,28	0,73	<LD
Haillot exp IV-1-1	<LD	0,24	5,31	24,72	<LD	<LD	0,37	68,89	0,47	<LD
Haillot exp IV-1-2	<LD	0,12	3,36	25,26	0,10	0,12	0,40	70,07	0,58	<LD
Haillot exp IV-1-3	<LD	<LD	3,56	26,12	0,04	0,20	0,56	68,95	0,57	<LD
Haillot exp IV-1-4	<LD	0,13	4,00	27,02	<LD	<LD	0,48	67,96	0,41	<LD
Haillot exp IV-1-5	<LD	0,12	4,40	30,68	<LD	0,06	0,46	63,86	0,42	<LD
Haillot exp IV-2-4 rectangle glaçure	<LD	0,12	5,10	29,81	<LD	<LD	0,37	64,36	0,23	<LD

Tabl. 5 – Analyses chimiques (moyennes) obtenues au MEB par EDS menées sur les glaçures expérimentales faites sur plaquettes fabriquées à partir des argiles crues prélevées à Haillot-Matagne (MATA1).

Valeurs exprimées en pourcentages en poids d'oxydes.

<LD : valeur inférieure à la limite de détection de l'équipement analytique (EDS).

farine, de limaille de plomb et d'oxydes de fer) et IV (mélange de colle de farine, de limaille de plomb et de silice) qui sont les plus convaincantes, avec une préférence pour la recette IIIB lorsque les glaçures médiévales sont mouche-tées, voire marbrées de brun.

Les analyses EDS montrent que les glaçures plombifères (50 à 75 % en poids de PbO) se sont fortement enrichies en silice (22 à 39 %), mais aussi en alumine (2 à 9 %), en fer, en calcium, en magnésium et en titane au détriment de la pâte, dont tant la matrice que les inclusions détritiques subissent une dissolution (tabl. 5). L'interface entre la pâte et la glaçure est généralement plus riche en éléments chimiques issus de la dissolution de la pâte au contraire des analyses faites à proximité de la surface qui sont plus riches en plomb. L'adjonction expérimentale de fer dans le mélange glaçurant IIIB ne se marque quasiment pas dans la glaçure, probablement parce que le fer ajouté était en grains trop gros pour être dissous par le plomb, montré par les grains noirs sur la figure 3e. Il en est de même pour la silice ajoutée au mélange glaçurant déposé sur la plaquette IV, qui ne semble pas se marquer dans la composition de la glaçure. Cette anomalie pourrait trouver une première explication dans la viscosité plus élevée du mélange fondu plomb + silice qui aurait eu pour effet de freiner la dissolution de la matrice argileuse, comme le montre le transfert plus faible des autres éléments chimiques issus de la matrice. La quantité de silice et d'alumine soluble dans le plomb fondu a probablement aussi une limite technique ou chimique. Il conviendrait d'expérimenter l'effet de l'adjonction d'argiles (de compositions différentes) au plomb pour composer la glaçure sur la relation pâte-glaçure et sur la cristallisation d'alumino-silicate de plomb à l'interface pâte-glaçure. Ces deux observations montrent les limites de l'expérimentation quant aux modes d'application de mélanges. Ces résultats nous ont conduit à mener une nouvelle série d'expérimentations décrites ci-après.

4.3. Les glaçures plombifères produites au laboratoire du SGB

Les conditions opératoires ont permis de produire des glaçures orange épaisses pour les trois coupelles façonnées en argile MATA1

(expérience 1) ainsi que pour les six godets façonnés dans trois argiles provenant de l'atelier de potier de la résidence Noël à Andenelle (NOEL1, NOEL2 et NOEL3) (expérience 2) (fig. 6b). Dans les deux expériences de laboratoire aussi, la glaçure est colorée mais translucide laissant apparaître le biscuit sous-jacent. Du plomb non fondu à la base de certains godets et matérialisé par des zones noircies, indique la nécessité d'augmenter le temps de chauffage à des températures élevées lorsque cela concerne des quantités importantes de plomb et/ou d'utiliser un composé de plomb réduit en grains très fins. Le plomb non fondu n'a pas été vu dans les glaçures obtenues sur les plaquettes cuites dans le four à bois de Barsy, compte tenu de la faible épaisseur du mélange liquide apposé au pinceau sur les céramiques crues.

Les godets façonnés avec les argiles NOEL1, NOEL2 et NOEL3, rehaussées des glaçures expérimentales produites à partir de plomb pur (sans fer ajouté) ont été sciées et incluses dans une résine époxy. La surface sciée est ensuite dressée et polie pour être observée au MEB et analysée par EDS avec le même équipement et les mêmes paramètres analytiques que ceux utilisés pour les céramiques cuites au four à bois à Barsy. Ces analyses (5 à 9 points régulièrement espacés) suivent des transects (2 par section polie) perpendiculaires à la surface glaçurée (fig. 8). Les mesures ont été prises depuis la surface jusqu'à la pâte en passant par la glaçure puis l'interface entre la pâte céramique et la glaçure. Les transects ont été choisis de manière à éviter les minéraux néoformés et les grains relictuels de quartz « flottant » dans la glaçure.

Toutes les courbes expérimentales (fig. 9) montrent les mêmes tendances globales. Les teneurs en silice et en alumine augmentent progressivement au détriment de celles du plomb à mesure que l'on se rapproche de l'interface pâte/glaçure, indiquant la contribution chimique des minéraux de la pâte (matrice et inclusions) à la composition de la glaçure. Le mélange glaçurant fondu ne s'homogénéise pas, sans doute pour des raisons de durée trop courte, de viscosité trop élevée (et augmentant au fur et à mesure de l'incorporation d'autres éléments chimiques que le plomb) mais aussi parce que le mélange fondu ne s'écoule pas sur

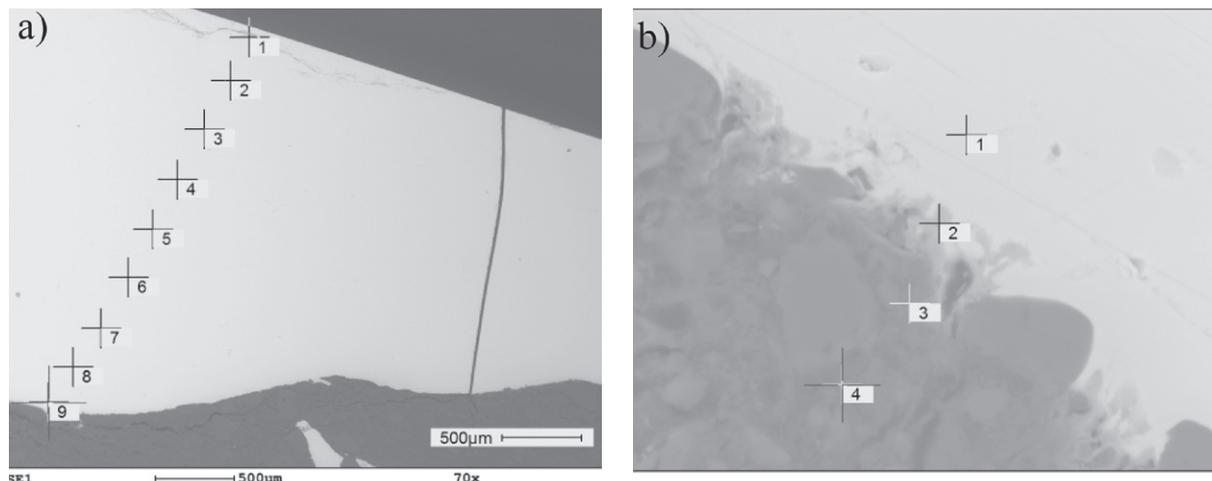


Fig. 8 – a) Exemple de localisation de neuf points d'analyse du transect (cup 1 – profil 2, cf. figure 9). Profil effectué depuis le sommet de la glaçure (point 1) jusqu'à l'interface avec la pâte (point 9) ; b) Transect montrant quatre points d'analyses menées dans la glaçure. Le point 1 se situe à la base de la glaçure à proximité de l'interface glaçure-matrice. Le point 2 correspond à l'interface avec des flammèches grises composées de cristaux d'aluminosilicate de plomb. Les points 3 et 4 correspondent à la pâte dont on distingue les grains détritiques de quartz dans une matrice argileuse. À l'interface, la partie supérieure des grains de quartz est arrondie et dissoute dans le plomb. Image acquise en mode électrons rétrodiffusés (BSE)
(Photos : T. Leduc © IRSNB).

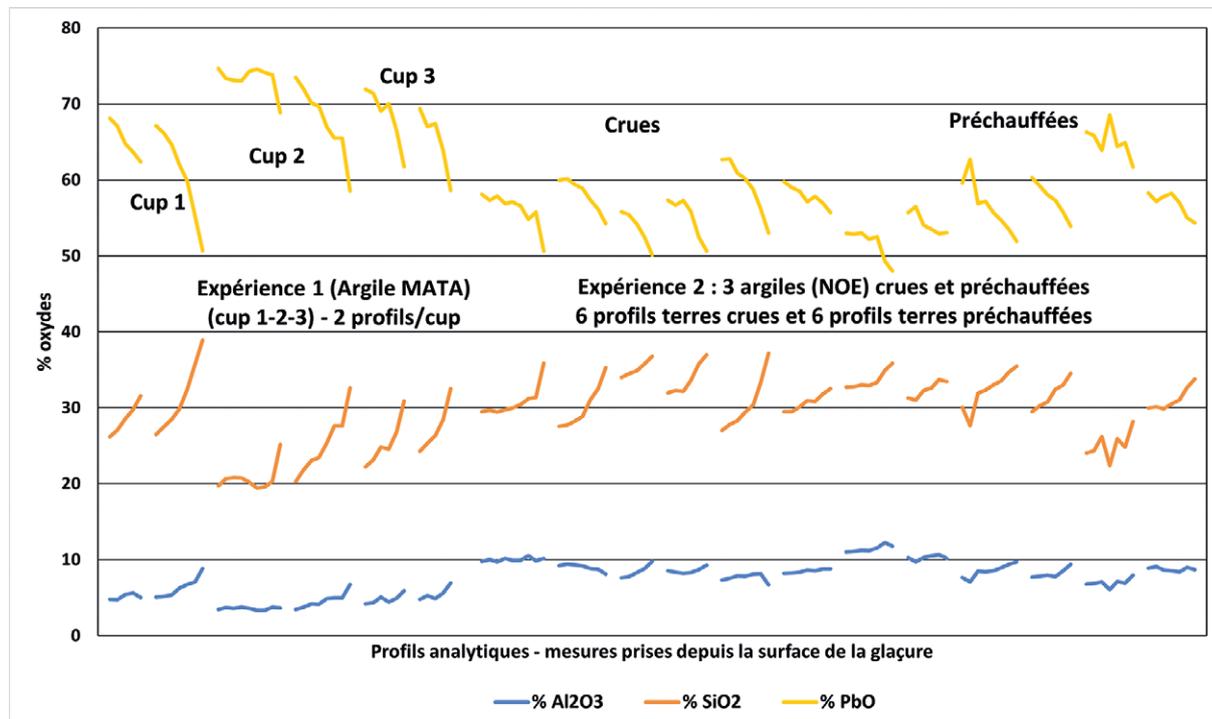


Fig. 9 – Courbes montrant la variation de la composition chimique de la glaçure déterminée par EDS au travers des trois éléments chimiques principaux exprimés en % d'oxydes (PbO en jaune, SiO₂ en orange et Al₂O₃ en bleu). Les analyses ponctuelles sont effectuées en partant de la surface de la glaçure vers la pâte. Les résultats obtenus pour chaque élément sont reliés entre eux par une courbe dessinant un profil. Les 6 profils de gauche correspondent aux cup 1, cup 2 et cup 3, à raison de deux profils par coupelle (MATA1 : expérience 1). Les 12 profils suivants correspondent à l'expérience 2, à raison de 2 profils par godet (NOEL1, 2 et 3).

la paroi comme constaté sur des surfaces glaçurées verticales.

Cette hétérogénéité partielle se marque aussi par des à-coups dans certaines courbes, sans doute due à la proximité de minéraux néoformés dans la glaçure et qui en modifie la composition. Une partie du plomb pénètre dans le tesson à travers le réseau de pores qui se dilatent à hautes températures. Les images au MEB montrent la dissolution de la matrice argileuse ainsi que la dissolution partielle des grains de quartz (fig. 8b). La présence de silice et d'alumine dans une glaçure plombifère sur céramiques archéologiques n'implique donc pas nécessairement l'utilisation de fritte dans le mélange glaçurant. Les éléments chimiques mineurs (K, Na, Ca, Mg, Fe) de la terre passent aussi de la matrice à la glaçure, mais sans montrer de tendances spécifiques dans leurs concentrations, car leurs teneurs sont proches de la limite de détection de l'EDS et reflètent aussi leurs faibles teneurs dans l'argile constitutive du pot. Le plomb utilisé pour les expérimentations étant pur, les glaçures expérimentales sont exemptes de zinc.

Les analyses chimiques par EDS sur les coupelles MATA1 (tabl. 6) montrent que l'aluminium est moins bien transféré (plus réfractaire) dans la glaçure que la silice, le fer, le potassium et le magnésium mais intègre la composition de l'aluminosilicate de plomb néoformé à l'interface. Le fer de la matrice passe également dans la glaçure à raison de 0,3 à 1,5 % contribuant à la couleur orangée plutôt que jaune citron de la glaçure.

On notera que l'expérience 2 de fabrication de glaçures expérimentales en laboratoire (glaçure sur godets en argile NOEL) permet de produire des glaçures plus riches en alumine et en silice, mais aussi en autres éléments chimiques présents dans la pâte argileuse, au détriment du plomb.

La glaçure à base de plomb et d'hématite pulvérisée (Fe_2O_3) n'a montré ni grains d'hématite résiduelle (dissolution complète dans la glaçure) ni de néoformation de cristaux d'hématite lors du refroidissement. Pour produire du fer en plaquettes hexagonales, il faut probablement augmenter encore le pourcentage relatif du fer en sublimant le plomb et en augmentant le temps de chauffe et/ou la tempéra-

ture. Les hautes teneurs en alumine associées à de très faibles teneurs en sodium (<0,5 % poids) dans les glaçures produisent des glaçures stables dans le temps, sans nécessiter l'ajout de calcium dans le mélange glaçurant comme stabilisant. Dans la glaçure, les teneurs en Ca sont du même ordre de grandeur que celles du Na. Par contraste, les verres antiques et alto-médiévaux sans plomb et riches en Na nécessitent l'apport de calcium pour stabiliser les verres produits (tesselles, gobeletterie...).

Théoriquement, le potier peut déposer le mélange glaçurant soit sur un support cru séché, soit sur un support préalablement cuit (biscuit).

Il n'y a pas de différence dans les deux types d'expérimentations faites au laboratoire entre le plomb déposé sur terre cuite et sur biscuit. Dans les deux cas, la pâte contribue à modifier la composition de la glaçure dans les mêmes proportions.

La littérature indique que lorsque le mélange glaçurant est déposé sur une argile préalablement cuite, l'interface glaçure/terre cuite est net. À l'opposé, le mélange glaçurant déposé sur support cru induit la néoformation à l'interface de cristaux d'un aluminosilicate de plomb parfois qualifié dans la littérature de « feldspath de plomb » (e.g. Molera *et al.*, 2001 ; Ben Amara *et al.*, 2005 ; Bouquillon *et al.*, 2009 : 204 ; Maltoni *et al.*, 2012 ; Holmqvist *et al.*, 2020 ; Yang *et al.*, 2020 ; Ruiz-Ardanaz *et al.*, 2021). Nos observations pétrographiques des céramiques archéologiques mosanes en lames-minces et au MEB montrent que les deux cas de figures ont été trouvés : (a) interface net dans de nombreux cas et (b) interface marqué par la néoformation de cristaux aciculaires pouvant dépasser 20 μm de longueur au contact direct de la pâte et se développant dans la glaçure, mais aussi des fantômes d'argile baignant dans la glaçure et sans contact avec la matrice de la pâte. Dans tous les cas, les grains détritiques de quartz situés à l'interface pâte-glaçure présentent une forme arrondie et tronquée indiquant une dissolution partielle du quartz et donc un transfert de la silice dans la glaçure (fig. 8b). Cependant, dans nos conditions opératoires, des cristaux néoformés à l'interface pâte-glaçure sont visibles sous le MEB quel que soit le mode opératoire (support cuit et support cru).

Argile MATA1										
N° échantillon - transects glaçures	%Na ₂ O	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%K ₂ O	%CaO	%FeO	%PbO	%TiO ₂	%MnO ₂
CUP1 - profil 1										
CUP1-1-1 surface glaçure	<LD	<LD	4,77	26,22	<LD	<LD	0,38	68,13	0,50	<LD
CUP1-1-2 glaçure	<LD	<LD	4,76	27,08	<LD	<LD	0,47	67,10	0,60	<LD
CUP1-1-3 glaçure	<LD	<LD	5,45	28,56	<LD	<LD	0,50	64,78	0,72	<LD
CUP1-1-4 glaçure	<LD	<LD	5,61	29,78	<LD	<LD	0,45	63,66	0,50	<LD
CUP1-1-5 base glaçure	<LD	<LD	5,02	31,58	<LD	<LD	0,40	62,37	0,62	<LD
CUP1 - profil 2										
CUP1-7-1 surface glaçure	0,14	0,05	5,07	26,48	<LD	0,12	0,43	67,14	0,57	<LD
CUP1-7-2 glaçure	<LD	0,08	5,17	27,53	<LD	<LD	0,49	66,17	0,57	<LD
CUP1-7-3 glaçure	0,18	0,15	5,38	28,51	0,05	0,11	0,41	64,66	0,54	<LD
CUP1-7-4 glaçure	0,08	0,21	6,27	29,85	0,18	0,21	0,47	62,05	0,67	<LD
CUP1-7-5 glaçure	<LD	0,10	6,76	32,45	<LD	<LD	0,43	59,88	0,37	<LD
CUP1-7-6 glaçure	0,16	0,04	7,09	35,78	0,30	0,26	0,41	55,20	0,76	<LD
CUP1-7-7 base glaçure	0,14	0,32	8,85	38,91	0,06	<LD	0,33	50,70	0,69	<LD
CUP2 - profil 1										
CUP2-1-1 surface glaçure	0,12	<LD	3,46	19,72	<LD	<LD	1,82	74,70	0,17	<LD
CUP2-1-2 glaçure	0,05	0,10	3,69	20,65	<LD	<LD	1,77	73,37	0,37	<LD
CUP2-1-3 glaçure	0,07	<LD	3,62	20,82	<LD	0,10	1,84	73,13	0,42	<LD
CUP2-1-4 glaçure	0,06	0,11	3,75	20,77	<LD	<LD	1,82	73,07	0,42	<LD
CUP2-1-5 glaçure	<LD	<LD	3,60	20,25	<LD	<LD	1,75	74,29	0,11	<LD
CUP2-1-6 glaçure	0,10	0,13	3,39	19,46	0,08	0,16	1,67	74,56	0,46	<LD
CUP2-1-7 glaçure	0,22	0,23	3,38	19,57	0,05	0,17	1,77	74,14	0,48	<LD
CUP2-1-8 glaçure	<LD	0,14	3,78	20,34	<LD	<LD	1,77	73,83	0,14	<LD
CUP2-1-9 base glaçure	0,11	0,25	3,67	25,20	0,13	0,12	1,29	68,86	0,36	<LD
CUP2 - profil 2										
CUP2-5-1 surface glaçure	0,09	0,08	3,49	20,26	0,04	0,20	1,82	73,51	0,51	<LD
CUP2-5-2 glaçure	<LD	0,07	3,76	21,83	<LD	0,06	1,77	71,98	0,53	<LD
CUP2-5-3 glaçure	0,11	0,10	4,21	23,05	0,08	0,12	1,69	70,14	0,50	<LD
CUP2-5-4 glaçure	<LD	<LD	4,13	23,46	0,21	0,22	1,69	69,72	0,57	<LD
CUP2-5-5 glaçure	0,08	0,17	4,86	25,35	0,14	0,19	1,60	66,99	0,61	<LD
CUP2-5-6 glaçure	<LD	<LD	4,97	27,62	0,09	0,15	1,24	65,51	0,42	<LD
CUP2-5-7 glaçure	<LD	<LD	4,97	27,62	0,09	0,15	1,24	65,51	0,42	<LD
CUP2-5-8 base glaçure	0,24	0,18	6,73	32,65	0,10	0,08	0,78	58,57	0,66	<LD
CUP3 - profil 1										
CUP3-1-1 surface glaçure	0,23	0,22	4,22	22,25	<LD	0,05	0,56	71,93	0,54	<LD
CUP3-1-2 glaçure	0,09	0,16	4,33	23,18	<LD	<LD	0,41	71,38	0,45	<LD
CUP3-1-3 glaçure	0,13	0,32	5,07	24,83	<LD	<LD	0,29	69,09	0,26	<LD
CUP3-1-4 glaçure	<LD	<LD	4,45	24,57	0,05	0,07	0,42	70,00	0,44	<LD
CUP3-1-5 glaçure	0,15	0,17	4,92	26,82	0,13	0,24	0,45	66,49	0,62	<LD
CUP3-1-6 base glaçure	0,15	0,30	5,91	30,93	<LD	<LD	0,51	61,76	0,44	<LD
CUP3 - profil 2										
CUP3-4-1 surface glaçure	0,10	0,13	4,80	24,31	<LD	0,08	0,52	69,37	0,69	<LD
CUP3-4-2 glaçure	0,19	0,31	5,28	25,31	0,13	0,19	0,64	67,05	0,89	<LD
CUP3-4-3 glaçure	<LD	<LD	4,87	26,34	<LD	0,19	0,52	67,41	0,67	<LD
CUP3-4-4 glaçure	0,07	0,36	5,62	28,46	0,11	0,23	0,63	63,89	0,63	<LD
CUP3-4-5 base glaçure	0,14	0,20	6,95	32,55	0,09	0,21	0,47	58,62	0,78	<LD

Tabl. 6 – Composition chimique des glaçures expérimentales fabriquées au laboratoire du Service géologique de Belgique et posées sur les coupelles en argile MATA1. Les mesures ont été effectuées depuis la surface de la glaçure jusqu'à l'interface, à raison de deux profils par coupelle.

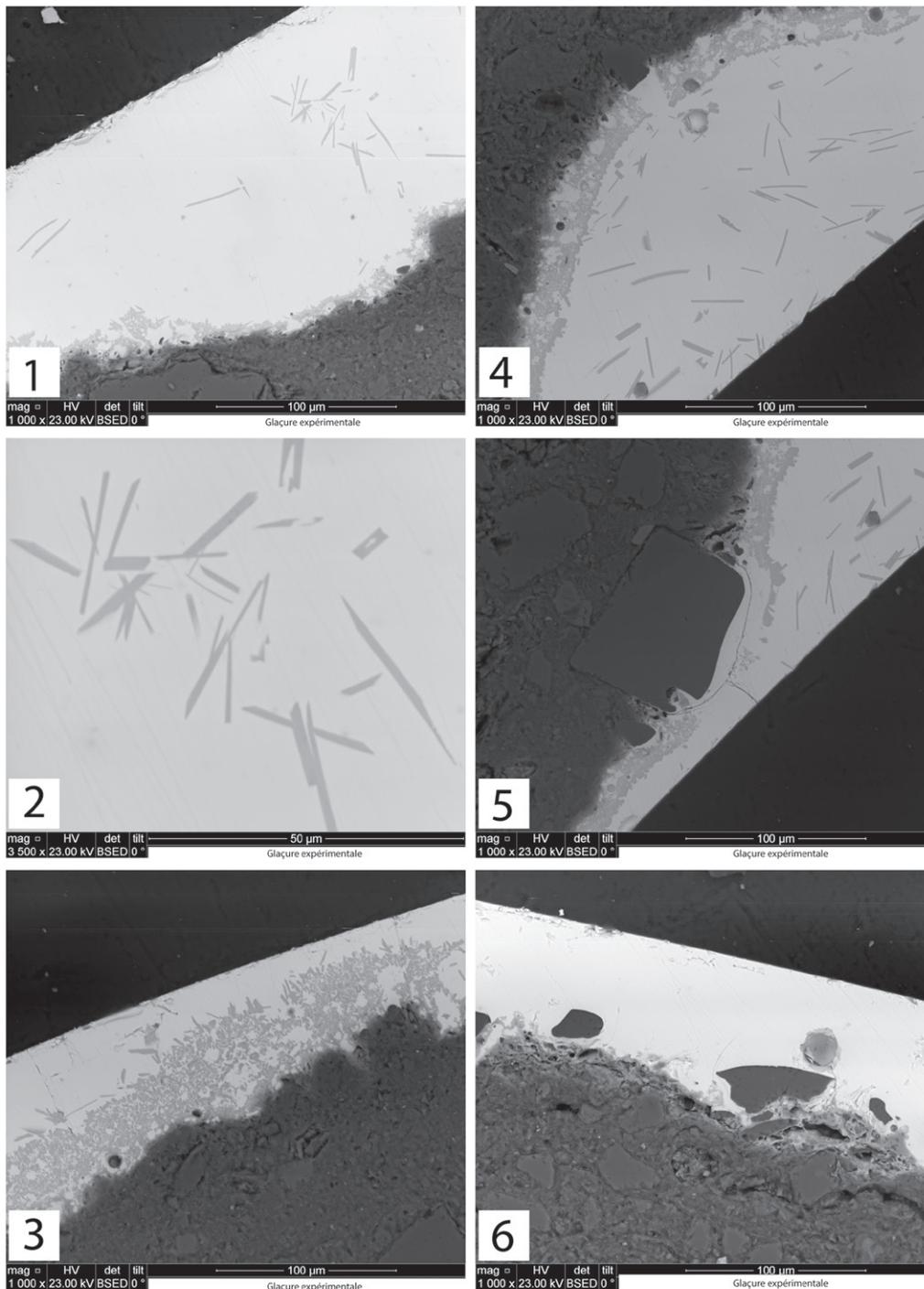


Fig. 10 – Images prises au MEB en mode électrons rétrodiffusés de glaçures plombifères expérimentales formées à partir de plomb déposé sur terre MATA1 précuite (1, 2 et 3) ou sur terre crue (4, 5 et 6). 1. Glaçure plombifère (tonalité claire) avec surface supérieure plane dans laquelle baignent des cristaux néoformés d'un aluminosilicate de plomb (teinte de gris), sous forme de prismes allongés et orientés en sens divers. On observe des masses de cristaux sub-automorphes à xénomorphes dans la base de la glaçure à l'interface irrégulier avec la pâte (gris très sombre) ; 2. Détail de la photo 1 montrant les cristaux automorphes néoformés d'aluminosilicate de plomb ; 3. Abondance de cristaux xénomorphes à subautomorphes d'aluminosilicate de plomb occupant la moitié inférieure de la glaçure plombifère ; 4. Même légende que la photo 1. NB : L'image est pivotée de 180° (la surface de la glaçure est en bas de l'image) et apparaît plus sombre en raison de réglages techniques différents ; 5. Autre vue montrant en son centre la dissolution partielle de la partie supérieure d'un grain de quartz détritique de la pâte ; 6. Autre détail montrant des grains de quartz qui « flottent » dans la glaçure et incomplètement dissous dans la glaçure ; il y a peu de minéraux néoformés à l'interface. (Photos T. Leduc © IRSNB).

Ils sont aciculaires (cristaux prismatiques - dimension : 10 à 30 μm), les plus grands sont les cristaux isolés dans la glaçure (fig. 10), les têtes des cristaux sont tournées vers la glaçure et s'enracinent dans la matrice argileuse. Il n'y a pas de cristaux au-dessus du contact avec les grains détritiques de quartz incomplètement dissous. Chimiquement, ce sont des aluminosilicates de plomb dont la structure cristalline est proche de celle d'un feldspath synthétique et qualifié de feldspath de plomb ($\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) dans la littérature (Benna *et al.*, 1996 ; Villars, 2016 ; Yang *et al.*, 2020 ; Ruiz-Ardanaz *et al.*, 2021). La formation de feldspath de plomb est facilitée par la présence de précurseurs comme la kaolinite ou la mullite et donne une glaçure chimiquement stable (résistante aux attaques acides). « *When the temperature was increased to 750-900°C, the crystallochemical formation of lead aluminosilicates (i.e., $\text{Pb}_4\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{16}$, $\text{Pb}_6\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{21}$, and $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) was observed. $\text{Pb}_4\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pb}_6\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{21}$ were found to be the intermediate phases at 700-900°C. Finally, $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ was found to be the only crystalline phase to host Pb at above 950°C.* » (Yang *et al.*, 2020, abstract).

Ces cristaux ont été observés tant sur les glaçures formées sur terre crue que sur biscuit. Leur présence sur des glaçures archéologiques ne reflète donc pas une recette où le mélange glaçurant a été déposé sur un récipient en terre crue. Les phyllosilicates argileux de l'argile crue (kaolinite surtout et illite) réagissent tout autant avec le fondant que les mêmes minéraux thermiquement transformés (métakaolinite⁷ amorphe - illite en partie déshydroxylée) par une cuisson préalable. Ces mêmes cristaux aciculaires ont été formés au sein de la glaçure, tant à partir de terres crues que de terres pré-

ablement cuites (fig. 8b) ; ils peuvent donc se former dans la glaçure lorsque suffisamment de silice et d'alumine sont incorporées au plomb, mais surtout pour des couches de glaçure plus épaisses. Il est probable que la formation de ce feldspath de plomb est facilitée par la chauffe à 950°C et que la moins grande taille et la moindre abondance devrait opérer pour des températures moindres (hypothèse à vérifier expérimentalement, ainsi que pour des terres pauvres en kaolinite).

5. Conclusions

L'expérimentation de 2019 nous a poussé à nous interroger de façon plus approfondie sur la manière dont les potiers d'Haillet pouvaient exploiter les mélanges glaçurants à base de plomb afin de rehausser leurs récipients blancs de taches, de coulées et d'aplats jaunes ou orange.

La première étape a été de définir les qualités chimiques, minéralogiques et granulométriques des argiles locales prélevées à Haillet-Matagne (MATA1) et celles retrouvées à Andenelle (NOEL1, NOEL2 et NOEL3), ayant servi à l'expérimentation, afin de comprendre l'interaction qu'elles pourraient avoir avec les mélanges glaçurants. Il s'est avéré que toutes ces argiles sont kaolinitiques, à granulométrie hétérogène ; leurs natures minéralogiques sont presque identiques (quartz, kaolinite, illite/micas), celles d'Andenelle contenant plus de fer que celle d'Haillet. Ces résultats pourront être comparés avec ceux des analyses sur les céramiques archéologiques.

Les expériences montrent que le plomb, intégré sous forme de limaille dans un mélange chimiquement « neutre » permettant d'accrocher à la paroi, se suffit à lui seul pour colorer en jaune la surface blanche des récipients. L'expérience 2 en laboratoire montre également que c'est la quantité relative de plomb qui donne à la glaçure sa couleur plus ou moins foncée. La vitrification du plomb seul, posé dans les godets façonnés avec de l'argile NOEL, donne en effet des résultats intéressants en termes de couleur, de brillance et d'adhérence. La quantité de plomb déposée ainsi que la taille des grains ont un impact sur la manière dont il se dissout. C'est un élément

⁷ La kaolinite mal cristallisée est totalement déshydroxylée (perte de l'eau structurale) à 500°C (chauffage pendant 4 heures). La kaolinite très bien cristallisée est totalement déshydroxylée avant 550°C. La réaction de déshydroxylation du minéral entraîne une destruction de la structure cristalline initiale conduisant à une amorphisation du matériau. Le composé produit est appelé métakaolinite. Métastable, la métakaolinite peut se transformer en un composé de type spinelle entre 900 et 1100°C, puis en mullite au-dessus de 1100°C. Ce minéral et ses transformations confèrent une solidité particulière aux céramiques. La présence de calcium et/ou de magnésium dans la pâte générera la formation d'autres phases.

que les potiers médiévaux devaient maîtriser de façon empirique pour obtenir des glaçures de couleurs relativement uniformes.

Les glaçures expérimentales sont exemptes de zinc car du plomb pur a été utilisé comme fondant et qu'il n'y a pas de zinc (ni de plomb) dans les pâtes céramiques utilisées. En revanche, la grande majorité des glaçures médiévales mosanes renferment du zinc indiquant que le plomb utilisé par les potiers médiévaux n'était pas pur.

Les récipients rehaussés des mélanges glaçurants cuits au feu de bois ont été placés dans le four de telle sorte qu'ils ne soient pas en contact direct avec d'autres. Cependant, nous avons constaté que certains récipients non glaçurés avaient reçu des éclaboussures de glaçure sous la forme de tache (parfois sur les parois internes). Cela permet de penser que la limaille de plomb incluse dans la colle de farine s'en est ponctuellement échappée pour se poser sur un récipient situé à proximité et confirme qu'un récipient médiéval présentant seulement quelques points de glaçure n'a pas forcément été intentionnellement glaçuré par le potier. Cela démontre aussi que le potier cuisait dans la même fournée des pots glaçurés et d'autres non glaçurés.

Les différents mélanges glaçurants posés sur des plaquettes d'argile d'Haillet-Matagne (MATA1) et cuits au feu de bois donnent des résultats visuels proches des glaçures médiévales. La composition chimique montre que la colle de farine n'a aucune influence sur la composition chimique (et *a fortiori*, sur l'aspect esthétique) de la glaçure finale. L'analyse prouve encore que l'adjonction de silice n'est pas nécessaire à la bonne vitrification de la glaçure. En effet, les teneurs en alumine, silice, alcalins et autres des glaçures expérimentales proviennent des minéraux argileux et des grains de quartz de la pâte qui est partiellement dissoute, comme le montrent les gradients chimiques. Ces teneurs en silice et alumine sont comparables à celles trouvées dans les céramiques archéologiques médiévales mosanes. Ces résultats montrent qu'il n'y a aucune indication de l'utilisation de fritte par le potier dans la préparation des mélanges glaçurants médiévaux mosans. Cela confirme ce que l'on observe visuellement sur les poteries glaçurées médiévales c'est-à-dire un revê-

tement généralement irrégulier, avec de nombreux « cratères » ou points de fusion, ce qui ne se produit pas lors de l'utilisation d'une fritte car le plomb est déjà fusionné avec la silice.

Comme fondant, le plomb solubilise une partie de la pâte céramique (quartz, minéraux argileux, minéraux accessoires). La silice et l'alumine sont les principaux contributeurs à la composition de la glaçure et vont faciliter, en augmentant la viscosité, l'adhérence sur le support. Les analyses EDS ont par ailleurs montré la variation corrélée des taux de silice, d'alumine et de plomb en fonction de la profondeur du point analysé dans la glaçure.

Les cristaux d'aluminosilicate de plomb (« feldspaths » de plomb) néoformés observés à l'interface glaçure-pâte dans les céramiques expérimentales se forment tant lorsque le mélange glaçurant est déposé sur la terre crue que sur le précuit, en contradiction avec la littérature. On ne peut donc pas tirer argument de cette observation pour contraster les deux types d'application, en particulier pour les pâtes riches en kaolinite. Les analyses ne montrent pas de différences selon le média utilisé pour préparer le mélange glaçurant. Par conséquent, il n'y a aucune raison pour le potier travaillant ces argiles locales de précuire ses récipients avant d'y appliquer le mélange glaçurant⁸.

La question de l'adjonction de fer dans le mélange glaçurant n'est pas encore tout à fait résolue à cause d'un biais dans l'expérimentation. En effet, la limaille introduite dans la recette IIIB des plaquettes cuites au feu de bois, ainsi que l'hématite pulvérisée ajoutée en abondance dans les coupelles et godets préparés au laboratoire, n'ont pas été solubilisées par le plomb. L'hématite s'est agglomérée dans le fond de la glaçure. Soit elle n'était pas assez finement broyée pour se dissoudre dans la glaçure, soit la forme chimique du fer testé n'est pas la bonne. La coloration jaune plus ou moins foncé est donc sans doute d'abord liée au transfert de fer de la pâte vers le mélange glaçurant. Cependant, on ne peut exclure

⁸ Il en va sans doute autrement pour d'autres types d'argile, non kaolinitiques, puisque des biscuits de céramiques dites « hautement décorées » ont été découverts dans les rebuts de fabrication d'un atelier tournaisien (Challe, 2009). Cette question reste à explorer.

l'adjonction volontaire par l'artisan de poudre de fer non pas sous forme d'hématite mais sous une autre forme ; on peut penser à des hydroxydes de fer ferriques qui constituent les « limonites » ou encore à des argiles ferrifères qui se dissoudraient plus complètement dans le plomb afin de le colorer.

Au bout de cette recherche, on constate la nécessité d'opérer d'autres expérimentations avec les mêmes terres mais pour des températures inférieures à 950°C, compte tenu des différents types d'aluminosilicates de plomb qui peuvent se former, d'utiliser des terres pauvres ou exemptes de kaolinite et de tester d'autres minéraux porteurs de fer pour réaliser des glaçures marbrées jaune et brun et des glaçures sombres métallescentes (brun à noir). Enfin, il restera à tester l'adjonction de cuivre et de manganèse pour fabriquer expérimentalement des glaçures respectivement vertes ou violacées.

Remerciements

Les auteur.e.s tiennent à remercier Olivier Collette, géo-pédologue à l'AWaP, pour sa précieuse collaboration sur la recherche et les prélèvements d'argiles autour des ateliers de potiers médiévaux mosans, ainsi que les équipes de fouilles d'Haillot (Archeolo-J et AWaP) et d'Andenne (AWaP et Espace muséal d'Andenne) pour l'accès aux données de terrain et à certains matériaux. L'expérimentation dans le four à bois a été supportée et largement facilitée par l'asbl Archeolo-J, son staff et ses bénévoles ; qu'ils soient eux aussi chaleureusement remerciés.

Les auteur.e.s souhaitent enfin remercier les deux relecteurs de cet article et Cécile Jungels ainsi que la ou les personnes qui prennent soin des textes jusqu'à leur publication finale.

Bibliographie

- BAILLY M., BOUQUILLON A., DUREY V. & ROISINE G., 2017. Les émaux de Bernard Pallissy à l'épreuve de l'archéologie expérimentale, *Patrimoines : Revue de l'Institut national du Patrimoine*, 13 : 72-79.
- BELANGER I., DELABY S., DELCAMBRE B., GHYSEL P., HENNEBERT M., LALOUX M., MARION J.-M., MOTTEQUIN B. & PINGOT J.-L., 2012. Redéfinition des unités structurales du front varisque utilisées dans le cadre de la nouvelle Carte géologique de Wallonie (Belgique), *Geologica Belgica*, 15 (3) : 169-175. <https://popups.uliege.be/1374-8505/index.php?id=3665>
- BEN AMARA A., SCHVOERER M, THIERRIN-MICHAEL G. & RAMMAH M., 2005. Distinction de céramiques glaçurées aghlabides ou fatimides (IX^e-XI^e siècles, Ifriqiya) par la mise en évidence de différences de texture au niveau de l'interface glaçure – terre cuite, *ArchéoSciences*, 29 : 35-42. DOI : 10.4000/archeosciences.458
- BENNA P., TRIBAUDINO M. & BRUNO E., 1996. The structure of ordered and disordered lead feldspar (PbAl₂Si₂O₈), *American Mineralogist*, 81 (11) : 1337-1343. DOI : 10.2138/am-1996-11-1205
- BORREMANS R., 1998. Découverte d'une production de céramique peinte à Andenne à l'« emplacement A67 » (province de Namur), *Études et Documents, Archéologie*, 5 : 119-131.
- BOULVAIN F. & PINGOT J.-L., 2015. *Genèse du sous-sol de la Wallonie*. Académie royale de Belgique, Bruxelles, Belgium, 208 p.
- BOUQUILLON A. & MILLE B. avec le concours de DEVES G. & LECLAIRE A., 2009. Les carreaux de pavement de quelques sites médiévaux d'Île-de-France. Analyse des matériaux, in Chapelot J. (dir.), *Terres cuites architecturales médiévales et modernes en Île-de-France et dans les régions voisines*, Publications du CRAHM, Centre Michel de Boüard, Caen, 2009 : 197-211.
- CAPELLI C., PARENT F., RICHARTÉ C., VALLAURI L. & CABELLA R., 2009. Caractérisation de céramiques glaçurées et

- importées en Provence aux XII^e et XIII^e s, *Actas del VIII Congreso Internacional de Cerámica Medieval. Ciudad Real (2009)*, t. II : 937-946.
- CAPELLI C. & CABELLA R., 2010. Archaeometric analyses of Mediterranean glazed cooking wares, *ArcheoSciences* 34. <http://journals.openedition.org/archeosciences/2618> ; DOI : 10.4000/archeosciences.2618
- CAPT P.-A., 2015. Cuissons expérimentales dans un four à tirage vertical de type mérovingien, in Thuillier F. & Louis E. (éds), *Turner autour du pot... Les ateliers de potiers médiévaux du V^e au XII^e siècle dans l'espace européen*, Publications de CRAHM, Centre Michel de Boüard, Caen : 633-642.
- CHALLE S., 2009. Tournai/Tournai : la production de l'atelier de potiers de la rue de la Madeleine, *Chronique de l'Archéologie wallonne*, 16 : 54-58.
- CHALLE S., DE BERNARDY DE SIGOYER S., PÉTERS C., TAILDEMAN F. & MÉLON A., 2021-2022. Huy « Aux Ruelles », tessonnrière liée à l'atelier de potier du second quart du XIV^e siècle, in Production et commerce de la poterie médiévale entre Seine et Rhin, Les cahiers du G.R.A.S.B./Musée d'Autelbas, 50 : 39-53.
- CHALLE S. & DE LONGUEVILLE S., 2013. La production médiévale mosane en Belgique : état de la question, in Mouny S. (éd.), *Des productions céramiques de l'époque gallo-romaine à la Renaissance, Actes des journées d'étude de Fosses (95) et Amiens (80) (2008-2009-2010)*, *Revue archéologique de Picardie*, 1-2 : 155-163.
- CHALLE S., DE LONGUEVILLE S., DELAUNOIS É. & HARDY C., 2017. Fouilles préventives dans le parc et sur les abords du Château Noël à Andenelle : du chantier au laboratoire, dialogue entre la réalité de terrain et la recherche céramologique, in PIECHOWSKI C. (coord.), *La derle - Li dièle. L'habile argile du Condroz. Vingt siècles de céramiques en terres d'Andenne*, (Les dossiers de l'IPW, 22), Vottem : 141-149.
- DELAUNOIS É., HARDY C., FRÉBUTTE CH., CHALLE S. & DE LONGUEVILLE S., 2014. Andenne/Andenne : fouilles préventives le long du quai de Brouckère à Andenelle, *Chronique de l'Archéologie wallonne*, 22 : 260-263.
- DELCAMBRE B. & PINGOT J.-L., 2018. *Carte géologique de Wallonie, planchette Gesves-Ohey 48/5-6*. Échelle : 1/25 000. Carte et notice explicative, Service public de Wallonie, Briec Quévy (éd.), 120 p.
- DE LONGUEVILLE S., 2006. Le Grognon (Namur, Belgique) : un site de consommation au secours de la recherche céramologique du VIII^e au XI^e siècle, in Hincker V. & Husi Ph. (éds), *La céramique du Haut Moyen Âge dans le nord-ouest de l'Europe (V^e-X^e siècles)*, *Actes du colloque de Caen, 18-20 mars 2004*, Caen : 107-129.
- DE LONGUEVILLE S., 2015. Les sites de production de céramiques aux X^e et XI^e siècles dans la vallée de la Meuse moyenne (Belgique), in Thuillier F. & Louis E. (éds), *Turner autour du pot... Les ateliers de potiers médiévaux du V^e au XII^e siècle dans l'espace européen*, Publications de CRAHM, Centre Michel de Boüard, Caen : 351-360.
- DE LONGUEVILLE S. & PLUMIER J., 2007. Les fours de potiers de Mozet (Gesves, prov. de Namur/Belgique), in Heege A. (éd.), *Töpferöfen - Pottery kilns. Die Erforschung frühmittelalterlicher bis neuzeitlicher Töpferöfen (6.-20. Jh.) in Belgien, den Niederlanden, Deutschland, Österreich und der Schweiz*, Basler Hefte zur Archäologie, Basel 4 : 245-262.
- DE LONGUEVILLE S. & VANMECHELEN R., 2017. Haillot et les ateliers de potiers ruraux du Premier Moyen Âge : une économie organisée au départ des campagnes, in Piechowski C. (coord.), *La derle - Li dièle. L'habile argile du Condroz. Vingt siècles de céramiques en terres d'Andenne*. Les dossiers de l'IPW, 22, Namur : 113-121.
- DE LONGUEVILLE S., CHALLE S., COLLETTE O. & DEFGNÉE A. avec la coll. de GOEMAERE É., 2020. De l'argile au pot. Archéologie expérimentale en Condroz (Nr.), *Archaeologia Mediaevalis*, 43 : 27-29.

- DUREY V., 2016. *Approche expérimentale de la pratique des glaçures médiévales : composants, liants, techniques de pose*, 4 p. <https://iceramm.huma-num.fr/documents.php>.
- DUREY V., 2017. Restitution d'un four longitudinal médiéval à la Poterie des grands Bois (Nièvre) in *Les petits pots dans les grands : potiers antiques et médiévaux en Pays de France*. Silvana Editoriale ; 1^e édition (2 décembre 2017) : 88-95.
- GIERTZ W, 1996. Middle Meuse ceramics of Huy-type: a preliminary analysis, *Medieval Ceramics*, 20 : 33-64. <https://medievalpottery.org.uk/medieval-ceramics-online/volume-20-1996/>
- GOEMAERE É. (dir.), 2010. *Terres, pierres et feu en vallée mosane. L'exploitation des ressources naturelles minérales de la commune d'Andenne : géologie, industries, cadre historique et patrimoines culturel et biologique*. Collection Géosciences 3, Bruxelles, SGB-IRScNB, 544 p.
- GOEMAERE É., 2017. Terre à terres : quelques mots sur la formation de la derle à Andenne et les communes voisines, in Piechowski C. (coord.), *La derle - Li dièle. L'habile argile du Condroz. Vingt siècles de céramiques en terres d'Andenne*, 19-33.
- GOEMAERE É., 2021a. De la matière première entrant à l'usine au produit fini réfractaire. In Péters A. & Xhayet G. (éds), *L'industrie de la céramique réfractaire à Andenne (XIX^e-XX^e siècles)*, Collection Histoire et industries du pays de Liège aux Éd. Province de Liège : 128-134.
- GOEMAERE É., 2021b. Les matières premières de la céramique industrielle fabriquée à Andenne du XIX^e au XX^e siècles, in Péters A. & Xhayet G. (éds), *L'industrie de la céramique réfractaire à Andenne (XIX^e-XX^e siècles)*, Collection Histoire et industries du pays de Liège aux Éd. Province de Liège : 106-114.
- GOEMAERE É., 2021c. Quelques aspects techniques et sociaux de l'extraction de la derle andennaise, in Péters A. & Xhayet G. (éds), *L'industrie de la céramique réfractaire à Andenne (XIX^e-XX^e siècles)*, Collection Histoire et industries du pays de Liège aux Éd. Province de Liège : 115-125.
- GOEMAERE É., DECLERCQ P.-Y. & QUINIF Y., 2012. Vingt siècles d'exploitation des argiles plastiques d'Andenne (Belgique) : du gisement au musée de la céramique, *Annales de la Société Géologique du Nord*, 19 (2) : 87-97.
- GOEMAERE É., CHALLE S., DE LONGUEVILLE S., DELBEY T. & DEMAÏFFE D., 2022. Tracking the source of lead of medieval glazed pottery of the Meuse valley (Belgium) through lead isotope analyses, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 42, April 2022, 103366. DOI : 10.1016/j.jasrep.2022.103366
- GOEMAERE É., HERMANS C., HARDY C. & CORNÉLIS M., 2023, sous presse. *Les matières premières argileuses en région andennaise : de l'extraction des terres crues aux terres cuites*. Publication des Actes du Colloque WAPI (Section 6 : Histoire des sciences et des techniques).
- GOEMAERE É., CHALLE S., DE LONGUEVILLE S., TING C., GOOVAERTS T. & LEDUC T., article en préparation. Medieval lead glazed ceramics both from production and consumption sites of the Meuse valley (Belgium): characterization (OP, SEM-EDS) and recipes. JAS:R.
- GRIFFITHS G. & REDKNAP M., 1991. Further observations on early glazes, *Medieval Ceramics*, 15 : 43-46. <https://medievalpottery.org.uk/medieval-ceramics-online/volume-15-1991/>
- GUIBERT C., 1968. La céramique de la citerne de l'échiquier au château de Caen. Étude chimique, *Annales de Normandie*, vol. 18, n°4 : 421-433.
- GUINDON A., 2013. *Première approche des recettes de glaçures du centre potier de Sadirac, Gironde. (XIV^e-XIX^e s.)*, Université Bordeaux Montaigne, Mémoire en Archéométrie, Bordeaux, 111 p.
- HOLMQVIST E., HEINONEN T., VAISSANEN R., PIHLMAN A. & KOIVISTO A., 2020. Ceramic fabrics and lead glazes of late medieval redware pots in the Helsinki, Turku

- and Tallinn regions (ED-XRF, SEM-EDS), *Journal of Archaeological Science: Reports*, 34 : 102627. DOI : 10.1016/j.jas-rep.2020.102627
- LYUBOMIROVA V., ŠMIT Z., FAJFAR H & KULEFF I., 2017. Determination of the chemical composition of medieval glazed pottery from Drastar (Bulgaria) using PIXE/PIGE and LA-ICP-MS, *ArcheoSciences*, 41-1. <http://journals.openedition.org/archeosciences/4894>. DOI : 10.4000/archeosciences.4894
- MALTONI S., SILVESTRI A., MARITAN L. & MOLIN G., 2012. The Medieval lead-glazed pottery from Nogara (north-east Italy) : a multi-methodological study, *Journal of Archaeological Science*, 39 : 2071-2078. DOI : 10.1016/j.jas.2012.03.016
- MANEA B., OPRIS V., IGNAT TH. & LAZAR C., 2022. Reforming procedures. A methodology for archaeological experiments regarding pottery combustion structures, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 45. DOI : 10.1016/j.jas-rep.2022.103617
- MERRIFIELD M.P., 1849. Original treatises, dating from the XIIth to the XVIIIth centuries, on the arts of painting, in oil, miniature, mosaic, and on glass; of gilding, dyeing, and the preparation of colours and artificial gems, vol. I : 166-257. <https://archive.org/details/originaltreatis00mergoog/page/182/mode/2up?view=theater>
- MILLET S., JESSET S. & BOUILLON J., 2015. L'apport des expérimentations et des analyses connexes : l'exemple de Saran 2000/2009 (Loiret), in Thuillier F. & Louis E. (éds), *Tourner autour du pot... Les ateliers de potiers médiévaux du V^e au XII^e siècle dans l'espace européen*, Publications de CRAHM, Centre Michel de Boüard, Caen : 623-631.
- MOLERA J., PRADELL T., SALVADO N. & VENDRELL-SAZ M., 2001. Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of American Ceramic Society*, 84 (5) : 1120-1128. DOI : 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00799.x
- MUSTY J.W.G. & THOMAS L.C., 1962. The spectrographic examination of english and continental medieval glazed pottery, *Archaeometry*, 5 : 38-51.
- NEWELL R.W., 1995. Some notes on « splashed glazes », *Medieval Ceramics*, 19 : 77-88. <https://cloudup.com/ijg5zGTeho6>.
- PÉTERS C., 2018. *Le Bassinia, ancienne fontaine du marché à Huy : études et restauration*. Vestiges, 15, SPW-AWaP, Namur, 60 p.
- RUIZ-ARDANAZ I., LASHERAS E. & DURAN A., 2021. Mineralogical characterization of carreaux de pavement from Northern Spain (Tiebas, Navarre), *Minerals*, 11 (2) : 153. DOI : 10.3390/min11020153
- 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 : 241-260. DOI : 10.1111/j.1475-4754.1998.tb00836.x
- VAN WERSCH L., DE LONGUEVILLE S., DUSSUBIEUX L., FAGEL N., HATERT F. & DEGRYSE P., 2020. White pottery production in the Middle Meuse valley: sustainability of clay resources during the early Middle Ages, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12 (7), article 150, 23 p. DOI : 10.1007/s12520-020-01103-4
- VERHAEGHE F., 1995. Het vroeg-Middeleeuwse geglazuurde aardewerk uit Oost-Souburg, in van Heeringen R.M., Henderikx P.A. & Mars A. (éds), *Vroeg-Middeleeuwse ringwalburgen in Zeeland*, Goes-Amersfoort : 155-169.
- VILLARS P., 2016. $PbAl_2Si_2O_8$ ($Al_2PbSi_2O_8$ rt) Structure cristalline. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1617596
- WALTON, M. & TITE, M.S., 2010. Production technology of Roman lead-glazed pottery and its continuance into Late Antiquity, *Archaeometry*, 52 (5) : 733-759. DOI : 10.1111/j.1475-4754.2009.00506.x
- YANG J., LU X., LIU Y., WANG F. & CHAO Y., 2020. Transformation of hazardous lead into aluminosilicate ceramics: structure evolution and lead leaching. *Environmental Science and Pollution Research*, 27 (15) : 10404-10414. DOI : 10.1007/s11356-019-07153-z

Adresses des auteur.e.s :

Sylvie DE LONGUEVILLE et Sophie CHALLE
Direction scientifique et technique,
Agence wallonne du Patrimoine,
Service public de Wallonie
Rue des Brigades d'Irlande, 1
B-5100 Jambes
sylvie.delongueville@awap.be
sophie.challe@awap.be

Ann DEFGNÉE
Archeolo-J - Jeunesses archéologiques
Rue de Fer, 35
B-5000 Namur
ann.defgnee@archeolo-j.be

Véronique DUREY
Poterie des Grands Bois
Les Grands Bois
F-58210 La Chapelle-Saint-André
poteriedesgrandsbois@orange.fr
website : www.poteriedesgrandsbois.com

Thomas GOOVAERTS, Thierry LEDUC
et Éric GOEMAERE
Service géologique de Belgique, Institut royal
des Sciences naturelles de Belgique
Rue Vautier, 29
B-1000 Bruxelles
egoemaere@naturalsciences.be
tleduc@naturalsciences.be
tgoovaerts@naturalsciences.be

* : Personnes de contact :
Sylvie de Longueville,
sylvie.delongueville@awap.be
(pour les aspects céramologiques)
ou
Éric Goemaere,
egoemaere@naturalsciences.be
(pour les aspects archéométriques).