



HAL
open science

Application de la datation radiocarbone à des céramiques archéologiques grises ou noires

Martine Gabasio

► **To cite this version:**

Martine Gabasio. Application de la datation radiocarbone à des céramiques archéologiques grises ou noires. Archéologie et Préhistoire. Université Claude Bernard - Lyon 1, 1987. Français. NNT : . tel-02091580

HAL Id: tel-02091580

<https://theses.hal.science/tel-02091580>

Submitted on 5 Apr 2019

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

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

THESE

présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I
pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT



par
Martine GABASIO

APPLICATION DE LA DATATION RADIOCARBONE A DES
CERAMIQUES ARCHEOLOGIQUES GRISES OU NOIRES.

Soutenu le 23 Octobre 1987
devant la commission d'examen

JURY

| | |
|-----------------|--------------|
| M. P. ELOUARD | Président |
| M. L. LANGOUET |] Examineurs |
| M. G.B. ARNAL | |
| Mme C. MOURER | |
| M. J. EVIN | |
| Mme F. FORMENTI | |
| M. P. ANDRIEUX | |

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON1

| | |
|---|--------------------------------|
| - PRESIDENT DE L'UNIVERSITE | M. le Professeur P. ZECHT |
| - 1er VICE-PRESIDENT FEDERATION SANTE | M. le Professeur L.M. PATRICOT |
| - COORDONNATEUR FEDERATION SCIENCES | M. le Professeur R. UZAN |
| - PRESIDENT DU COMITE DE COORDINATION DES ETUDES MEDICALES | M. le Professeur R. MORNEX |
| - SECRETAIRE GENERAL | M. F. MARIANI |

FEDERATION SANTE

| | |
|--------------------------------|--|
| UFR de Médecine GRANGE-BLANCHE | Directeur provisoire : Mme le Professeur H. PELLET |
| UFR de Médecine ALEXIS-CARREL | Directeur prorogé : M. le professeur R. MORNEX |
| UFR de Médecine LYON-NORD | Directeur prorogé : Mme le Professeur A. PINET |
| UFR de Médecine LYON-SUD | Directeur prorogé : M. le Professeur J. NORMAND |
| UFR de PHARMACIE | Directeur prorogé : M. le professeur C.A. BIZOLLON |
| UFR d'ODONTOLOGIE | Directeur prorogé : M. le professeur M. EYSSETTE |

Départements Fédération Santé

| | |
|--|--|
| Département de BIOLOGIE HUMAINE | Directeur provisoire : M. le Professeur P.A. BRYON |
| Département d'INNOVATION et de COORDINATION PEDAGOGIQUE | Directeur provisoire : M. le Professeur G. LLORCA |

FEDERATION SCIENCES

| | |
|---|--|
| Institut des SCIENCES de la MATIERE | Directeur provisoire : M. le Professeur E. ELBAZ |
| Institut des SCIENCES de l'INGENIERIE et du DEVELOPPEMENT TECHNOLOGIQUE | Directeur provisoire : M. le Professeur J.N. GENCE |
| Institut de CHIMIE ET BIOLOGIE MOLECULAIRE ET CELLULAIRE | Directeur provisoire : M. le Professeur M. PAVANS DE CECCATTY |
| Institut d'ANALYSE des SYSTEMES BIOLOGIQUES ET SOCIO-ECONOMIQUES | Directeur provisoire : M. le Professeur J.M. LEGAY |
| Institut des SCIENCES DE LA TERRE, DE L'OCEAN, DE L'ATMOSPHERE, DE L'ESPACE ET DE L'ENVIRONNEMENT | Directeur provisoire : M. le Professeur S. ELMI |
| UFR des ACTIVITES PHYSIQUES ET SPORTIVES | Directeur provisoire : M. C. JACQUEMOUD, Professeur certifié d'EPS |
| I.U.T. A | Directeur : M. le Professeur J. GIELLY |
| I.U.T. B | Directeur prorogé : M. le Professeur P. MICHEL |

Départements Fédération Sciences

| | |
|---|---|
| Département de 1er Cycle Pluridisciplinaire Sciences | Directeur provisoire : M. P. PONCET, M.C. |
| Département de 2ème Cycle | |
| - Sciences de la vie et de la terre | Directeur provisoire : M. le Professeur J.P. BLANCHET |
| - Sciences pour l'ingénieur | Directeur provisoire : M. le Professeur J. DIMNET |
| - Sciences de l'analyse et de la matière | Directeur provisoire : Mme M. MEYER, M.C. |



REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier mes parents, et je leur dédie ce travail qui sans eux ne pourrait être.

Je remercie Mr EVIN, qui m'a proposé ce sujet à l'élaboration duquel il a très largement contribué, et qui m'a accueilli dans son laboratoire.

Je remercie Mr ELOUARD pour avoir accepté ce sujet dont le rapport avec la géologie est assez lointain.

Je remercie MM ARNAL et ANDRIEUX qui ont accepté de parrainer ce travail, en m'aidant beaucoup dans l'approche et la compréhension des techniques céramiques, et qui ont patiemment veillé à la conduite des foyers expérimentaux.

J'en profite pour remercier la SAPRR en la personne de Mme FRERE-SAUTOT, directrice de l'Archéodrome, pour son appui technique et financier, indispensables à l'élaboration de ce travail.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé,

- les techniciens et ingénieurs du CDAI, G.DREVON, J.MARECHAL, p.FORTIN, E.JAFFRELO et particulièrement C.PACHIAUDI qui a effectué les mesures de spectrométrie de masse, pour leur aide constante et les discussions fructueuses que nous avons eues.

- J.P.DAUGAS (D.A.P. Clermont Ferrand) qui nous a fourni le bois fossile et les macrorestes végétaux.

- Martine FAURE pour son aide à l'analyse des argiles.

- M.BIGOIS, du centre de microanalyse de Solaise, pour son aide technique et sa disponibilité.

Je remercie enfin tout particulièrement E.VITUS et F.FORMENTI de l'ICPI de Lyon. E.VITUS qui a effectué la plupart des analyses sur les argiles, F.FORMENTI qui nous a beaucoup aidés à l'interprétation des résultats.

Tout mes remerciements aux personnes que je ne peux citer et qui m'ont soutenu tout au long de ce travail.

Merci en particulier à Michel.

RESUME

Le tesson de poterie est un matériel archéologique important car directement lié à l'activité humaine et généralement bien conservé. Son analyse directe par une méthode de datation absolue est parfois le seul moyen de dater un niveau archéologique. Mais le problème essentiel pour l'emploi de la méthode de datation par le radiocarbone réside dans la diversité des origines du carbone que les tessons de poteries fossiles contiennent.

Nous avons étudié l'apport de carbone dans une céramique, du à ses différents composants et à son mode de cuisson, en fabriquant, dans des foyers de type Néolithique, des céramiques expérimentales que l'on a analysées par divers procédés.

De cette façon nous avons tenté de mettre au point une méthodologie particulière qui a été expérimentée tant sur les vases expérimentaux que sur des tessons de poteries archéologiques. On constate que la meilleure température de combustion au laboratoire serait de 350-400°C.

Il se pourrait qu'il persiste malgré tout une certaine contamination du tesson par un carbone ancien, dont l'origine n'a pu être que partiellement élucidée. Cependant, son influence pourrait être réduite, si, en utilisant une température de brûlage de 150-200°C, on compensait le faible rendement de carbone extrait, pour la datation, en utilisant la nouvelle méthode de datation ^{14}C par les accélérateurs de particules A. M.S.

plan

RESUME 3

INTRODUCTION. 10

CHAPITRE I : APPLICATION DE LA METHODE DE DATATION PAR LE
CARBONE 14 AUX TESSONS DE POTERIES. 12

1ère partie : le principe de la datation par les carbone 14.

I.1/ le ^{14}C dans la nature. 12

I.2/ mesure de la teneur résiduelle en radiocarbone. 14

 2.1) les compteurs proportionnels. 14

 2.2) les compteurs à scintillation liquide. 15

 2.3) les compteurs par accélération. 16

I.3/ calcul de l'âge. 17

I.4/ calibration dendrochronologique. 18

I.5/ limites de la méthode. 19

I.6/ conditions pour qu'une datation soit réalisable. 19

 - nature du carbone. 19

 - quels sont les bons éléments pour une datation ^{14}C . 22

 - traitement des échantillons. 23

 - conclusion. 23

2ème partie : l'origine du carbone dans les poteries et le
problème de leur datation. 24

II.1/ définition d'une pâte céramique. 24

II.2/ les différentes sources de carbone. 25

 2.1) l'argile. 25

 a/ les argiles de surface. 25

| | |
|---|----|
| b/ les argiles sédimentaires. | 27 |
| 2.2) le dégraissant. | 27 |
| a/ les dégraissants organiques. | 27 |
| b/ les dégraissants minéraux. | 28 |
| 2.3) la cuisson primaire. | 29 |
| a/ cuisson en atmosphère étouffée. | 30 |
| - la cuisson s.s. | 30 |
| - la post-cuisson. | 30 |
| b/ cuisson oxydante. | 30 |
| - la cuisson s.s. | 30 |
| - la post-cuisson. | 31 |
| c/ remarque. | 31 |
| 2.4) utilisation de la poterie. | 31 |
| 2.5) contamination par le sol. | 32 |
| 2.6) en résumé. | 33 |

| | |
|--|----|
| <u>3ème partie : synthèse bibliographique des datations radio-</u> <u>carbone effectuées sur des céramiques.</u> | 35 |
|--|----|

CHAPITRE II : EXPERIMENTATIONS DE CUISSONS DE POTERIES. 39

| | |
|--|----|
| <u>- Pourquoi l'expérimentation ?</u> | 39 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| <u>I : conception du programme.</u> | 41 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| <u>II : déroulement des expérimentations.</u> | 42 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| II.1/ première série expérimentale. | 43 |
| 1.1) les éléments de composition des vases. | 43 |
| a/ l'argile. | 43 |
| b/ le dégraissant. | 44 |
| 1.2) le montage des vases. | 46 |
| 1.3) choix du nombre de vases. | 46 |
| 1.4) les foyers. | 46 |
| a/ la construction de base. | 47 |
| b/ déroulement des cuissons. | 47 |
| 1.5) résultats des cuissons. | 50 |

| | |
|---|-----------|
| 1.6) conclusions sur les atmosphères de cuisson. | 50 |
| II.2/ seconde série expérimentale. | 56 |
| 2.1) les éléments de composition des vases. | 56 |
| a/ l'argile. | 56 |
| b/ le dégraissant. | 56 |
| 2.2) montage des vases. | 57 |
| 2.3) choix du nombre de vases. | 57 |
| 2.4) le combustible. | 57 |
| 2.5) les foyers. | 59 |
| a/ construction des foyers en fosse profonde. | 59 |
| b/ disposition des vases et des sondes thermiques. | 60 |
| c/ déroulement des cuissons. | 61 |
| 2.6) résultats des cuissons. | 62 |
| 2.7) conclusions sur les atmosphères de cuisson. | 62 |
| II.3/ troisième série expérimentale. | 69 |
| 3.1) les éléments de composition des vases. | 69 |
| a/ l'argile. | 69 |
| b/ le dégraissant. | 69 |
| 3.2) montage des vases | 70 |
| 3.3) choix du nombre de vases. | 70 |
| 3.4) les foyers. | 71 |
| a/ disposition des vases et des sondes thermiques. | 72 |
| b/ déroulement des cuissons. | 73 |
| 3.5) résultats de cuissons. | 75 |
| 3.6) conclusions sur les atmosphères de cuisson. | 75 |
| <u>III : Conclusions sur les expérimentations.</u> | <u>78</u> |
| <u>CHAPITRE III : LES ANALYSES DE LABORATOIRE.</u> | <u>79</u> |
| <u>1ère partie : analyse des argiles utilisées pour la fabrication des vases expérimentaux.</u> | |

| | |
|--|------------|
| I.1/ les minéraux argileux. | 80 |
| 1.1) principe de la diffraction. | 80 |
| 1.2) mode opératoire | 81 |
| 1.3) résultats | 82 |
| I.2/ nature du carbone des argiles. | 84 |
| 2.1) principe de dosage | 84 |
| 2.2) mode opératoire | 84 |
| 2.3) résultats | 85 |
| I.3/ extraction du carbone organique en fonction de la température. | 86 |
| 3.1) appareillage | 87 |
| 3.2) choix des températures | 89 |
| a/ brûlage sous courant d'oxygène | 89 |
| b/ "cuisson" en atmosphère étouffée | 90 |
| c/ "cuisson" en atmosphère oxydant ou à échanges d'air réduits. | 90 |
| d/ cuisson des galettes d'argile liasique. | 91 |
| 3.3) résultats. | 91 |
| 3.4) discussion des résultats. | 93 |
| I.4/ analyse des matières carbonées de l'argile liasique. | 94 |
| 4.1) les substances organiques des sols. | 94 |
| 4.2) extraction chimique des composés organiques de l'argile liasique. | 96 |
| a/ mode opératoire. | 96 |
| 4.3) analyses physico-chimiques des fractions obtenues. | 96 |
| a/ analyse du carbone. | 98 |
| b/ analyse des composés organiques. | 101 |
| -1- Thermogravimétrie. | 101 |
| -2- Spectrométrie d'absorption U.V. | 108 |
| I.5/ Conclusions. | 112 |
| <u>2ème partie : analyse du carbone des vases expérimentaux. ..</u> | <u>114</u> |
| II.1/ déroulement des analyses. | 114 |
| 1.1) dosages des teneurs en carbone des vases cuits. | 114 |

| | |
|---|-----|
| a/ mode opératoire. | 115 |
| b/ appareillage. | 116 |
| c/ résultats. | 116 |
| d/ discussion des résultats. | 117 |
| 1.2) extraction du carbone en fonction de la température. | 121 |
| a/ mode opératoire. | 121 |
| b/ appareillage. | 122 |
| c/ résultats. | 122 |
| d/ discussion des résultats. | 122 |
| e/ analyse thermogravimétrique. | 130 |
| f/ conclusions. | 133 |
| 1.3) mesure de l'activité radiocarbone - influence de la température. | 134 |
| a/ mode opératoire. | 134 |
| b/ appareillage. | 134 |
| c/ choix des échantillons. | 137 |
| d/ choix des températures de brûlage. | 138 |
| e/ résultats. | 138 |
| f/ discussion des résultats. | 138 |
| 1.4) analyse spectrométrique. | 145 |
| II.2/ conclusions. | 145 |

3ème partie : analyse du carbone de tessons de poteries

| | |
|--|-----|
| <u>archéologiques.</u> | 147 |
| III.1/ description des échantillons. | 147 |
| 1.1) tessons de poteries. | 148 |
| a/ les échantillons du site de Jugy-en-Bizier (Bourgogne). | 148 |
| b/ les échantillons du site de Chassey (Bourgogne). | 148 |
| c/ les échantillons du site de Fort-Harrouard (Eure-et-Loire). | 148 |
| d/ les échantillons de Mauritanie. | 148 |
| e/ les échantillons de Hong-Kong. | 149 |
| 1.2) moule de métallurgiste. | 149 |
| 1.3) Remarque. | 149 |

| | |
|---|-----|
| -Pourquoi ces échantillons- | 150 |
| III.2/ déroulement des analyses. | 152 |
| 2.1) analyse particulière des matières organiques de l'échantillon de Fort-Harrouard. | 152 |
| a/ traitements chimiques. | 152 |
| b/ analyses physico-chimiques des différentes fractions. | 153 |
| 2.2) dosages des teneurs en carbone. | 160 |
| a/ mode opératoire. | 160 |
| b/ résultats. | 160 |
| c/ discussion des résultats. | 160 |
| 2.3) dosages radiocarbone des échantillons archéologiques. | 162 |
| a/ premières datations. | 162 |
| b/ influence de la température de brûlage. | 164 |
| b1- conduite des analyses. | 164 |
| b2- discussion des résultats. | 165 |
| b3- détermination d'une température optimale de brûlage. | 170 |
| c/ influence de l'extraction basique. | 172 |
| d/ exemple d'utilisation en routine de la datation radiocarbone. | 174 |
| III.3) conclusions. | 176 |
| <u>CONCLUSIONS.</u> | 181 |
| <u>ANNEXES.</u> | |
| a) Dosages de carbone par I.R. (Solaise). | 187 |
| b) Dosages de carbone par mesure de pression de CO ₂ au laboratoire de Lyon. | 190 |
| c) Préparation chimique des échantillons de type poterie avant leur datation par le radiocarbone. | 194 |
| d) la microsonde électronique. | 200 |
| <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> | 208 |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | 211 |

Introduction.

L'étude des céramiques par des méthodes physiques ou chimiques d'analyses a permis d'approcher une certaine connaissance de leur fabrication, tant au niveau des éléments utilisés et choisis par le potier préhistorique, que sur les techniques de modelage et les températures et atmosphères de cuisson.

L'étude morphologique des tessons ou des vases permet pour des époques relativement récentes (Gallo-Romain; Moyen-Age) de situer la poterie dans les temps archéologiques et d'avoir une idée, parfois très précise, de son âge (Il s'agit d'une datation basée sur un classement typologique, forme à forme, c'est à dire une méthode d'analyse extérieure donc limitée pour la connaissance des matériaux). Mais cette étude n'est malheureusement pas toujours suffisante ou même possible, par manque d'éléments caractéristiques dans la forme ou la décoration du vase, pour donner un âge aux poteries.

Les tessons sont présents dans de nombreux sites archéologiques, souvent associés à des ossements ou des charbons de bois qui sont de bons éléments pour une datation par le ^{14}C . Mais il arrive que le tesson soit le seul matériel carboné, ou même qu'il représente mieux l'activité humaine que d'autres matériaux tels que des petits charbons de bois trouvés éparpillés, indépendamment des zones de combustion.

Il existe pour les tessons une autre méthode de datation, la thermoluminescence. Dans le cas de poteries la mesure de la dose annuelle de radioactivité pose souvent de gros problèmes et finalement cette méthode, qui peut être précise pour certains types d'échantillons, reste souvent insuffisante pour les tessons de poterie (Giot et Langouet, 1984).

Pour ces diverses raisons nous avons entrepris une étude complète des possibilités d'application de la méthode de datation par le ^{14}C aux tessons de poteries ou, en général, aux céramiques carbonées.

L'étude a été menée en trois parties :

La 1ère partie, ou chapitre I, traite des conditions d'application de la méthode de datation par le ^{14}C aux poteries.

La 2ème partie, ou chapitre II, décrit les expérimentations de cuissons de poteries effectuées à l'Archéodrome.

La 3ème partie, ou chapitre III, traite de toutes les analyses effectuées sur le matériel expérimental puis sur des échantillons archéologiques. C'est dans cette partie que sont tirées les conclusions pratiques, proposées pour l'application effective de la méthode de datation aux tessons de poteries archéologiques.

Mais cette étude reste incomplète sur différents points :

- du point de vue théorique : certaines expériences n'ont pu être faites (céramiques confectionnées avec un dégraissant organique ancien).
- du point de vue expérimental : il n'a pas été possible d'effectuer un grand nombre d'analyses sur les tessons archéologiques provenant de tous les types de gisements.

Chapitre I :

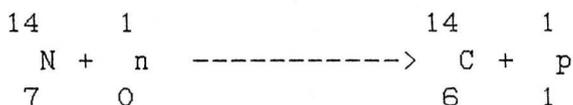
APPLICATION DE LA METHODE DE DATATION PAR LE CARBONE 14 AUX TESSONS DE POTERIES.

1ère partie : Le principe de la datation par le carbone 14 .

(LIBBY W.F., 1955)

I.1/ Le ¹⁴C dans la nature

Le carbone 14, qui est un des trois isotopes du carbone (¹²C, ¹³C, ¹⁴C), est produit continuellement dans la haute atmosphère par réaction de neutrons dus aux rayons cosmiques sur les noyaux d'azote 14 selon la réaction :



(Un neutron percute un atome d'azote 14 qui se transforme en un atome de carbone 14 avec émission d'un proton).

C'est ce qu'on appelle un isotope cosmogénique.

L'isotope ainsi formé est radioactif et se désintègre en émettant un rayonnement β^- (électron) avec une période de 5730 ans environ (période réelle). Comme la période est suffisamment longue, elle permet au ¹⁴C, en se mélangeant aux deux autres isotopes du carbone, après s'être rapidement oxydé en ¹⁴CO₂, de descendre dans les couches les plus basses de l'atmosphère. Il peut alors s'incorporer aux êtres vivants par photosynthèse, respiration et nutrition, et dans les océans sous forme de bicarbonates de calcium, dissous dans l'eau.

Il se produit un équilibre entre la production et la désintégration qui se traduit par un rapport ¹⁴C/¹²C constant, de l'ordre de 10⁻¹². La matière carbonée qui subit des échanges permanents avec le CO₂ de l'atmosphère présente un taux de radioactivité constant de 13,6 désintégrations par

minute et par gramme de carbone (exprimé en dpmg).

En fait le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ a légèrement varié dans le temps, à cause des variations de flux des rayons cosmiques, liées à l'activité solaire et aux valeurs du champ magnétique terrestre, qui influencent la formation des neutrons générateurs de ^{14}C . En pratique, en première approximation on ne tient pas compte de ces variations que de toutes manières on sait être faibles. On suppose ainsi que l'atmosphère du temps passé a toujours eu, ou du moins pendant les 50 derniers millénaires, une teneur constante en radiocarbone.

Lorsqu'il y a "mort" de l'échantillon, l'échange moléculaire n'existe plus et la quantité de ^{14}C décroît suivant la loi de désintégration :

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

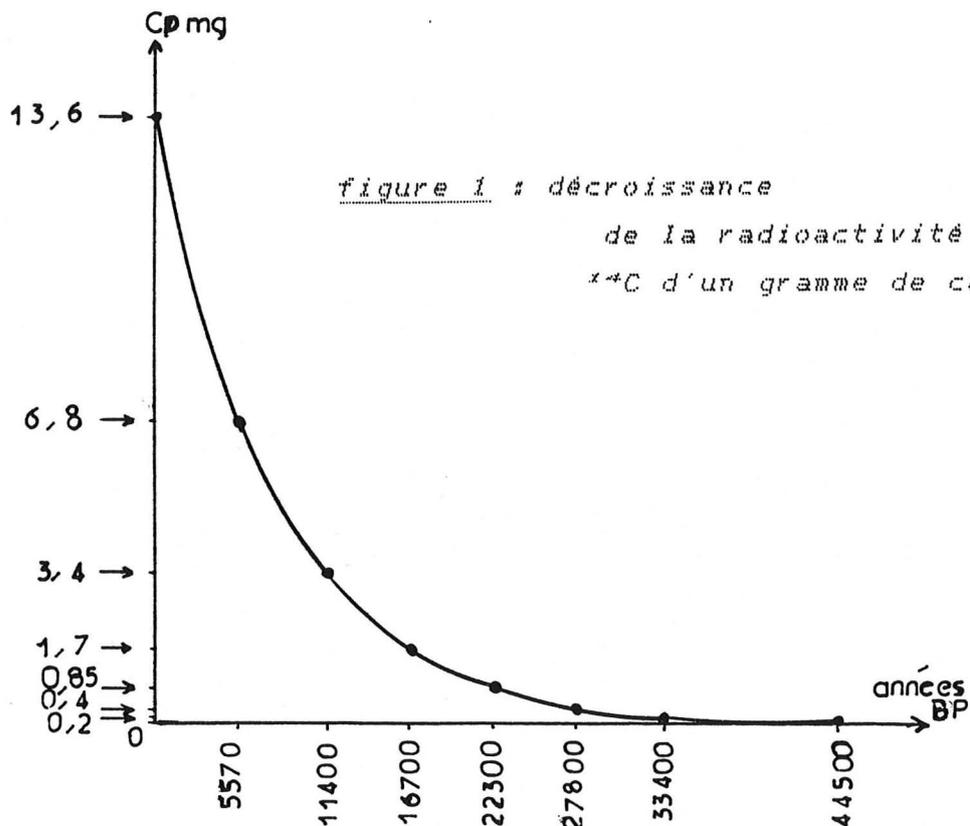
A_t = activité de la matière à l'instant t (moment de l'analyse)

A_0 = activité de la matière à l'origine (13,6 dpmg) - $t=0$ -

λ = constante de désintégration liée à la période du carbone 14

Environ 50000 ans après la fin des échanges entre l'échantillon et l'atmosphère ou le bicarbonate de l'eau de mer, le taux résiduel de ^{14}C n'est plus détectable.

On conçoit donc que la méthode de datation par le ^{14}C consiste, dans son principe, à mesurer la teneur résiduelle en ^{14}C d'un échantillon à dater et à la comparer à celle qu'il avait lorsqu'il était en formation. On doit donc, avant toute analyse, isoler le carbone présent originellement dans l'échantillon, en le séparant de tous les autres carbones, qui ont pu s'intégrer à l'échantillon sous des formes chimiques variées, après sa formation.



I.2/ Mesure de la teneur résiduelle en radiocarbone .

1) les compteurs proportionnels .

Il s'agit de compteurs de type Geiger-Müller. Les détecteurs sont remplis de gaz dont les ions sont soumis à un champ électrique. Le transport des charges électroniques (électrons émis par les désintégrations des atomes de carbone 14), puis leur amplification donne naissance à des impulsions de tension enregistrées par un compteur.

En général avec ce type de compteur, les comptages sont relativement précis. Mais dans la plage de temps concernant cette étude, le comptage par scintillation liquide est tout à fait compétitif.

2) Les compteurs à scintillation liquide .

Ce type de compteur est utilisé au laboratoire de radiocarbone de Lyon.

Le CO_2 obtenu lors du brûlage de l'échantillon est transformé en benzène. Pour cela il passe d'abord sur du lithium chauffé à 600°C et forme du carbure de lithium (Li_2C_2). Celui-ci est attaqué par l'eau et se transforme en acétylène (C_2H_2) qui est trimérisé en benzène (C_6H_6) (union de trois molécules pour en former une seule, plus grosse) sur un catalyseur (vanadium-chrome sur support d'alumine-silice). En chauffant celui-ci on récupère le benzène (formé à la surface du catalyseur) sous forme liquide.

3 ml de benzène (correspondant à environ 2,5g de carbone pur) sont placés dans des bouteilles en verre dont la radioactivité est faible et parfaitement connue. 1 ml de mélange scintillant dilué dans du toluène est ajouté dans la bouteille. Les molécules scintillantes ont la propriété d'émettre des photons lorsqu'elles sont frappées par les radiations ionisantes. L'intensité de la scintillation est proportionnelle à l'énergie de la particule incidente. Les photons sont détectés dans un tube photomultiplicateur et transformés en signaux électriques amplifiés par des dynodes (électrodes où se produit un doublement du nombre d'électrons, dirigés à leur tour vers une seconde dynode, etc..., ce qui produit une avalanche d'électrons). Les rayonnements parasites sont éliminés au maximum par des blindages et procédés électroniques (figure 2).

Le temps de comptage est en moyenne de 48 heures et donne l'activité A_t de l'échantillon. La mesure se fait en comparant l'activité de l'échantillon à celle de l'étalon représentant la teneur actuelle de carbone 14 ($\hat{a}g\text{e } 0 \text{ BP}$).

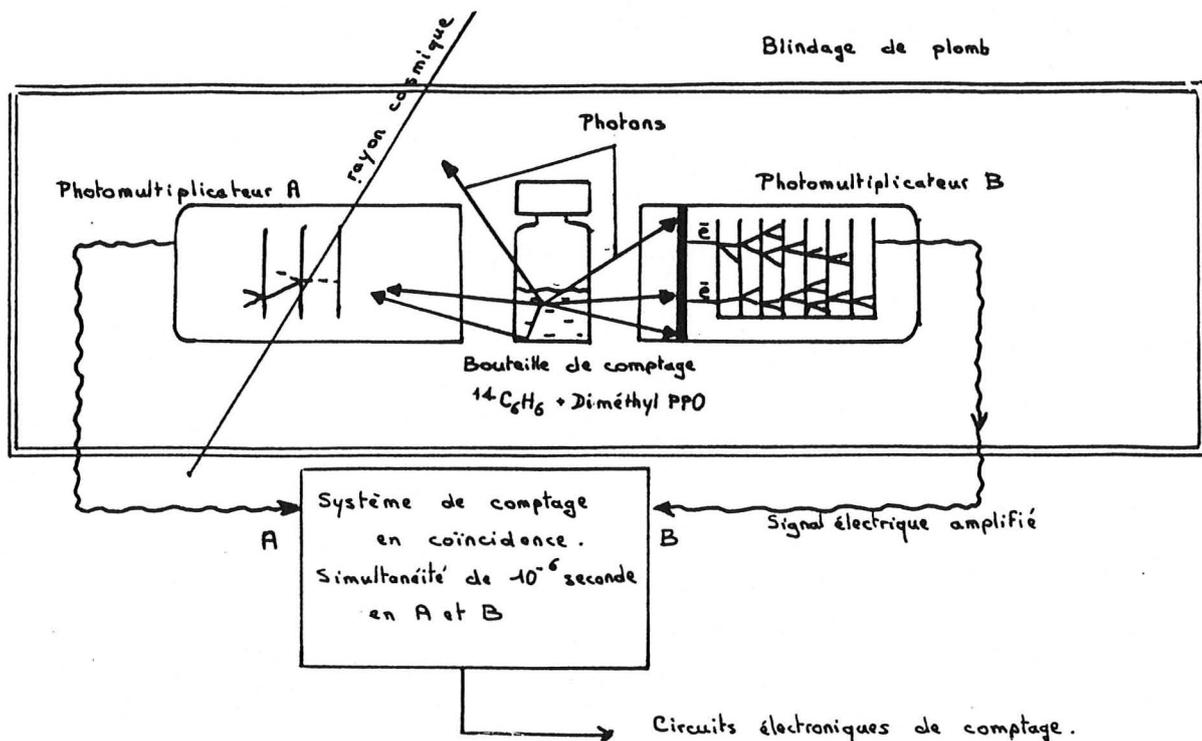


Figure 2 Représentation schématique du système de comptage par scintillation liquide.

3) Les compteurs par accélération , ou accélérateurs.

Ces types de compteurs sont très récents . Le principe consiste à compter les ions de carbone un par un, dans un spectromètre de masse, et non de mesurer les radiations émises. Les ions sont accélérés (environ 1Mev/nucléon ; Mev (énergie) = 10^6 électron-volt ; Nucléon = proton ou neutron), et peuvent être identifiés de façon unique, détectés et comptés par la mesure de leur perte d'énergie (ΔE) et de leur énergie totale (E). En ce qui concerne le carbone 14, cette méthode permet de faire la séparation de ^{14}N et ^{14}C par ionisation du carbon l'état C^- (N^- n'existe pas). Cette séparation reste impossible spectrométrie de masse classique. La mesure se fait donc après accélération, en déterminant les rapports $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ des échantillons et de l'étalon.

Par rapport aux compteurs classiques, un facteur d'au moins mille est obtenu sur la quantité de carbone utilisé puisqu'il suffit de 1 à 2 mg de carbone, et le temps de mesure d'un échantillon est réduit à quelques heures.

La précision des mesures est actuellement en amélioration et souvent similaire aux performances des techniques de comptage classiques (environ 1%). Mais une précision de l'ordre de 0,5% devrait être obtenue dans un proche avenir (Yiou F., 1985).

1.3/ Calcul de l'âge.

Tous les laboratoires de ^{14}C ont adopté les mêmes conventions :

- période = 5570 ans
- A_0 = activité de référence mesurée à l'aide de l'acide oxalique NBS (National Bureau of Standard) dont 95% de l'activité représente celle de l'atmosphère en 1850 après J.C., c'est à dire avant l'ère industrielle pendant laquelle l'atmosphère est enrichie en CO_2 "mort" (charbon et pétrole).
- toutes les dates sont données à partir de l'année de référence (1950 après J.C.) et notées BP (before present).
- l'erreur donnée sur chaque datation représente une déviation standard (σ) - (figure 3) -

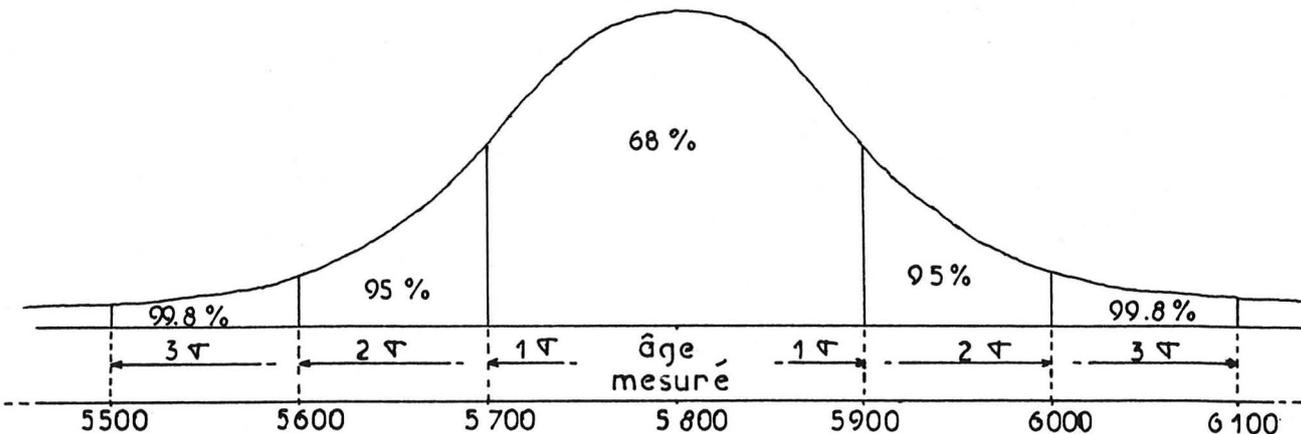


Figure 3 . Intervalles probables de situation de l'âge réel à partir de l'âge mesuré.

Exemple pour un âge mesuré de 5800 ± 100 BP, on a 68% de probabilité d'avoir un âge réel compris entre 5700 et 5900BP, 95% entre 5600 et 6000BP, 99,8% entre 5500 et 6100BP.

I.4/ Calibration dendrochronologique .

Pour le bois il existe une autre méthode de datation que l'on appelle "dendrochronologie". Elle consiste en l'établissement de séquences chronologiques à partir de la mesure et du comptage des cernes d'un bois. En effet, les conditions climatiques sont largement responsables des variations annuelles de la croissance du bois d'un arbre. On peut déterminer celles-ci à partir des différentes épaisseurs des cernes. Les valeurs correspondant à un arbre forment une courbe qui donne une image des variations des principaux facteurs climatiques au cours de sa période de vie. Une série de mesures sur les arbres d'une même région permet de constituer une séquence dendrochronologique. Les séquences résultant de mesures sont calées sur l'échelle du temps absolu, soit de proche en proche en partant de vieux arbres vivants puis d'arbres morts, soit par des recoupements avec d'autres données chronologiques éventuellement historiques (Ruoff, 1985 ; Giot, 1984).

Lorsque l'on a daté les cernes de bois très anciens, on a constaté un écart croissant à partir de l'année 2000 BP entre les dates ^{14}C et les dates en années réelles ou "solaires". Ces dernières se sont trouvées de plus en plus anciennes par rapport aux dates mesurées par le ^{14}C . Cet écart est variable suivant les diverses époques et il semble atteindre un maximum correspondant au début du néolithique en Europe (7400 BP). Il est maintenant assez bien connu pour qu'une table de correction ait pu être récemment publiée. Les dates sont donc exprimées en années BP (calendrier ^{14}C) si elles ne sont pas corrigées, en années "cal BP" (calendar ou calibrated) -anglais- ou en années "avant J.C." ou "après J.C.", "avant notre ère" ou "de notre ère" (calendrier normal) -français-, si elles sont corrigées. Le passage de l'une à l'autre par la correction dendrochronologique se fait avec augmentation de l'incertitude inhérente à chaque date (figure 4).

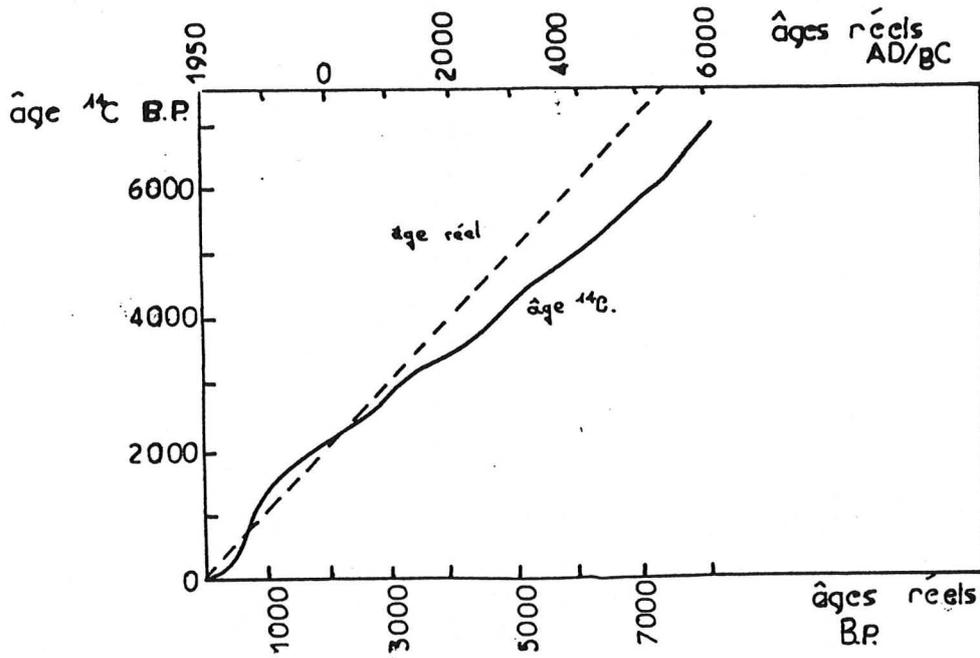


Figure 4 . Ecart entre les âges réels et les âges obtenus par le ¹⁴C pour les huit derniers millénaires.

I.5/ Limites de la méthode .

On peut théoriquement mesurer les activités d'échantillons datant des 50 ou 60 derniers millénaires. En pratique les erreurs dues à de très petites instabilités des appareils et à l'imperfection des préparations chimiques limitent la méthode à l'estimation d'âges plus jeunes que 40000 ans (figure 5).

I.6/ Conditions pour qu'une datation soit réalisable .

- Nature du carbone :

La première condition pour la datation d'un échantillon est que celui-ci contienne une quantité suffisante de carbone. Mais il faut surtout que ce carbone corresponde bien à l'événement que l'on veut dater, c'est à dire que l'on ait



erreur
absolue

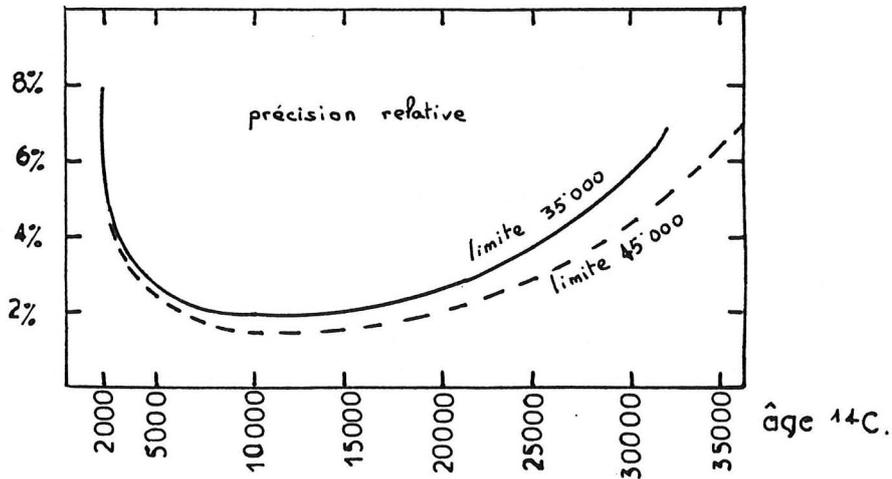
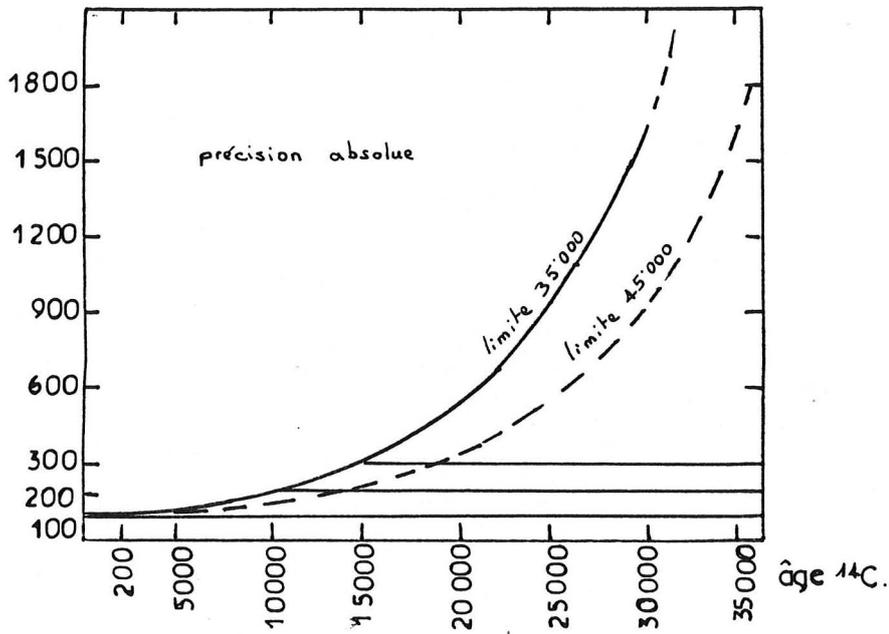


Figure 5 . Précisions absolues et relatives des âges radiocarbones.

100% de carbone originel. Il faut pour cela éliminer avant la mesure de la radioactivité tous les carbones d'origine secondaire plus anciens ou plus récents que le carbone originel.

Donc quelque soit l'échantillon, il subit un prétraitement chimique destiné à éliminer les impuretés carbonées étrangères qui auraient pu se fixer au carbone initial depuis l'enfouissement de l'échantillon.

Plus l'échantillon est vieux, plus il est sensible à une contamination par du carbone récent (figure 6)

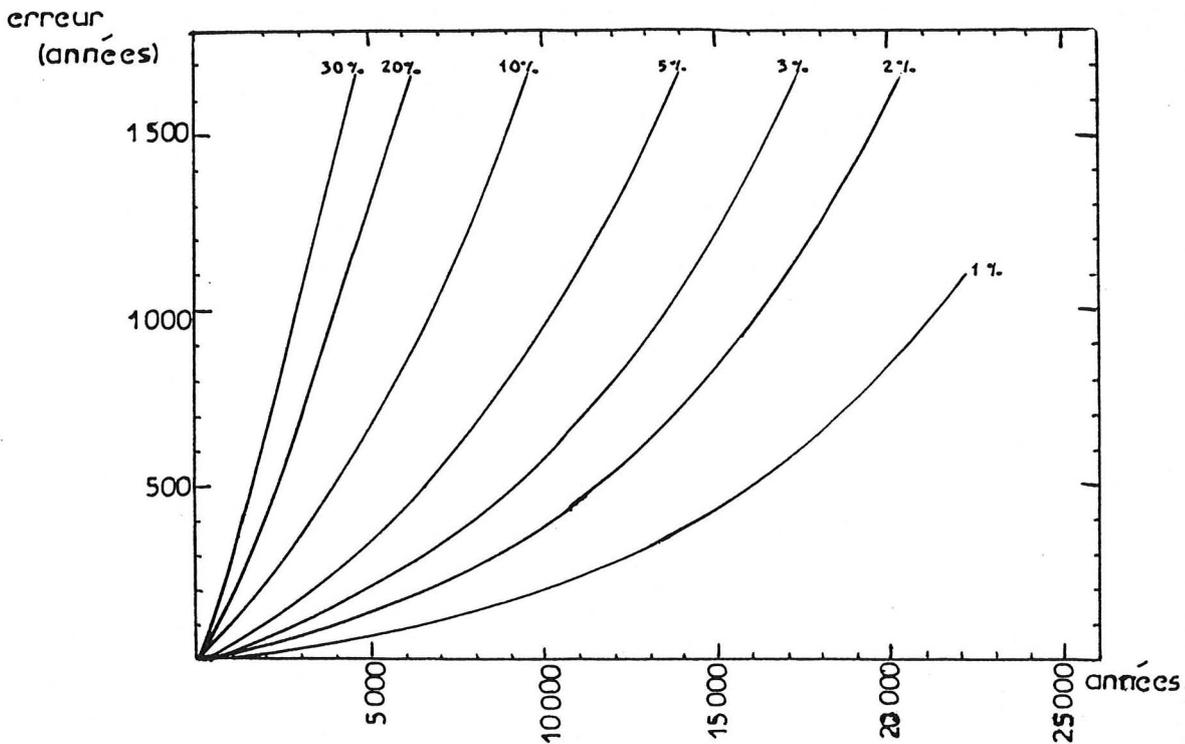


Figure 6 . Erreur obtenue sur une datation ^{14}C si une certaine fraction d'un échantillon, indiquée sur chaque courbe, est contaminée par du matériel ayant une activité plus forte, exprimée en différence d'âge entre l'échantillon et le contaminant. (d'après Olsson, 1974).

Il arrive que le contaminant soit plus ancien que l'échantillon, mais l'erreur ainsi induite est moins importante que dans le cas d'un contaminant plus récent (figure 7).

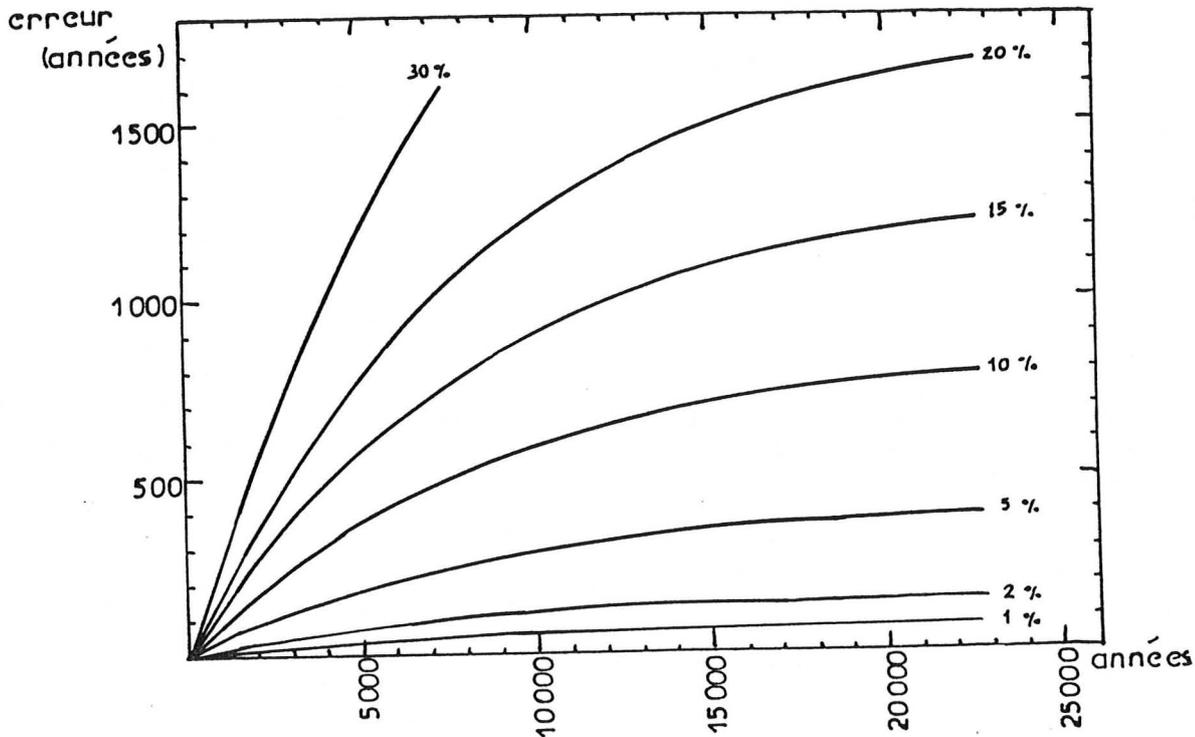


Figure 7 . Erreur obtenue sur une datation ¹⁴C si une certaine fraction d'un échantillon est contaminée par du matériel ayant une activité plus faible, exprimée en différence d'âge entre l'échantillon et le contaminant. (D'après Olsson, 1974).

De ce fait tous les matériaux carbonés ne sont pas de bons éléments de datation.

- Quels sont les bons éléments pour une datation ¹⁴C ?

Les matériaux d'origine biologique, végétale ou animale, tels que les bois, os ou charbons de bois ne posent pas de problèmes quand à leur teneur originelle en carbone.

Les sédiments carbonatés sont beaucoup moins fiables car leurs compositions isotopiques sont très variables du fait

de leur formation (réactions chimiques et équilibres géochimiques influencés par de nombreux facteurs), exception faite des tufs calcaires.

Pour certains matériaux la teneur originelle en carbone est mal déterminée (tessons de poteries, mortiers) et leur datation semble difficile.

- Traitement des échantillons .

Durant son enfouissement l'échantillon a pu être "enrichi" en carbone d'origine secondaire, soit par des matières humiques, soit par des carbonates, suivant l'activité biochimique du milieu.

Les carbonates sont éliminés par une attaque complète à l'acide chlorhydrique HCl 3% (3% en poids d'HCl par litre de solution aqueuse). L'élimination des matières humiques secondaires pose plus de problèmes car leur constitution chimique est variée et donc leur résistance aux solvants également. Elles sont en partie éliminées par une extraction basique à pH11 (pyrophosphate de sodium par exemple).

- Conclusion

Les ossements et les charbons de bois de grande taille seront préférés pour une datation. Les bois et les coquilles sont des éléments dont la datation peut être fiable mais avec certaines réserves.

Les tessons font partie des éléments dont l'origine du carbone est mal comprise. C'est ce point que nous nous efforcerons d'élucider au cours de ce travail, afin de savoir si l'on peut classer les tessons de poteries parmi les échantillons fiables.

2ème partie : l'origine du carbone dans les poteries et le problème de leur datation par le carbone 14

Le carbone que l'on retrouve dans un tesson de poterie archéologique peut avoir plusieurs origines. Il peut provenir des éléments composant la pâte céramique, c'est à dire l'argile ou le dégraissant.

Il peut également lui être incorporé lors de la cuisson, par enfumage, et proviendrait alors du combustible.

Il peut encore être intégré à la poterie après sa fabrication, au cours de son utilisation, soit par les aliments qu'elle a pu contenir, soit par le feu qui a pu servir à cuire ces aliments. Le carbone proviendrait alors de l'utilisation de la poterie.

Enfin, le carbone peut être apporté à la céramique lors de son séjour dans le niveau archéologique. Ce carbone serait alors du à une contamination par le sol.

II.1/ Définition d'une pâte céramique . (Dufournier, 1976)

Une pâte céramique est essentiellement constituée d'un mélange de :

- minéraux argileux (silicates hydratés, le plus souvent silicates d'alumine) dont l'une des propriétés physiques essentielles est d'acquérir une grande plasticité en présence d'eau.

- minéraux non argileux (sable siliceux parfois calcaire et métaux lourds ou minéraux non métalliques). Très souvent la matrice argileuse contient une certaine proportion de matière organique. Les propriétés dégraissantes de ces minéraux non argileux et/ou de la matière organique en font des éléments indispensables à la confection des poteries (voir II.2.2.p.27).

Les exigences du potier (esthétique, qualités fonctionnelles du vase) l'ont parfois amené à modifier le faciès d'une

argile brute soit en ajoutant un dégraissant soit en la tamisant, soit en la lavant, soit en la décantant, soit en mélangeant des argiles de natures différentes ...

L'observation des deux types de matériaux de base (argile et dégraissant) offre des données d'un grand intérêt archéologique (Arnal, 1987).

Une pâte céramique présente donc toutes les caractéristiques d'un mélange et le carbone présent dans le tessou sera lui aussi un mélange de diverses origines.

II.2/ Les différentes sources de carbone .

II.2.1) L'argile .

Les argiles utilisées par le potier ont été soigneusement choisies en fonction de leurs propriétés physiques. Ces argiles peuvent être soit des argiles ou des limons argileux récents, de surface, affleurant à proximité du lieu de fabrication des poteries, soit des argiles anciennes qui sont des couches géologiques mises à l'affleurement par des carrières ou encore des argiles de décalcification déposées en grottes.

Toutes les argiles contiennent de la matière organique finement dispersée qui intervient sur les propriétés physiques telles que la couleur mais également la plasticité et la cohésion.

1a/ les argiles de surface (assimilées à des sols).

Dans les argiles de surface, d'origine récente, les éléments organiques proviennent de la décomposition des matières végétales, les tissus ligneux principalement, qui se transforment au cours du temps. Il s'agit d'un processus de carbonisation et minéralisation.

Les molécules complexes de la matière organique subissent une décomposition microbienne puis une partie subit le

processus de minéralisation primaire. Une autre partie sert de matériau à l'édification de molécules nouvelles de plus en plus complexes, de nature colloïdale et de couleur foncée (humus). Des liens plus ou moins étroits se créent entre les composés humiques et les composés minéraux (argiles et oxydes) puis ils se minéralisent à leur tour mais plus lentement que la matière organique fraîche (minéralisation secondaire) - figure 8 -

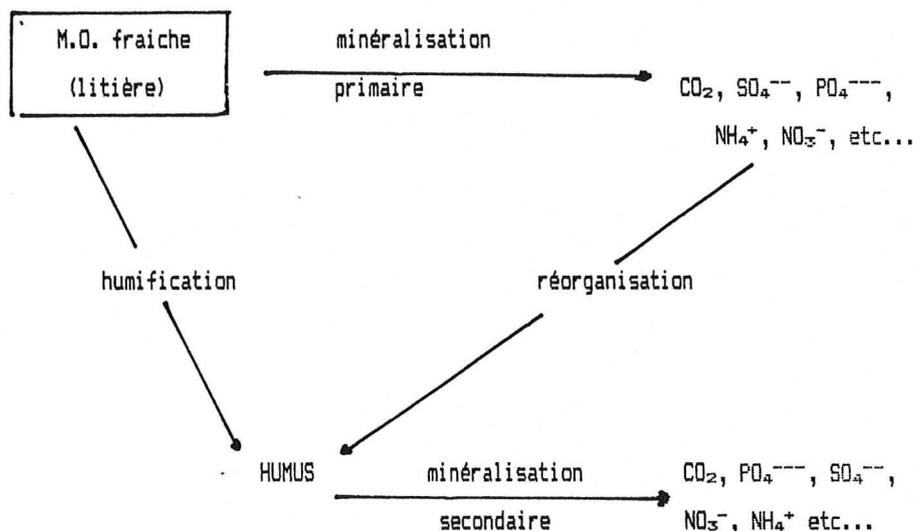


Figure 8 . Décomposition de la matière organique (m.o.) fraîche. (D'après Duchaufour, 1984).

Donc l'utilisation de l'argile de surface par le potier préhistorique apportera diverses matières carbonées d'âges différents. Celles peu évoluées provenant de la décomposition de la litière récente n'auront pas d'influence sur la teneur en radiocarbone, par contre celles correspondant au résidu de l'évolution prolongée, dans le sol, de matières organiques anciennes, pourront vieillir considérablement l'activité en diminuant la teneur originelle en radiocarbone. La part de l'une et de l'autre de ces origines de carbone est évidemment indéterminable, et dépend des conditions locales du lieu d'extraction, à l'époque du prélèvement, de sa profondeur dans le sol, ainsi que de l'activité passée de celui-ci.

1b/ les argiles sédimentaires .

Ces argiles peuvent être très riches en carbone, de 1% pour des argiles glaciaires ou alluviales à 10% pour des argiles d'origine marine. Si ces argiles ont été transportées et redéposées, la source et l'âge des constituants organiques deviennent très complexes. Il faudrait connaître exactement le lieu de prélèvement, pouvoir échantillonner l'argile utilisée pour la fabrication des céramiques et tenter de faire intervenir un facteur de correction. Mais ceci n'est pas souvent possible.

II.2.2) Le dégraissant .

Les argiles utilisées par les potiers sont dites plus ou moins grasses. En fait cela caractérise leur plasticité. Celle-ci peut être réduite par un dégraissant qui peut être naturel, c'est à dire déjà présent dans l'argile (minéraux non argileux par exemple), ou ajouté par le potier.

La reconnaissance de l'une ou de l'autre de ces deux origines est parfois possible, en tenant compte de deux observations (Picon, 1973) :

- en général la proportion de dégraissant d'origine naturelle est relativement faible (quelques pourcents). Elle est souvent beaucoup plus importante lorsqu'il s'agit d'un dégraissant ajouté artificiellement (20%, parfois 40%).
- La taille des grains d'un dégraissant naturel ne dépasse pas quelques millimètres et est assez homogène, tandis que celle d'un dégraissant ajouté est très hétérogène.

2a/ les dégraissants organiques .

Les éléments organiques, qui peuvent être présents naturellement dans l'argile, augmentent sa plasticité. Ils représentent différents stades de décomposition de la matière organique et leur influence sur la teneur en radiocarbone est variable. Mais bien souvent il s'agit de composés anciens qui sont donc de mauvais éléments pour la datation. Ils devront être

éliminés avant la datation de l'échantillon (annexe c).

Les dégraissants organiques ajoutés par le potier peuvent être de différentes natures : excréments, herbe, paille, cendres. Ceux-ci sont généralement d'âge contemporain à la fabrication de la céramique, et sont donc de bons éléments pour la datation.

2b/ les dégraissants minéraux .

- Le quartz (SiO_2). Il présente deux types de réactions lors de la cuisson, il peut en se combinant à la pâte argileuse former des silicates, ou simplement se transformer en silice libre.

- La calcite (CaCO_3). On la trouve généralement en proportion de 20%. Lors de la cuisson elle se transforme en chaux (CaO). Dans les céramiques la dislocation est rarement complète car dans le four de potier les températures sont trop basses ou maintenues élevées trop peu de temps. En fait on retrouvera le carbonate dans les tessons car la chaux vive formée pendant la cuisson se réhydratera et se recarbonatera par fixation du CO_2 de l'air si elle n'a pu se combiner avec les autres constituants de la pâte, ou si le calcium ne s'est pas combiné aux silicates.

Les coquilles pilées sont un autre type de dégraissant carbonaté que l'on peut retrouver dans les tessons archéologiques.

Tous les dégraissants carbonatés ne se présentent pas actuellement dans le même état que lors de la fabrication de la poterie, car comme nous l'avons vu précédemment il peut y avoir fixation du CO_2 atmosphérique. En effet, brûlés à des températures de 650°C à 800°C (De Atley, 1980) ils se décomposent et forment de la chaux. A travers le temps les très fines particules de chaux se recomposent avec le CO_2 de l'environnement. Il y a donc introduction de carbone d'origines variées, atmosphérique ou géologique, et le matériel contient

alors, dans des proportions inconnues :

- du carbone originel du coquillage ou de la calcite,
- du carbone de l'atmosphère préhistorique,
- du carbone de l'environnement de dépôt.

Les carbonates doivent donc tous être éliminés lors de la préparation chimique de l'échantillon pour sa datation, par une attaque acide prolongée (voir annexe c).

- Les oxydes de fer. Ils sont associés aux minéraux argileux sous forme d'impuretés.

II.2.3) La cuisson primaire .

Dès le néolithique on observe des variations de coloration des céramiques, allant du rouge brique au noir intense, et qui peuvent être attribuées à différents modes de cuisson primaire. Le mode de cuisson d'une céramique peut être défini en quatre points (Alcama, 1983 ; Arnal, 1987).

- La structure de cuisson, qui peut être un four ou simplement une aire de cuisson.
- Le combustible utilisé.
- La température de cuisson.
- L'atmosphère de cuisson.

Le résultat de la cuisson ne dépend pas uniquement de la température maximale atteinte mais également de la vitesse de montée en température et du temps pendant lequel la température maximale est maintenue, juste avant le refroidissement. Des températures de cuisson dépendent l'homogénéité et la dureté des céramiques (Andrieux, 1987).

On peut distinguer 2 périodes dans une cuisson :

- la cuisson au sens strict (s.s.) qui est la période pendant laquelle il y a élévation et maintien de la température,
- la post-cuisson qui est la période de refroidissement du foyer.

3a/ Cuisson en atmosphère étouffée .

la cuisson s.s. Le combustible porté à haute température subit une carbonisation très rapide du bois et dégage dans l'atmosphère du four une masse importante de produits gazeux combustibles. S'il n'y a pas suffisamment d'air pour les brûler, ils se décomposent en produisant des fumées brunes et blanches, denses et suffocantes, très chargées en eau. L'atmosphère contient alors du carbone en suspension. Cette atmosphère peut être entretenue artificiellement. On peut l'obtenir dans des fours du type de ceux de l'antiquité mais également sur une aire de cuisson aménagée en conséquence. Il suffit d'un simple trou dans le sol, rempli de bois et de vases, suffisamment chargé en combustible pour entretenir une fumée très chargée en produits pyrolytiques. Tant que le four ou le foyer renferme du matériel non carbonisé qui est toujours capable d'émettre des composants volatiles (Montagu, 1979 ; Letsch et Noll, 1983) l'atmosphère confinée se maintient.

la post-cuisson . Dans un four il suffit de boucher toutes les ouvertures juste après la dernière charge. Sur une aire il faut recouvrir entièrement de terre au même moment et laisser refroidir, ce qui interdit toute décarburation par oxydation lors du refroidissement.

Les céramiques obtenues sont alors totalement noires et le carbone fixé dans le corps de la poterie lui confère une excellente étanchéité.

3b/ Cuisson oxydante .

la cuisson s.s. dans un four il suffit que l'atmosphère de la chambre soit proche de l'atmosphère extérieure. Sur une aire il suffit de laisser brûler le combustible sans recharger de telle sorte qu'il se produit une aération. La charge brûle, le dégagement de produits gazeux est progressivement ralenti, la fumée pyrolytique fait place à une fumée blanche essentiellement et l'atmosphère devient progressivement oxydante. Le carbone se dégage sous forme de CO_2 .

la Post-cuisson . Elle se produit spontanément lors du refroidissement.

Les céramiques sont de couleur rouge ou jaune suivant la nature de l'argile utilisée.

3c/ Remarque .

Le carbone provenant des produits gazeux combustibles est quasi-contemporain de la fabrication de la céramique. On le retrouve principalement dans les céramiques cuites en atmosphère plus ou moins "étouffée", qui en sont imprégnées.

C'est à ces céramiques noires, riches en carbone, que nous nous sommes particulièrement intéressés. (Il faut noter que le carbone n'est pas le seul élément de coloration d'une céramique cuite en atmosphère réductrice. Interviennent notamment le fer (Fe^{3+}) et le titane (Ti^{4+}) (Manning, 1975 ; Courtois, 1976 (4)).

II.2.4) Utilisation de la poterie .

La céramique a pu contenir des éléments variés notamment de la nourriture, ou servir à les cuire. On peut observer par cette utilisation une contamination par le carbone des matières contenues, ou par la suie du feu. Il s'agit de faibles quantités d'un carbone contemporain de la fabrication et qui constitue donc une bonne base pour la datation.

On peut se trouver parfois devant des conditions très exceptionnelles (De Atley, 1980) :

- Si le vase a subi un traitement après cuisson pour le rendre plus imperméable, il faut se méfier car il peut s'agir pour certaines régions de revêtements d'asphalte. Il faut alors exclure ces échantillons.

- si le combustible servant à cuire les matériaux dans la céramique est de la houille, ce qui peut arriver dans certaines régions, la suie n'est plus un bon élément pour la datation (matériel carboné très ancien).

II.2.5) Contamination par le sol

Les céramiques enfouies dans les couches archéologiques subissent l'histoire géochimique du milieu. Elles sont exposées à la contamination par les produits carbonés issus du sol susjacent, notamment les radicelles et les humus.

Les céramiques cuites à faibles températures sont très sensibles à l'altération mécanique, atmosphérique, ou pédologique, mais on peut supposer que les céramiques les plus étanches seront les moins altérées par les processus pédologiques.

Cette source de contamination est variable selon les environnements (climat, profondeur d'enfouissement ...). Certaines dates ne sont pas très affectées (Ralph, 1959 ; Stuckenrath, 1963), d'autres, obtenues sur des tessons soumis à un climat tropical, sont contaminées par des matières organiques récentes. Dans les zones volcaniques, les tessons sont exceptionnellement sujets à une contamination par du carbone mort (De Atley, 1980 ; Dufournier, 1976).

Dans les sols où s'exerce une activité biologique, il n'y a pas accumulation des matières organiques, mais renouvellement. Certains composés très labiles (peu stables) ont des temps de vie très courts alors que d'autres, biorécalcitrants, semblent plus vieux (Gilet N., 1978 ; Gilet-Blein et al., 1980). Le tableau I résume certains travaux de J. Balesdent (1982) concernant des résultats de datation de fractions extraites d'un horizon B (50 cm) d'un Andosol (type de sol noir des régions humides, fertile, riche en matière organique). On note qu'il peut y avoir 1000 ans d'écart sur l'âge apparent des différentes fractions. On comprendra aisément en voyant ces résultats l'intérêt que présente l'extraction des matières organiques pour l'amélioration des datations des céramiques.

| | carbone organique/ carbone total (%) | âge apparent |
|--|---|--------------|
| extrait alcalin pH10 (acides fulviques) | 24,4 | 2110 ± 80 |
| extrait alcalin pH12 (dissolution partielle des acides humiques) | 50,8 | 2980 ± 80 |
| HF-HCl suivi de NaOH 0,1N (disso- lution des argiles - acides humiques) | 9,0 | 3400 ± 100 |
| résidu (humine) | 16,0 | 2900 ± 80 |

Tableau 1 . *Age apparent des différentes fractions organiques d'un sol. (Balesdent, 1982)*

II.2.6) en résumé .

Parmi les carbones d'origines variées contenus dans les tessons de poteries, certains sont éliminés lors des traitements de laboratoire :

- les carbonates (récents, anciens ou contemporains), par une attaque acide (HCl).
- une partie des humus (récents), par une attaque basique (NaOH; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$).

Il reste donc dans la céramique traitée, en proportions inconnues :

- le carbone provenant de l'argile (généralement très ancien).
- le carbone provenant du dégraissant végétal (contemporain de la fabrication).
- le carbone provenant du combustible, par enfumage lors de la cuisson primaire (contemporain).
- le reste du carbone provenant du sol et qui n'a pu être éliminé par les attaques chimiques successives (généralement récent).

3ème partie : synthèse bibliographique des datations radiocarbone effectuées sur des céramiques.

Bien que différents auteurs aient effectué des datations ^{14}C sur des tessons de poteries (tableau II), aucune étude systématique n'a encore été réalisée.

C'est en 1963 que STUCKENRATH fit les premiers essais. Il comparait les datations obtenues sur des tessons à celles obtenues sur d'autres matériaux. Les premiers résultats étaient encourageants puisque sur les 10 mesures au moins 8 correspondaient assez bien à l'âge attendu, celui-ci n'étant d'ailleurs pas toujours très précis. Toutefois ces résultats ne concernaient que des échantillons isolés répartis en de nombreux sites, ce qui avait l'inconvénient d'empêcher toute comparaison valable.

Entre 1964 et 1970 KOHL et QUITTA (1964, 1970), ENGSTRAND (1965) et TAUBER (1970) ont à leur tour daté des tessons de poteries. Il s'agissait également d'échantillons isolés, et pour certains d'entre eux aucun âge de référence ne leur était associé, ce qui rend ces résultats très difficilement exploitables.

En 1980 DE ATLEY publia un travail qui reposait sur deux séries d'échantillons. Les contextes géologiques et archéologiques (nature des argiles, environnement ...) étaient très particuliers, notamment pour le site de PALAU (Philippines) où une partie des échantillons provenait d'une zone volcanique en activité, mais ce travail apporte des données très intéressantes en ce qui concerne différentes causes de pollutions.

En 1983 et 1985 EVIN publia un récapitulatif de quelques résultats obtenus aux laboratoires de Lyon et Gif-sur-Yvette, sur des échantillons provenant de sites de l'Afrique de l'Ouest. Ces résultats, qui permettent la comparaison des dates sur

tessons de poteries avec celles obtenues sur des charbons de bois ou des coquilles, sont assez bons dans l'ensemble, puisque sur les 13 datations de tessons, seuls les 4 provenant de la série de 1993 donnent des âges légèrement plus vieux et, en tout cas, ne sont pas erratiques.

Aucun de ces textes ne fait part d'une méthodologie particulière pour la datation des tessons. Ces échantillons ont subi des traitements de laboratoire identiques à ceux effectués sur des charbons de bois ou des terres charbonneuses, malgré la grande différence de nature de ces matériaux.

Dans l'ensemble, les âges obtenus sur les tessons sont un peu trop anciens par rapport à ceux attendus, il est rare qu'ils soient trop récents. Les âges apparents des tessons restent cependant souvent très proches de ceux correspondant au contexte archéologique. Mais il y a hélas des exceptions, et cela nous a incités à mener une étude plus approfondie sur les phénomènes de carbonisation, et de décarbonisation, des céramiques.

Essais préliminaires.

Avant toute étude systématique, nous avons effectué des datations sur des tessons provenant de 3 sites archéologiques :

- Oued Chebbi et Kneivissa V (Mauritanie), échantillons fournis par S.AMBLARD (Centre d'Archéologie Africaine, Paris).
- Chassey (Bourgogne), échantillons fournis par J.P. THEVENOT (Direction Régionale des Antiquités Préhistoriques de Bourgogne).
- Jugy en Bizier (Bourgogne), échantillons fournis par M.JEANNET (Archéologue à Charnay-lès-macon).

Les résultats (tableau III) sont très bons, seul l'échantillon de la couche n°9 du site de Chassey donne un âge beaucoup trop récent.

| référence ou n° de comptage | âge en années BP | | auteurs et locali- sation | référence ou n° de comptage | âge en années BP | | auteurs et locali- sation. |
|-----------------------------------|------------------|--|--|-------------------------------------|---------------------|--|--|
| | poterie | autre matériel ou estimation archéol. | | | poterie | autre matériel ou estimation archéol. | |
| p.261 | 1263±54 | 619±103 | STUCKENRATH (1963) pennsylvania | UCLA1855H | 3320±120 | 1480±80 | DE ATLEY (1980) Palau (Philippines) |
| p.262 | 1032±54 | 1189±93 | | UCLA1855I | 6530±80 | < 1480±80 | |
| p.373 | 800±47 | peu av.AD1200 | | UCLA1855J | 4970±80 | peut-être bon? | |
| p.370 | 1187±48 | AD100-300 | | UCLA1855K | 3780±80 | attendu + jeune | |
| p.372 | 1864±58 | après AD1000 | | UCLA1855Q | 4475±80 | 1055±80 | |
| p.406 | 1525±58 | AD100-300 | | UCLA1855S | 3800±80 | 1480±80 | |
| p.269 | 771±81 | peu av.AD1200 | | UCLA1855X | 7610±80 | 6500 ans trop vieux | |
| p.347 | 782±53 | peu av.AD1200 | UCLA1855BB | 3760±80 | 1800±80 | | |
| BIn.56 | 6120±100 | - | KOHLE et QUITTA (1964) Berlin | UCLA1855FF | 8150±80 | 5000 ans trop vieux | |
| BIn.51 | 6310±200 | 6480±210 | | UCLA1906 | 1890±400 | | |
| BIn.85 | 5345±100 | - | | UCLA1931A | 5600±80 | AD 1100-1300 | |
| BIn.58 | 5990±160 | - | | UCLA1931B | 455±90 | AD 1400 | |
| BIn.83 | 6215±100 | - | | UCLA1931F | 690±110 | AD 1440 | |
| BIn.85 | 5940±100 | - | | UCLA1931G | 575±60 | AD 1225-1280 | |
| BIn.74 | 5225±100 | - | | UCLA1948B | 245±80 | 490±60 310±60 | |
| BIn.57 | 6430±100 | - | | UCLA1948D | sup.100% moderne | AD 1300-1400 | |
| BIn.75 | 7030±100 | - | | UCLA1948F | sup.100% moderne | 910±80 | |
| BIn.115 | 6450±100 | - | | Ly.552 | 6330±160 | Ly653,6020±150 | |
| BIn.86 | 6370±100 | - | | Ly.459 | 3930±120 | Ly460,3530±130 | |
| BIn.119 | 6440±100 | - | | Gif.1884 | 2460±100 | Gif1761,2670±100 | |
| BIn.123 | 6280±100 | - | | Gif.1970 | 3650±140 | Gif1488,3450±110 | |
| BIn.87 | 6180±100 | - | | Ly.2159 | 1910±210 | - | |
| St.1140 | 2110±105 | St1141 2030±110 | | ENGSTRAND (1965) Stokholm | Ly.1343 | 1160±220 | - |
| St.1142 | 2060±120 | St1143 1895±105 | Ly2503 | | moderne | Ly2504,950±190 | |
| St.1350 | 1995±100 | - | Ly2505 | | 810±170 | Ly2506,710±85 | |
| St.1351 | 2100±90 | - | Ly2507 | | 750±130 | Ly2508,780±90 | |
| St.1352 | 2685±110 | - | Ly2509 | | 720±140 | Ly2510,530±140 | |
| St.1353 | 1875±70 | - | Ly2501 | | 3350±130 | 5000 à 2500 | |
| St.1354 | 2300±110 | - | Ly2502 | | 3310±200 | 5000 à 2500 | |
| St.1355 | 2375±115 | - | Ly2974 | | 3040±160 | 5000 à 2500 | |
| St.1356 | 3170±160 | - | | | | | |
| St.1357 | 2020±110 | - | | | | | |
| K.951 | 7940±150 | corresp.Val.attendue | TAUBER (1968) Copenhagen | | | | |
| K.972 | 7820±150 | " " " | | | | | |
| K.981 | 10030±160 | trop vieux | | | | | |
| K.960 | 7300±150 | corresp.Val.attendue | | | | | |
| BIn.179 | 5890±120 | inf.BIn515,5890±80 | KOHLE et QUITTA (1970) | | | | |
| BIn.549 | 6180±100 | - | | | | | |
| BIn.676 | 6155±80 | 6120±100 | | | | | |

Tableau II . Synthèse des résultats de datations radiocarbone effectuées sur des poteries qui ont été publiés.

Bien que les dates soient en général concordantes, les résultats ne sont pas entièrement satisfaisants car on n'a pas pu expliquer clairement les causes des quelques résultats discordants, ni proposer une technologie pour éliminer ou contourner les différentes pollutions qui faussent les résultats. Ce matériel ne peut donc être considéré, actuellement, comme suffisamment fiable pour pouvoir être daté isolément et servir de référence à la datation d'un site archéologique.

En étudiant les trois origines principales du carbone dans les céramiques (argile, dégraissant, combustible), nous avons cherché à savoir si ce matériel pouvait, dans certaines conditions et en utilisant un mode opératoire qui lui soit propre, être fiable lors de la datation.

L'étude a été faite sur des céramiques expérimentales obtenues par des cuissons primaires dans des foyers de type néolithique (voir chapitre II).

| site archéologique | âge radiocarbone (années BP) | |
|----------------------|---------------------------------|---|
| | poteries | autres matériaux ou estimation archéologique. |
| Chassey | Couche n°7 Ly3503 : 5100±150 | Ly3471 : 5150±110 |
| | Couche n°8 Ly3504 : 5150±120 | Ly3472 : 5120±110 |
| | Couche n°9 Ly3505 : 4790±120 | Ly3473 : 5300±110 |
| Oued - Mauritanie | Chebbi Ly3334 : 2740±100 | 4000-2000 BP |
| | KneivissaV Ly3367 : 2760±140 | 4000-2000 BP |
| Jugy en Bizier | Ly3502 : 2730±90 | Ly3053 : 2580±150 Ly3054 : 2510±100 |

Tableau III. Essais préliminaires de datation radiocarbone de tessons de poterie. Résultats comparés aux âges obtenus sur des os ou des charbons, ou à des âges estimés.

Chapitre II :

Expérimentations de cuissons de poteries

POURQUOI L'EXPERIMENTATION ?

Le problème essentiel posé lors de la datation par le ^{14}C de tessons de poteries provient d'abord des origines et de la nature très variées du carbone présent dans les tessons. Les faibles teneurs sont également un handicap.

Comme cela a été expliqué précédemment, lorsque l'on obtient une date à partir d'un tesson, on ne sait pas à priori si l'on a daté la fabrication du vase, l'argile utilisée, les matières humiques du sol ou un mélange de ces trois âges.

Certes, lors du traitement basique des échantillons au laboratoire, les matières humiques récentes sont théoriquement éliminées. Mais il reste la possibilité de la présence dans le tesson de carbones de 2 âges différents : celui de l'argile et celui du dégraissant, ou celui du foyer.

L'étude de l'influence relative de ces trois sortes de carbone sur l'âge obtenu pouvait être menée de deux façons :

- 1- Des datations en très grand nombre de céramiques archéologiques, après différents traitements de laboratoire, et comparaison des âges obtenus sur les tessons et sur d'autres matériaux (os, charbon de bois...). Une telle étude nécessitait un nombre considérable d'échantillons. Sachant que le poids moyen d'un échantillon de poterie doit être de 500g à 1Kg, ce

type de travail ne semblait pas réalisable.

De plus il est assez difficile d'obtenir des échantillons valables pour la corrélation avec d'autres matériaux pour 3 raisons essentielles :

- la rareté des bonnes corrélations , sur le terrain, entre les tessons et les autres matériaux.
- le nombre relativement faible de sites en cours de fouilles
- la réticence générale des archéologues devant la destruction du matériel.

2- Des datations et analyses diverses de matériel parfaitement connu dans sa composition, sa fabrication, sa cuisson. Cela impliquait de travailler sur du matériel expérimental, et cette voie semblait plus rationnelle pour mieux connaître les variables en cause. De plus nous avons la possibilité de faire ce travail avec l'aide de la Société des Autoroutes Paris-Rhin-Rhône (S.A.P.R.R.) dans le cadre des activités de l'Archéodrome, par lequel nous avons obtenu un soutien matériel et financier.

C'est donc à partir de matériel expérimental que nous avons choisi de mener cette étude.

Le principe des expérimentations a été le suivant :

nous avons vu que le carbone présent dans les céramiques après traitement chimique au laboratoire provient principalement de trois éléments :

- l'argile,
- le dégraissant,
- le combustible.

Aussi la connaissance du comportement de ce carbone au cours de la fabrication du vase, et l'influence relative qui en résulte sur l'âge obtenu , est indispensable à la compréhension des problèmes posés par les céramiques lors de

leur datation par le ^{14}C .

Les expérimentations se sont donc déroulées à l'Archéodrome (aire de Beaune-Tailly, Autoroute Paris-Lyon). Elles avaient pour but l'étude du comportement lors de la cuisson du carbone provenant du combustible, de l'argile et/ou du dégraissant.

I/ Conception du programme .

L'expérimentation reposait sur la cuisson primaire de céramiques, en essayant de pratiquer des modes de cuissons de type néolithique, à partir d'observations faites par différents auteurs (Picon, 1973 ; Arnal, 1976 ; Montagu, 1979).

Il était difficile, du fait de la complexité de l'origine du carbone de savoir immédiatement quelles étaient les meilleures expérimentations à faire. Le plan de travail a été conçu sur trois ans pour permettre une détermination croissante des essais nécessaires.

La première année l'horizon expérimental était relativement grand, tant pour la composition des pâtes céramiques (en faisant varier la nature de l'argile mais surtout celle du dégraissant) que pour celui des cuissons. Puis, au vu des résultats obtenus sur les premiers vases, le champ expérimental a été concentré sur l'étude de l'influence du combustible. Enfin la troisième série a été limitée à l'analyse de l'enfumage.

Le nombre de vases fabriqués au cours de chaque série a été défini en fonction des possibilités d'analyses du laboratoire. Il était difficile de faire la démarche avec une variété importante de composants et de cuissons. Il a donc fallu se limiter et faire un choix pour les trois éléments définis: argile, dégraissant et cuisson.

Différents modes de cuisson des vases devaient permettre d'étudier l'apport en carbone, dans la céramique, par le combustible et par les éléments de composition de la pâte. La



recherche de cuissons en atmosphère confinée se justifiait par la nécessité de disposer d'un matériel très riche en carbone, donc de vases très noirs.

Les vases étaient destinés à être analysés en laboratoire, et nous avons pris la précaution de les emballer, avant leur mise en place dans le foyer, dans un grillage fin. Ceci nous a permis de récupérer une quantité maximale de débris et surtout de ne pas les mélanger, en cas de casse en cours de cuisson.

II/ Déroulement des expérimentations .

Chacune des trois séries expérimentales a été décrite dans son élaboration et son fonctionnement :

- la première, au cours de laquelle nous nous sommes particulièrement intéressés aux foyers, en cherchant un moyen d'obtenir des cuissons en atmosphère confinée (le terme "confiné" ou "étouffé" sera préféré à celui de "réducteur" car le phénomène se produisant dans le foyer ne correspond pas forcément à un changement d'état chimique, mais peut être simplement un piégeage d'éléments extérieurs à la poterie).

Nous avons également insisté sur les éléments de composition des vases (argiles et surtout dégraissant).

- la seconde, durant laquelle le carbone du combustible a été particulièrement étudié pour son influence sur les âges obtenus.

- la troisième, qui a permis l'étude de l'imprégnation du carbone dans les céramiques par enfumage.

Les éléments de composition des vases sont un facteur également très important. Ils ont été décrits en détail.

II.1/ Première série expérimentale . (été 1984).

RECHERCHE DES ATMOSPHERES DE CUISSONS.

Cette série a contribué à l'étude et la recherche des atmosphères de cuisson des céramiques, et des éléments de composition notamment le dégraissant.

112 vases ont été confectionnés dans un moule de type écuelle et ont été cuits dans des foyers de type meule, alimentés par du bois actuel.

II.1.1) les éléments de composition des vases .

1a/ l'argile .

Notre choix s'est porté sur quatre types d'argiles. Deux argiles naturelles, représentatives d'un type ayant pu être utilisé par les potiers préhistoriques du fait de leurs conditions de gisement relativement faciles d'accès et d'exploitation. Ces argiles provenaient des terrains de fouille de G.B.Arnal (Archéologue, chargé de recherche au C.N.R.S. à Montpellier) qui nous a fait parvenir :

1 - une argile de grotte , d'origine karstique, de couleur rouge, provenant de la grotte IV de Saint- Pierre de la Fage (Hérault). Elle semble appartenir à un remplissage d'âge néolithique dans un sol calcitique.

2 - une argile de percolation , dite triasique, de couleur jaune, provenant du lieu-dit "Relais de l'Escalette" dans la commune de Soubès (Hérault). Elle se décante par percolation au fond d'une grotte artificielle creusée lors de l'exploitation de carrières de pierres de taille (XIIIe au XVIIIeS). Cette argile est toujours malléable.

Nous avons également utilisé des argiles "non naturelles" :

3 - une argile industrielle , de composition parfaitement connue.

En effet l'analyse de la proportion

de carbone due à l'argile, dans les vases cuits, a été rendue plus aisée par l'utilisation d'une "référence". Celle-ci ne pouvait être fournie que par une argile n'apportant pas de carbone. (tableau IV).

4 - une argile de composition mixte, dite enrichie, pour étudier l'influence de l'activité biologique d'éléments organiques sur une argile, et l'apport en carbone qui en résulte à la cuisson du vase, des éléments organiques frais (crottin + végétaux) ont été mélangés à l'argile industrielle et le tout a fermenté une année.

| | Analyse chimique | | | | | | | | |
|------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|
| | P.Feu | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
| cru | 5,31 | 60,34 | 22,18 | 7,30 | 0,91 | 0,59 | 0,43 | 0,12 | 2,37 |
| cuit | | 63,72 | 23,42 | 7,70 | 0,96 | 0,62 | 0,45 | 0,13 | 2,50 |

Tableau IV . Composition chimique de l'argile industrielle.

1b/ le dégraissant .

Les dégraissants utilisés furent de trois natures : un dégraissant minéral (calcite pilée), un dégraissant organique actuel (crottin + végétaux ayant fermentés un an) et un dégraissant chamotté (briques ou céramiques pilées), ne contenant pas de carbone, et ayant joué le rôle de référence lors des analyses (vis à vis du dégraissant minéral).

La nature du dégraissant est importante, mais l'est également la proportion dans laquelle il est ajouté à la matrice argileuse. Elle fut de 20% et 40% en poids pour la calcite et la chamotte, de 0% - 1% et 10% pour le dégraissant organique. Ce sont des pourcentages que l'on retrouve dans les céramiques archéologiques.

Tableau V . Composition des pâtes céramiques, 1ère série expérimentale.

| Argile | Dégraissant minéral (%) | Dégraissant organique (%) | | |
|--------------|----------------------------|------------------------------|--------------|--------------|
| Triasique | Calcite | 20 | 0 1 10 | |
| | | 40 | 0 1 10 | |
| | Karstique | Calcite | 20 | 0 1 10 |
| | | | 40 | 0 1 10 |
| Industrielle | Calcite | 20 | 0 1 10 | |
| | | 40 | 0 1 10 | |
| | Chamotte | 20 | 0 1 10 | |
| | | | 40 | 0 1 10 |
| Enrichie | Calcite | 20 | 0 | |
| | | 40 | 0 | |
| | Chamotte | 20 | 0 | |
| | | | 40 | 0 |

Nous avons donc - 4 argiles
- 3 dégraissants.

La composition des pâtes céramiques est schématisée dans le tableau V. Les différentes compositions donnent 28 types de pâtes céramiques.

II.1.2) montage des vases .

Les vases ont été fabriqués par estampage dans un moule de plâtre. Leurs dimensions étaient de l'ordre de 20 cm de diamètre pour 10 cm de profondeur et environ 1 cm d'épaisseur.

Le poids de chaque vase a été établi à 1 Kg après cuisson, quantité de céramique nécessaire pour une datation^{14C} d'échantillons peu riches en carbone (environ 1g de carbone après traitements). Etant donné la perte en poids due au séchage et à la cuisson, le poids de pâte humide devait être de 1200g.

Après estampage les vases ont séché environ 2 mois à l'abri du soleil (le séchage doit être très progressif afin de limiter les risques de craquement dus au retrait de l'argile lors du séchage).

II.1.3) Choix du nombre de vases .

Nous avons choisi de fabriquer 4 échantillons pour chaque type de pâte pour que chacun soit cuit au moins de 2 manières, une cuisson oxydante et une cuisson "étouffée", et pour que chaque mode de cuisson primaire soit renouvelable.

Le nombre de vases était alors de 4 séries de 28 vases (112 vases).

II.1.4) Les foyers .

La première approche de cuisson de poteries dans des foyers de type néolithique a été faite à partir d'une même construction de base mais avec variation du couvert terreux, dans l'espoir d'obtenir d'abord des foyers oxydants puis de plus en plus "confinés". Les cuissons étaient de type meule libre, meule demi-chapée et meule chapée (Arnal, 1987).

4a/ la construction de base .

L'aire de cuisson était délimitée par une fosse creusée dans le sol, peu profonde (environ 30cm) à fond plat, de diamètre de l'ordre de 2 m.

Des sondes thermiques ont été placées au centre du foyer, l'une au niveau du sol, la seconde plus en hauteur (croquis n°1).

Le montage du foyer s'est fait par empilement de :

- une couche de rondins de bois à la base
- un lit de brindilles
- un lit d'herbes sèches
- une première rangée de vases
- un lit de brindilles
- etc...

... jusqu'à ce que tous les vases aient été installés. Ils étaient disposés en cercle, ouverture vers le sol, et répartis en trois niveaux de 9 vases, le dernier vase étant centré très haut dans le foyer. La dernière fournée d'herbe était entièrement recouverte de rondins (croquis n°2 à n°5).

4b/ déroulement des cuissons .

Dans les foyers 1 et 2 qui étaient du type meule libre, la quantité d'herbe sèche variait légèrement, le premier en contenant environ trois fois moins que le second.

La mise à feu était simultanée pour ces deux foyers par des espaces laissés à leur base entre les rondins .Les courbes de températures ont été enregistrées sur le même appareil ce qui a permis la comparaison instantanée du comportement des deux foyers (figures 9 et 10).

Le premier foyer a accusé une montée lente et progressive de la température et a atteint 700°C. Cette température ne s'est pas maintenue et le refroidissement a été rapide. Le second foyer a subi une montée plus rapide de la température et atteint 900°C à 1000°C. Ces températures ont été maintenues environ 1 heure, le refroidissement a été rapide.

Ces températures correspondent à un point particulier de tirage, lié aux écroulements autour des sondes thermiques dont la protection métallique et céramique a favorisé l'apparition de vide et de tirage. Dans les foyers des séries suivantes nous avons utilisé un matériel plus léger (plus de protection céramique) afin d'éviter ces phénomènes particuliers et extérieurs à la cuisson elle-même.

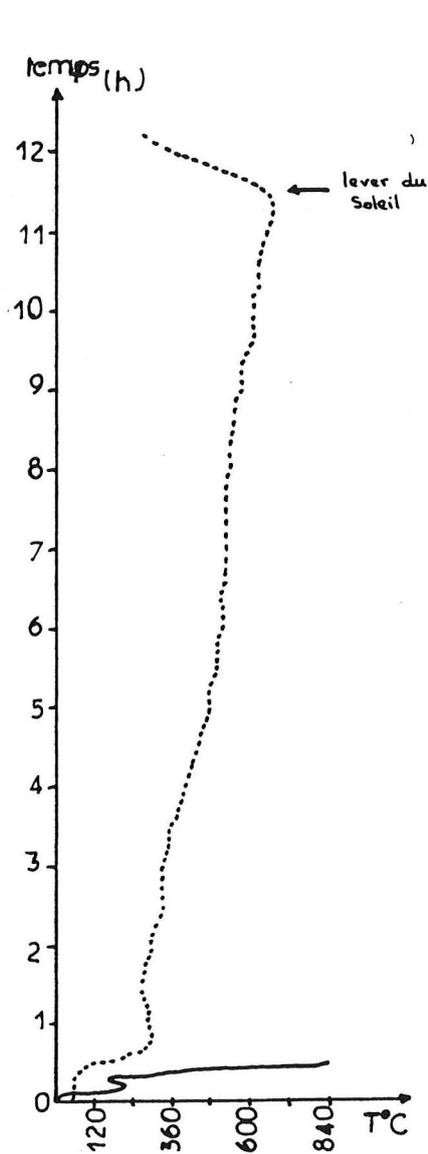


Figure 9 . courbes thermiques du foyer 1.

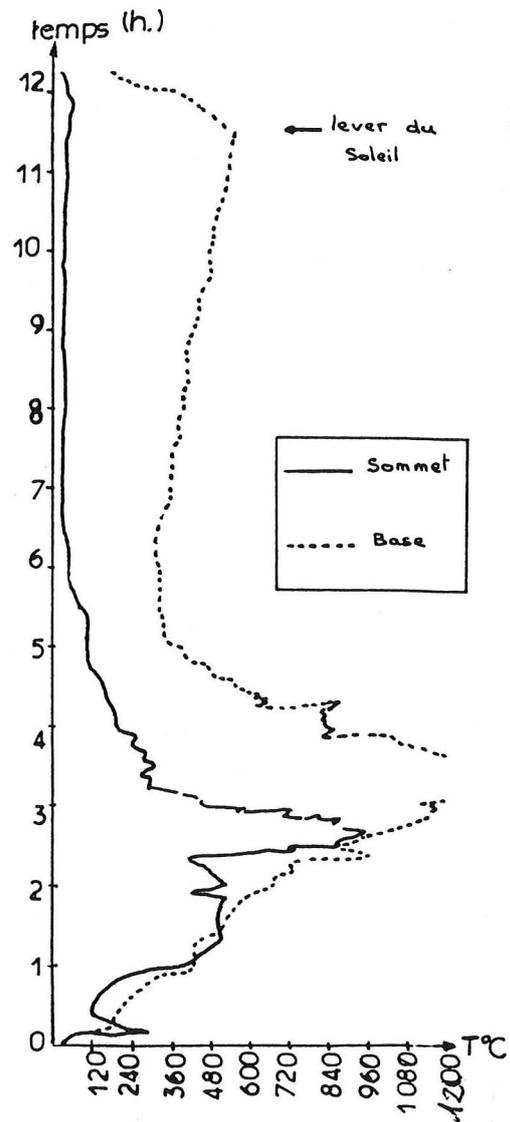


Figure 10 . Courbes thermiques du foyer 2.

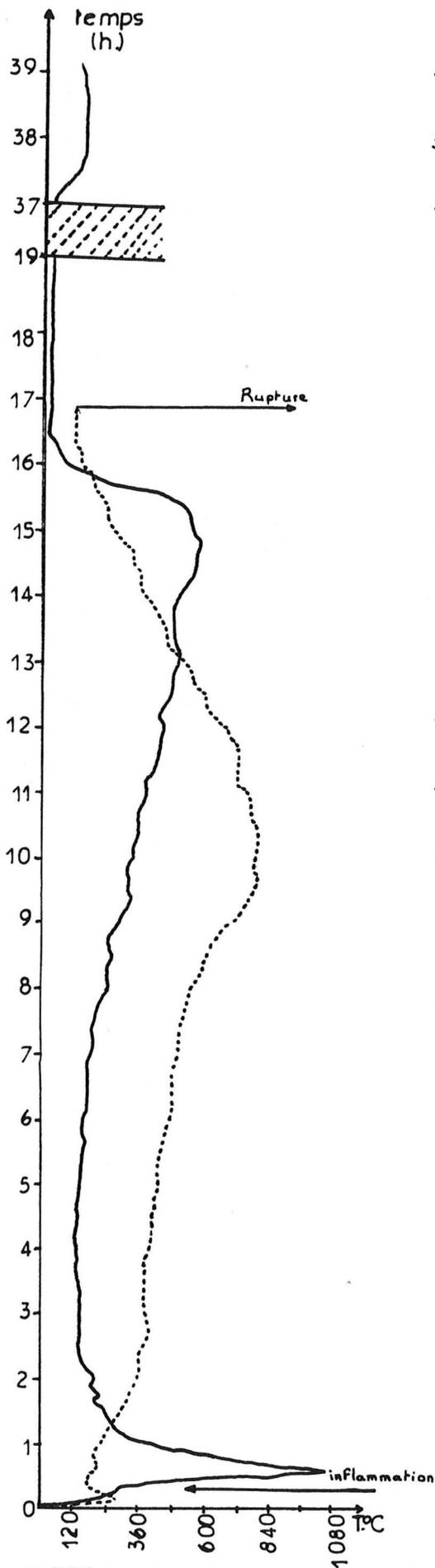


Figure 11 „Courbes thermiques du foyer 3.

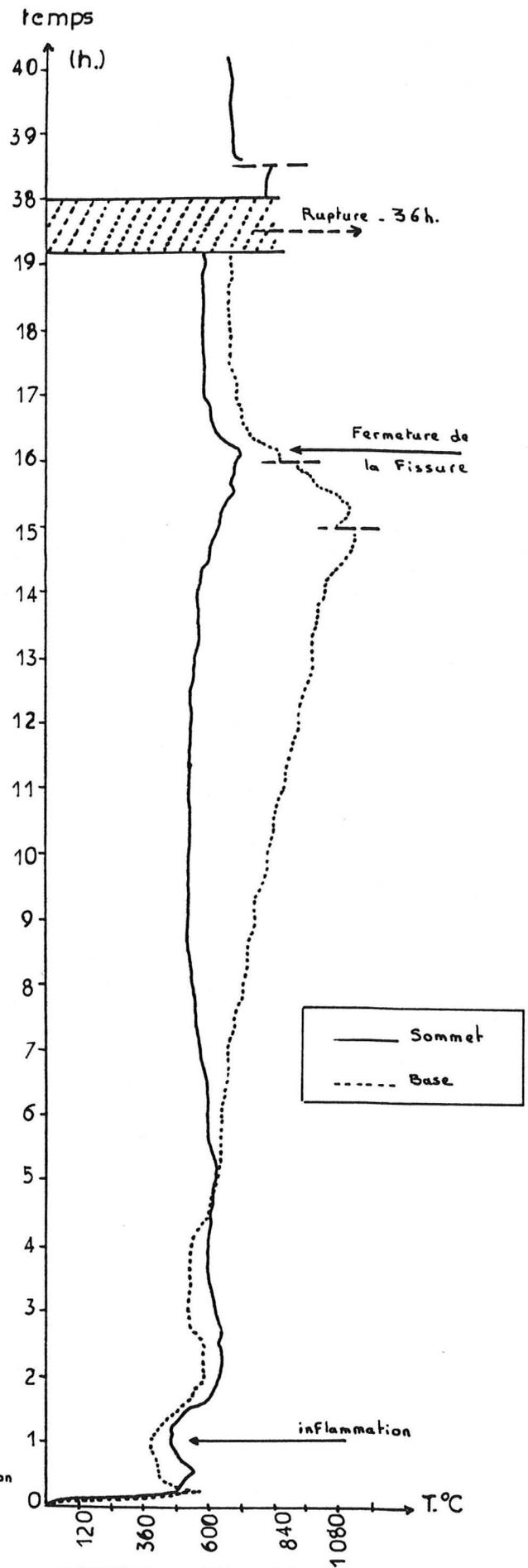


Figure 12 „Courbes thermiques du foyer 4.

Les foyers 3 et 4 ont été recouverts de mottes de terre (croquis n°6 et n°7), jusqu'à mi-hauteur pour le foyer 3 (meule demi-chapée), entièrement pour le foyer 4 (meule chapée).

La mise à feu a été simultanée, de la même façon que pour les foyers 1 et 2. La montée en température fut lente et progressive et atteignit, pour le foyer 3, 750°C à la base et environ 600°C au sommet environ 4 heures plus tard (figure 11). Le refroidissement a été rapide. Pour le foyer 4 (figure 12) la montée a été brutale pour les deux sondes qui ont atteint 500°C en 1/4 d'heure. Elles ont amorcé un palier stable à 600°C, environ 1/2 heure après, qui s'est maintenu 4h30. La sonde inférieure atteignit 1150°C 8h1/4 après la mise à feu, signe d'un tirage créant une activation continue de la combustion gazeuse. La fermeture est restée quasiment sans effet. Le refroidissement a été extrêmement lent et le défournement n'a été possible que 4 jours après la mise à feu. On peut noter une très légère ressemblance dans l'allure des courbes thermiques des foyers 1 et 3.

II.1.5) Résultats des cuissons .

Les résultats sont résumés dans le tableau VI.

II.1.6) Conclusions sur les atmosphères de cuisson .

Aucun de ces 4 foyers n'a été "réducteur", mais leurs degrés d'oxydation étaient différents. Les trois premiers foyers étaient semi-oxydants, avec la moitié des vases de coloration claire et relativement homogène et l'autre moitié de coloration claire à l'extérieur et foncée en coupe (tableau VI). Ces vases au coeur foncé étaient essentiellement des vases contenant de la matière organique fraîche, ou qui occupaient une position privilégiée dans les foyers qui les protégeaient des échanges d'air. Le tableau VII représente l'importance de ces facteurs sur les vases foncés en coupe : en moyenne,

- 70% de ces vases étaient à la base du foyer,
- 82% étaient enrichis en matière organique.

Ce dernier pourcentage confirme l'affirmation de De Atley (1980) pour qui certaines argiles très carbonées nécessitent un temps très long d'oxydation lors de la cuisson et de hautes températures pour brûler la matière organique. Donc l'oxydation est incomplète dans beaucoup de vases cuits à de faibles températures, et il existe un résidu de carbone, reste de la matière organique finement dispersée.

C'est ce que nous observons avec nos cuissons expérimentales. Seule la cuisson 4 a atteint une température très élevée et subi une oxydation très longue, puisque tous les vases sont de couleur claire homogène (on observe sur la courbe thermique une baisse rapide de la température après fermeture d'une très grosse fissure qui avait accentué l'atmosphère oxydante de ce foyer).

Il semblerait donc que l'on se situe, avec ces 4 foyers, dans le cas d'une cuisson s.s. plutôt réductrice, avec carbonisation de la matière organique, suivie d'une post-cuisson oxydante qui provoque une décarburation, au moins en surface, des vases. Pour la cuisson 4 la phase oxydante a été très longue et totale.

Le tableau VIII est un résumé des températures et atmosphères de cuisson de ces 4 foyers de la première série d'expérimentations.

| foyer | nombre total de vases | coloration des vases | | | | vases desquamés ou très friables | aspect de la calcite (CaCO ₃ CaO + CO ₂) |
|-------|-----------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------------------------|---|
| | | brique homogène | brique + zones foncées | extér. clair coupe foncée | extér. + coupe foncés | | |
| 1 | 27 | 14 | 4 | 9 | - | 3 | non transformée au coeur (grains ou cristaux. Début de CaO au niveau des éclatements en "écailles". |
| 2 | 26 | 9 | 1 | 13 | 3 | 9 | en cours de transformation, ou totalement transformée en chaux, notamment dans les 9 vases très friables. |
| 3 | 27 | 13 | 3 | 7 | - | 4 | transformation variable, nulle à totale, notamment dans les vases très friables. |
| 4 | 26 | 21 | - | (4) | 1/2 | 2 | calcite très rarement et très légèrement transformée en chaux. |

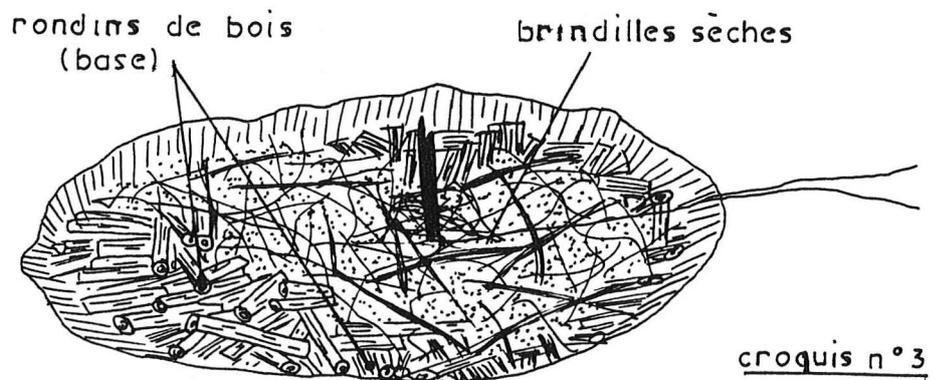
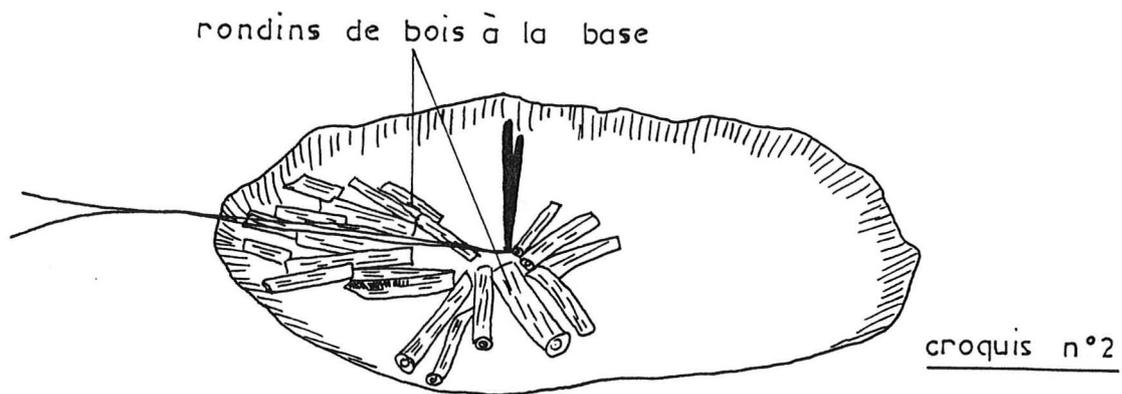
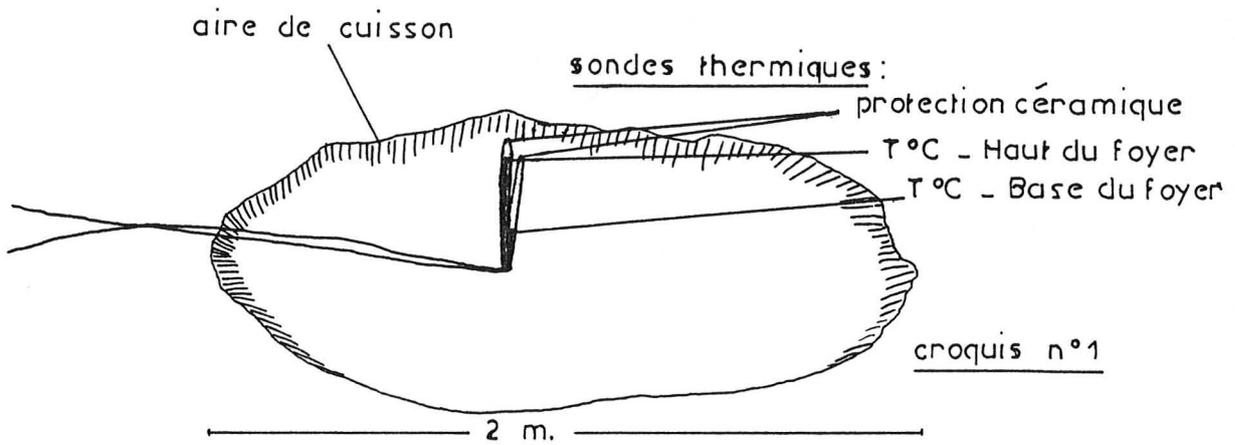
Tableau VI . Résultats des cuissons de la première série d'expérimentations.

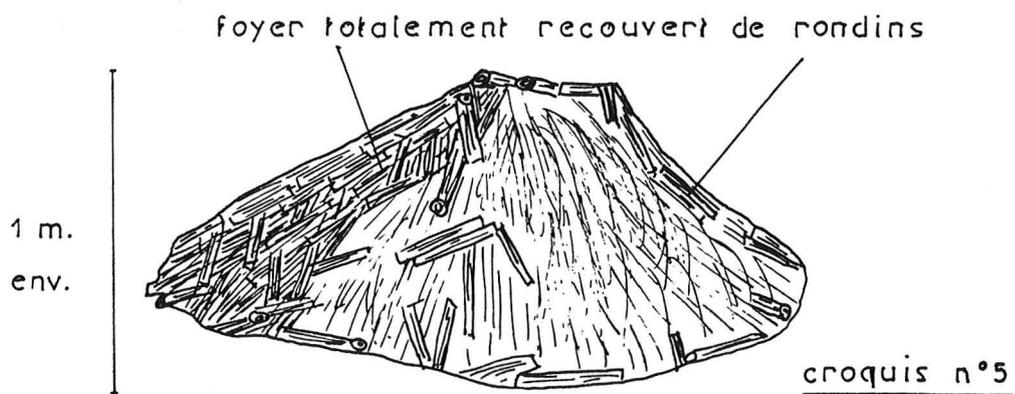
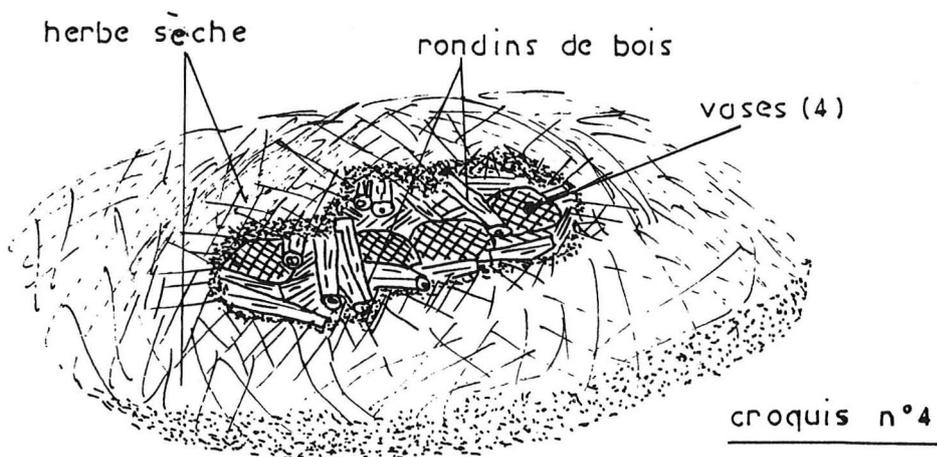
| | foyer 1 | foyer 2 | foyer 3 | foyer 4 |
|--|---------|---------|---------|---------|
| % de vases noirs en coupe, à la base du foyer. | 75 | 77 | 57 | 72 |
| % de vases noirs en coupe contenant de la m.o. | 88 | 77 | 86 | 82 |
| % de vases noirs en coupe contenant au moins 10% de m.o. | 75 | 54 | 43 | 70 |

Tableau VII . % de vases noirs en coupe dans chacun des 4 foyers. Relation avec la position des vases dans le foyer et leur composition d'origine.

| foyer | t°.maxi.atteinte | | atmosphère de cuisson | | durée totale de la cuisson |
|-------|------------------|--------|-----------------------|--------------|----------------------------|
| | base | sommet | s.s. | post-cuisson | |
| 1 | 700°C | - | R. | O. | 12 h. |
| 2 | 1200°C | 950°C | R. | O. | 12 h. |
| 3 | 800°C | 500°C | R. | O. | 39 h. |
| 4 | 1200°C | 700°C | O. (?) | O. | 90 h. |

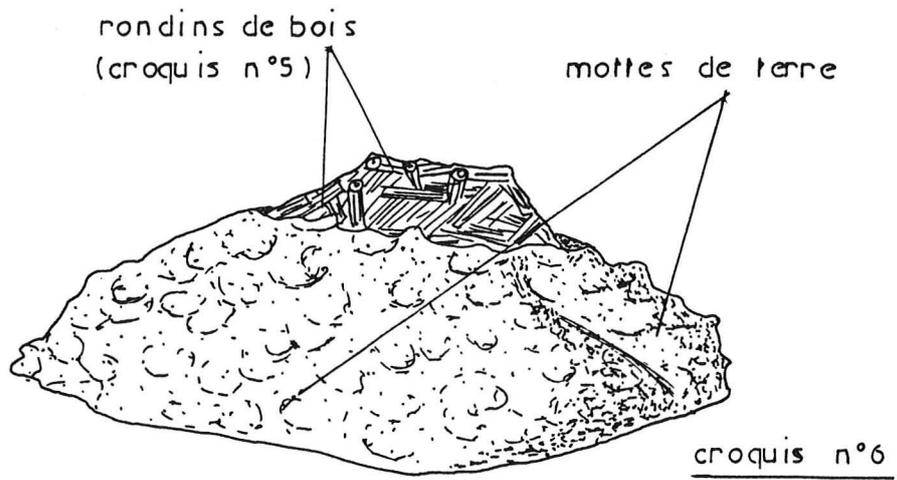
Tableau VIII . Résumé des températures et atmosphères de cuisson obtenues dans les foyers de la première série expérimentale. R="étouffée" O= oxydante.



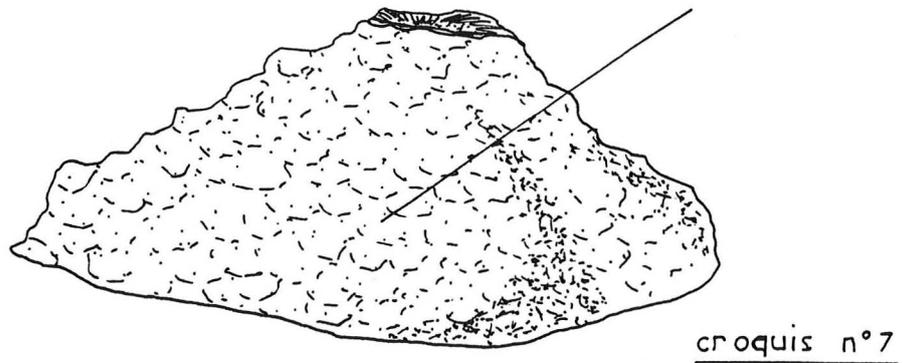


... Montage des foyers de la 1ère série expérimentale...

croquis n°5 = meule libre



foyer au stade 5 totalement recouvert de
mottes de terre



... Montage des foyers de la 1ère série expérimentale. (fin)

croquis n°6 = meule demi-chapée.

croquis n°7 = meule chapée.

II.2/ Seconde série expérimentale . (été 1985).

OBSERVATION DE L'APPORT DE CARBONE PAR LE COMBUSTIBLE.

II.2.1) Les éléments de composition des vases .

1a/ l'argile .

Comme tous les vases des premières cuissons expérimentales n'ont pu être analysés en laboratoire, à cause du temps très long des préparations et des analyses, la seconde série a été volontairement réduite. Nous n'avons utilisé qu'une seule argile naturelle, une argile de surface qui représente également un type commun de roche argileuse qui aurait pu être utilisé par les potiers préhistoriques (conditions de gisement faciles d'accès et d'exploitation). Cette argile nous a été fournie par G.B.Arnal.

- Cette argile de surface , dite liasique, est de couleur grise et provient du Perthus (Hérault) où elle constitue un pied de falaise bordant le Causse du Larzac (calcaire urgonien) selon un pendage de 60° sur une épaisseur estimée à 15 m. Le couvert terreux est constitué principalement de résineux (sapin) et de chênes blancs. Le ramassage est fait en surface sur les berges d'un petit ruisseau temporaire.

La même argile de référence que dans la série précédente , l'argile industrielle , a été utilisée, ainsi que l'argile enrichie .

1b/ le dégraissant .

Dans cette série les dégraissants étaient de deux natures très différentes, minérale ou organique. Le dégraissant organique est resté le même (crottin + végétaux). La calcite pilée a été remplacée par de la chaux partiellement recalciifiée ou par un sable silico-calcaire, pour le dégraissant minéral. Nous avons donc un dégraissant minéral très carboné, un autre qui l'était très peu.

Les dégraissants furent mélangés à la matrice argileuse dans les proportions pondérales de 20% et 40% pour les dégraissants minéraux, de 0% et 10% pour le dégraissant organique.

Nous avons donc : - 3 argiles
- 3 dégraissants,
dont les différents mélanges ont donné 20 types de pâtes céramiques (tableau IX).

II.2.2) Montage des vases .

Les vases ont été faits par estampage à partir du même moule et du même poids de pâte humide (1200g) que ceux de la première série.

Une série réduite de vases plus petits était faite de la même façon à partir d'un moule de plâtre plus petit et de 600g de pâte humide. Leurs dimensions étaient de l'ordre de 14cm de diamètre, 6 à 7 cm de profondeur et 2 à 3 cm d'épaisseur.

Les vases ont séché environ 2 mois à l'abri du soleil.

II.2.3) Choix du nombre de vases .

Pour cette série comme pour la précédente, nous avons choisi de fabriquer 4 échantillons pour faire :

- 2 cuissons en fosse avec 2 combustibles très différents,
- une cuisson en meule demi-chapée
- un échantillonnage permettant la reprise de l'une de ces cuissons en cas d'incident.

Nous avons donc - 4 séries de 20 vases "standard",
- 4 séries de 8 vases plus petits.

II.2.4) Le combustible .

Le combustible était, parallèlement à la recherche de

Tableau IX . Composition des pâtes céramiques. 2nde série expérimentale.

| Argile | Dégraissant minéral (%) | Dégraissant organique (%) | N° | | |
|--------------|----------------------------|------------------------------|------|--------|---|
| | | | gros | petits | |
| Liasique | Chaux | 20 | 0 | 1 | / |
| | | | 10 | 2 | / |
| | | 40 | 0 | 3 | / |
| | | | 10 | 4 | / |
| | Sable | 20 | 0 | 5 | / |
| | | | 10 | 6 | / |
| | | 40 | 0 | 7 | / |
| | | | 10 | 8 | / |
| Industrielle | Chaux | 20 | 0 | 9 | a |
| | | | 10 | 10 | b |
| | | 40 | 0 | 11 | / |
| | | | 10 | 12 | / |
| | Sable | 20 | 0 | 13 | e |
| | | | 10 | 14 | f |
| | | 40 | 0 | 15 | / |
| | | | 10 | 16 | / |
| Enrichie | Chaux | 20 | 17 | c | |
| | | 40 | 18 | d | |
| | Sable | 20 | 19 | g | |
| | | 40 | 20 | h | |

l'atmosphère de cuisson et à l'étude des composants (argile et dégraissant) le point essentiel de cette série d'expérimentations.

Un foyer "étouffé" a été construit avec un combustible actuel, de la charbonnette et des brindilles, les autres ont été construits avec du bois ancien, daté par le ^{14}C à 4000 BP. Ce bois provient d'une tourbière située sous un champ, à Picherande (Puy de Dôme), et contenant de nombreux arbres entiers, essentiellement du sapin et du bouleau. Pour les cuissons nous avons utilisé du sapin. A la sortie du gisement ces arbres étaient rouges, orangés en coupe. Ils se sont très rapidement oxydés à l'air en prenant une coloration grise luisante. Après séchage, ce bois était très léger et se débitait très facilement en "planches". Son séchage a été très rapide, sans pourrissement.

Par l'utilisation de ce bois fossile, nous avons voulu vérifier si l'âge des vases cuits en atmosphère "confinée" correspondait ou non à celui du combustible.

II.2.5) Les foyers .

Les foyers de la première série s'étant avérés plutôt oxydants, la forme de base des nouveaux foyers a été modifiée, afin d'obtenir des cuissons "étouffées". Nous avons construit 2 types de foyers :

- un foyer de type semi-oxydant, équivalent au foyer n°3 de la première série, le combustible étant le bois fossile.
- trois foyers en fosse profonde, l'un avec du bois actuel, les deux autres avec le bois fossile.

5a/ construction des foyers en fosse profonde .

Les fosses ont été creusées dans le sol, de forme carrée (1m de côté) et profondes (1m de profondeur).

Le remplissage fut fait par superposition de combustible, en petits morceaux à la base, et de vases que l'on

a répartis sur trois niveaux. Au sommet des foyers, de gros morceaux de bois, ou des rondins, furent disposés jusqu'au niveau du sol initial. Le tout était alors recouvert de terre argileuse, que l'on trouvait sur place, avec aménagement de 4 événements. Les vases étaient disposés en cercle au centre du foyer, ouverture vers le sol. Les petits vases étaient emboîtés dans les plus grands afin de voir si l'atmosphère de cuisson est rendue encore plus confinée par le vase recouvrant (croquis n°8 à n°11).

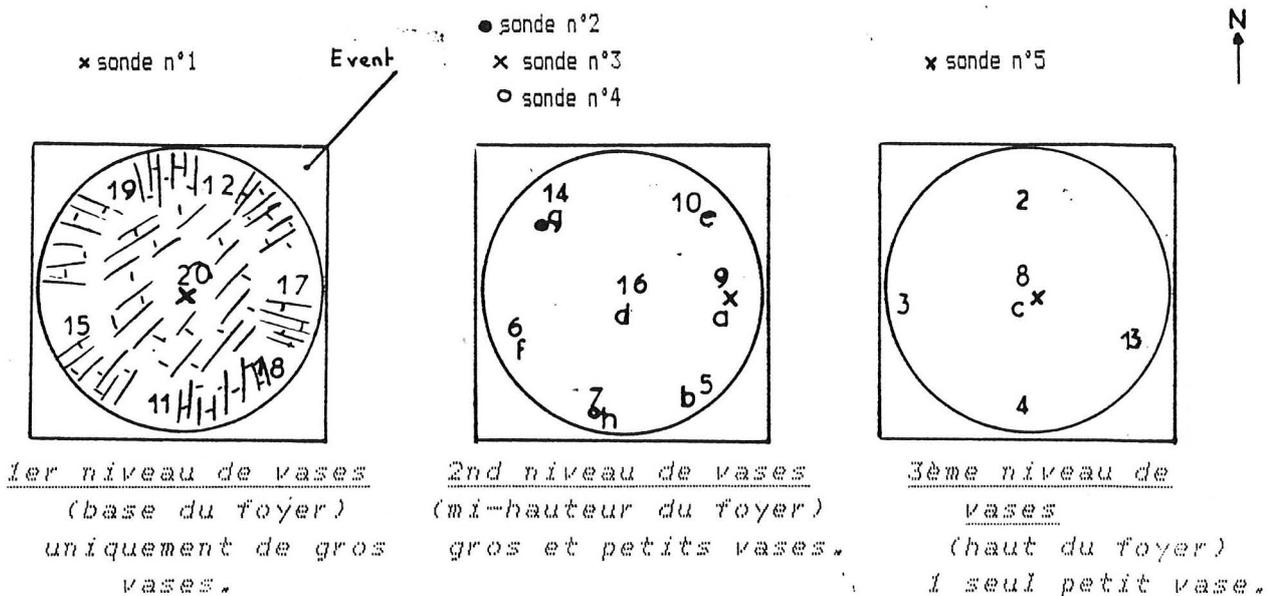
5 sondes thermiques ont été disposées dans le foyer :

- 1 à la base, centrée dans le foyer (sonde n°1)
- 3 à mi-hauteur, vers la périphérie du foyer (sondes n°2, 3, 4)
- 1 au sommet du foyer, centrée (sonde n°5).

Elles étaient coincées entre deux vases emboîtés. On obtenait alors des températures minimales car la montée en température entre 2 vases est limitée par le cracking (rupture de chaînes carbonées des hydrocarbures) des goudrons qu'ils piègent entre eux.

La mise à feu a été faite par introduction par les événements de braises incandescentes qui tombaient directement sur les brindilles du fond de la fosse. Le contrôle de la combustion s'est fait par un jeu de fermeture et d'ouverture des événements.

5b/ disposition des vases et des sondes thermiques .



5c) Déroulement des cuissons .

- Foyer A - La construction de ce foyer était intermédiaire entre celle des foyers 3 et 4 de la première série. La montée en température fut rapide et atteignit 900°C en 15mn à la base et 700°C en 10mn au milieu du foyer. A la base la température a chuté jusqu'à 700°C 75mn après et au milieu jusqu'à 600°C en 10mn. Ces températures ont alors été maintenues environ 5 heures (figure 13).

La courbe supérieure accuse une baisse de température rapide (elle atteint 150°C en 2 heures), les autres sont plus lentes et atteignent 150°C en 8 heures environ (15 heures après la mise à feu).

Le défournement n'a été possible que 36 heures après la mise à feu. Ce foyer a eu un comportement très différent des premiers foyers oxydants, il a chauffé rapidement et sa température maximale a été maintenue pendant longtemps.

- Foyer B - Ce foyer était une fosse profonde avec pour combustible le bois fossile. La montée en température a été extrêmement lente. Les événements, refermés trop tôt, ont dû être réouverts. La température a atteint 800°C à 1000°C et s'est maintenue 2 heures, sauf pour la base qui n'a atteint que 580°C. Il est probable que le foyer ait été réactivé par des entrées d'air provoquées par l'effondrement du toit. Lorsque l'on a colmaté les fissures la température a chuté jusqu'à 550°C environ en 30mn pour toutes les sondes. Le refroidissement s'est poursuivi lentement, le défournement a eu lieu environ 68 heures après la mise à feu (l'écroulement de la chape a relancé la combustion pendant 2 jours malgré la tentative d'étanchement. Cette relance était due à une erreur de surveillance) (Figure 14).

- Foyer C - Il s'agissait également d'une fosse profonde mais construite avec du bois actuel. L'allumage a été lancé avec une très grande quantité de braises. La montée en température fut extrêmement lente (100°C à 300°C maintenues très longtemps), puis a atteint un palier final à 600°C au

sommet 4 heures après la mise à feu. Les courbes inférieures ont réellement amorcé leur montée environ 2 heures après la mise à feu et se sont rejointes à 450°C environ 1h30 après. Les températures se sont maintenues environ 1 heure. La fermeture 5h30 après la mise à feu a entraîné une baisse de la température jusqu'à 300°C en 1 heure et 120°C 4 heures plus tard. Environ 10 heures après la mise à feu la chape s'est effondrée, les fissures ont été aussitôt colmatées, mais les sondes 2, 3 et 4 ont malgré tout accusé un brusque réchauffement jusqu'à 300-400°C. Le refroidissement a été lent et sans nouvel effondrement du toit. Le défournement a eu lieu environ 24 heures après la mise à feu (figure 15).

- Foyer D - Cette fosse profonde a été construite avec le bois fossile. La montée en température a été beaucoup plus rapide que pour le foyer C. La conduite de ces foyers fut très délicate et difficile à maîtriser. Cette différence peut être due également à la nature du combustible, ce bois fossile étant extrêmement sec. Les températures atteintes furent assez faibles, de l'ordre de 100°C à 600°C et ont été maintenues 1 à 2 heures. L'effondrement du toit a dû se produire environ 5 heures après la mise à feu. Les fissures ont été immédiatement colmatées et le défournement a eu lieu environ 25 heures après la mise à feu (figure 16).

II.2.6) Résultats des cuissons .

Les résultats sont résumés dans le tableau X.

II.2.7) Conclusions sur les atmosphères de cuisson .

Le foyer A a été un foyer oxydant du type du foyer 4. Parmi les 7 vases légèrement plus noirs, 5 étaient situés dans le haut du foyer. Ceci s'explique peut être par le refroidissement très brutal survenu au sommet du foyer qui a réduit le temps d'oxydation, qui ne peut provoquer une décarburation que si la température est supérieure à 300°C. Les vases situés dans les couches inférieures ont subi un refroidis-

Figure 13 . courbes thermiques du foyer A.

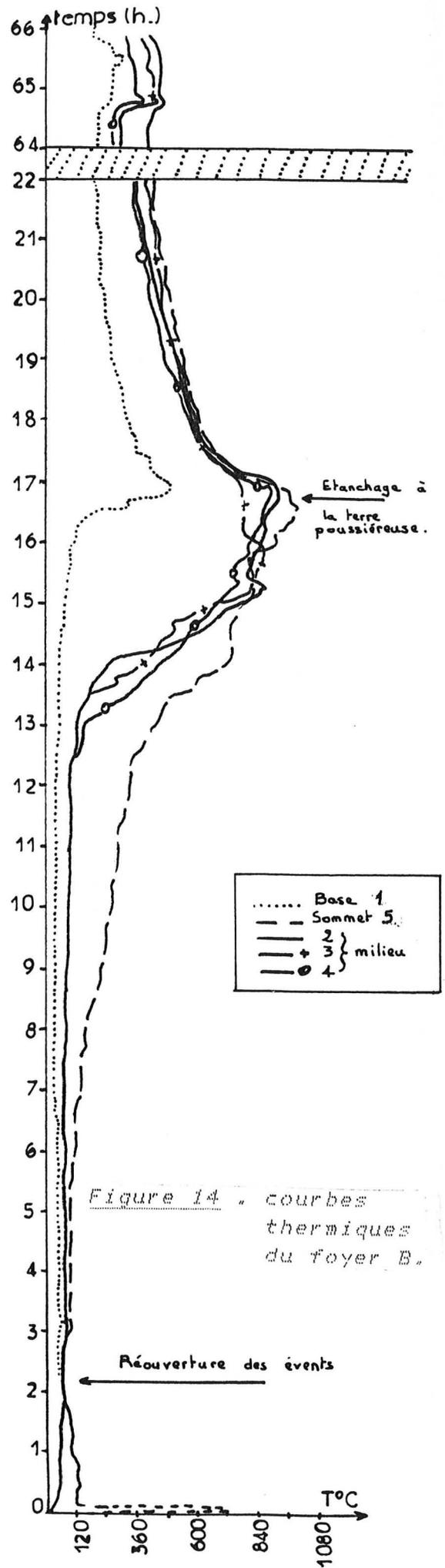
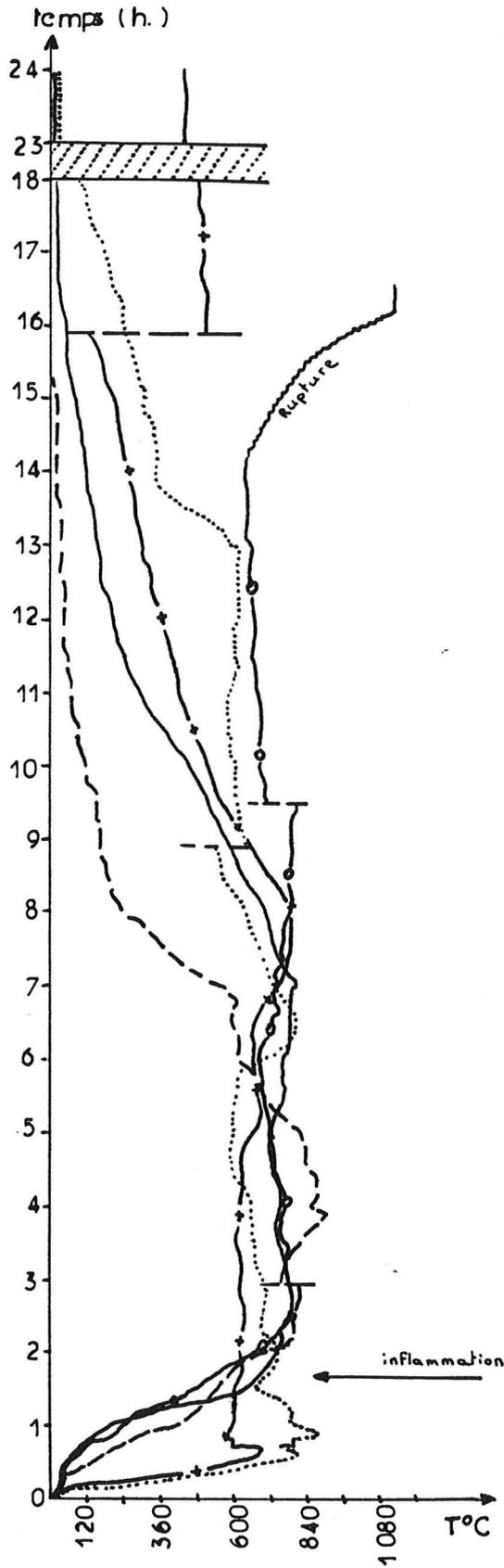


Figure 14 . courbes thermiques du foyer B.

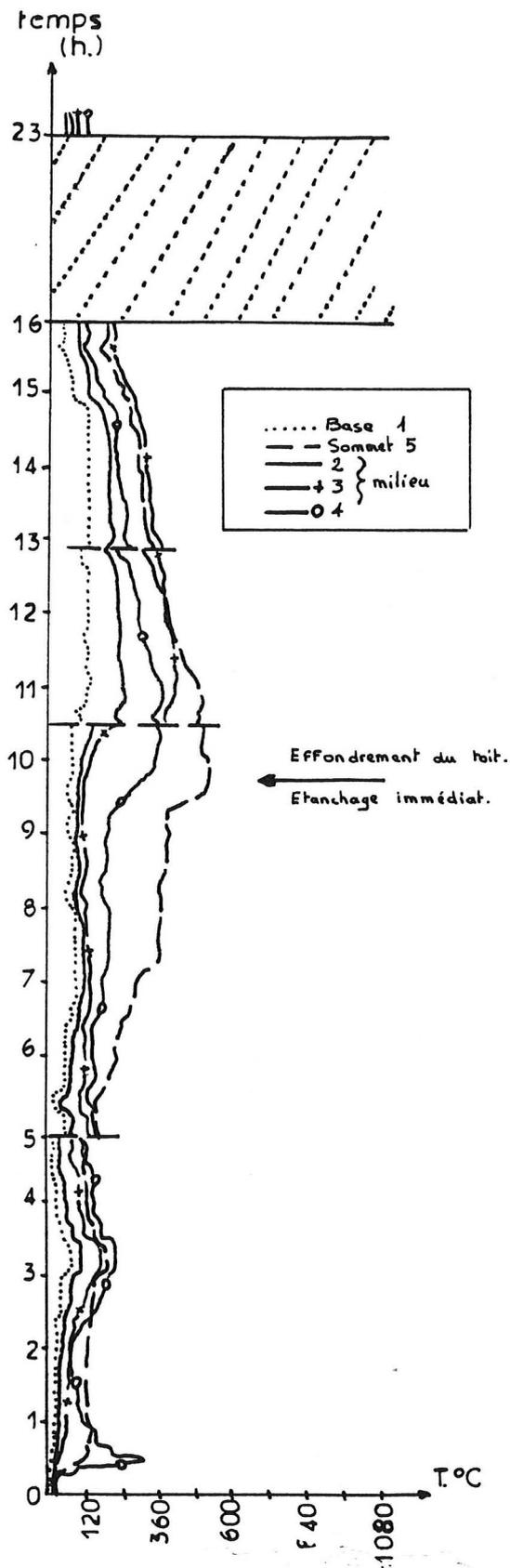


Figure 15 . courbes thermiques du foyer C.

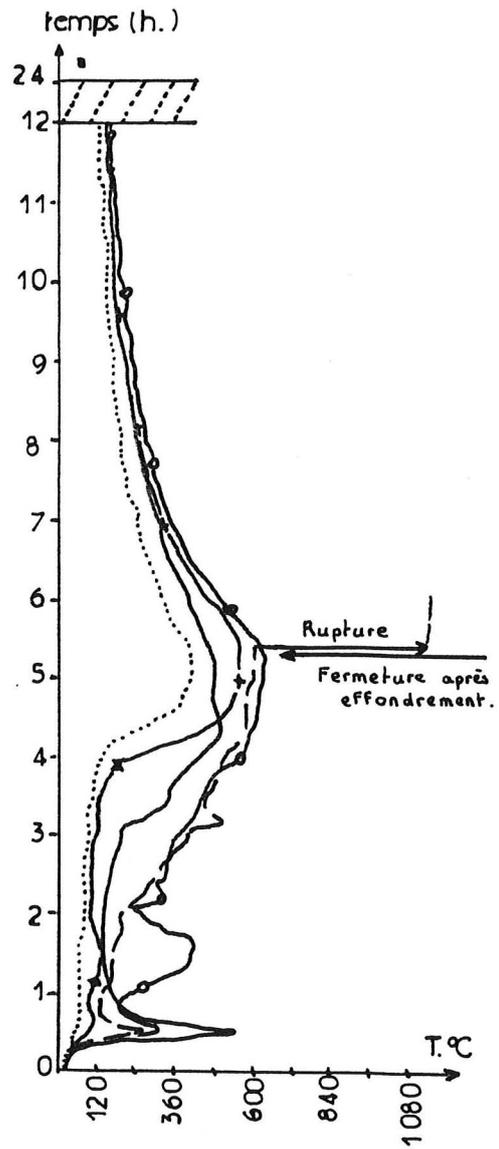


Figure 16 . courbes thermiques du foyer D.

sement plus lent et une décarburation presque totale. Même les vases plus petits, relativement protégés des échanges d'air par les plus gros, ont été très oxydés.

Le foyer B était de type semi-oxydant. Le début de la cuisson s'est fait en atmosphère réductrice jusqu'au moment de l'effondrement de la chape, qui a permis une forte aération du milieu durant au moins 4 heures (temps avant intervention) et l'absence de matière carbonée non brûlée a empêché, même après étanchage des fissures, tout enrichissement de l'atmosphère en produits carbonés.

Les foyers C et D n'ont subi aucune aération. Il est possible que la présence de vases moins noirs soit due à un manque de combustible par rapport à la quantité de céramiques. L'atmosphère était étouffée d'un bout à l'autre de la cuisson.

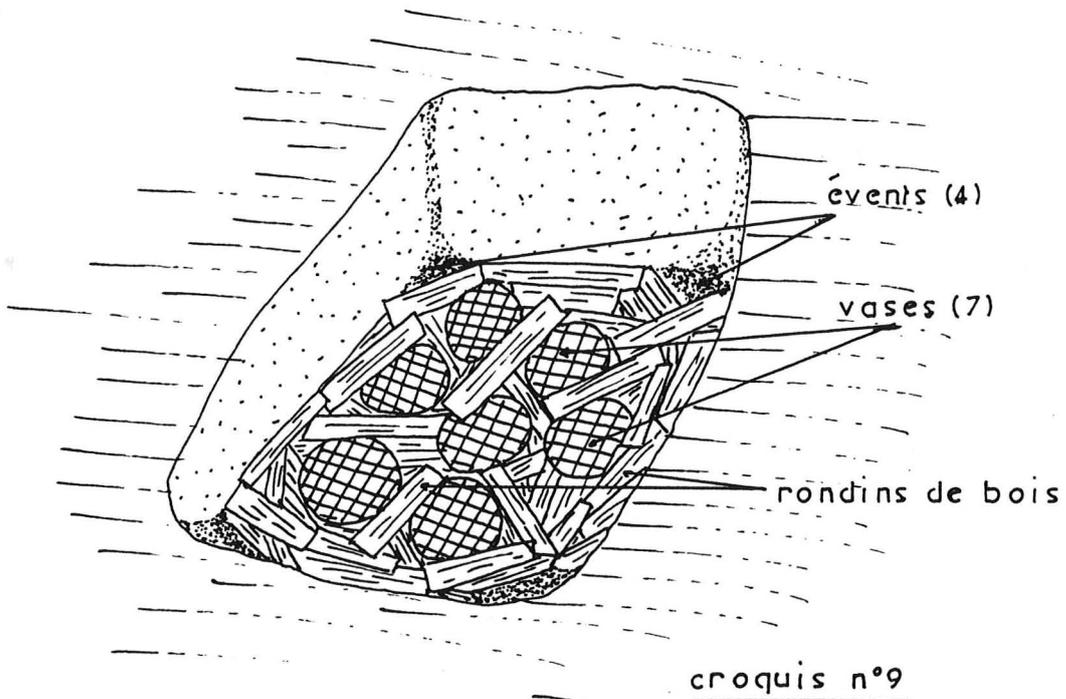
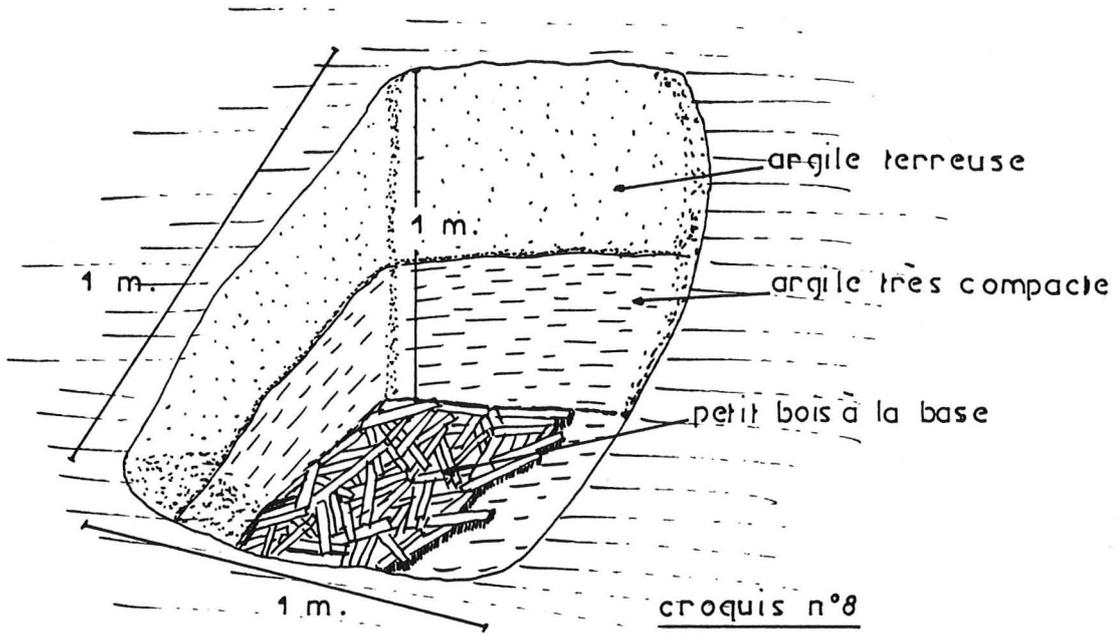
Le tableau XI résume les températures maximales atteintes et les atmosphères de cuisson de ces 4 foyers.

| foyer | nbre de vases | coloration des vases | | | | | aspect de la m.o. | |
|-------|---------------|----------------------|---|-------------------------|-------------------------|--------------------|---|--------|
| | | clair homog. | léger + foncé | extér. brun coeur grisé | extér. noir coeur grisé | extér. coeur noirs | | |
| A | 27 (8) | 20 - | 7 - | - - | - - | - - | - - | |
| B | 27 (8) | aspect - | équivalent foyer semi-oxydant 1ère série - (8) - | | | | | - - |
| C | 27 (8) | - - | - - | 7(base) - | 4 8 | 16 - | carbonisée mais visible (gros élts) | |
| D | 26 (8) | - - | - - | - - | 9(base) 8 | 18 - | idem. - | |

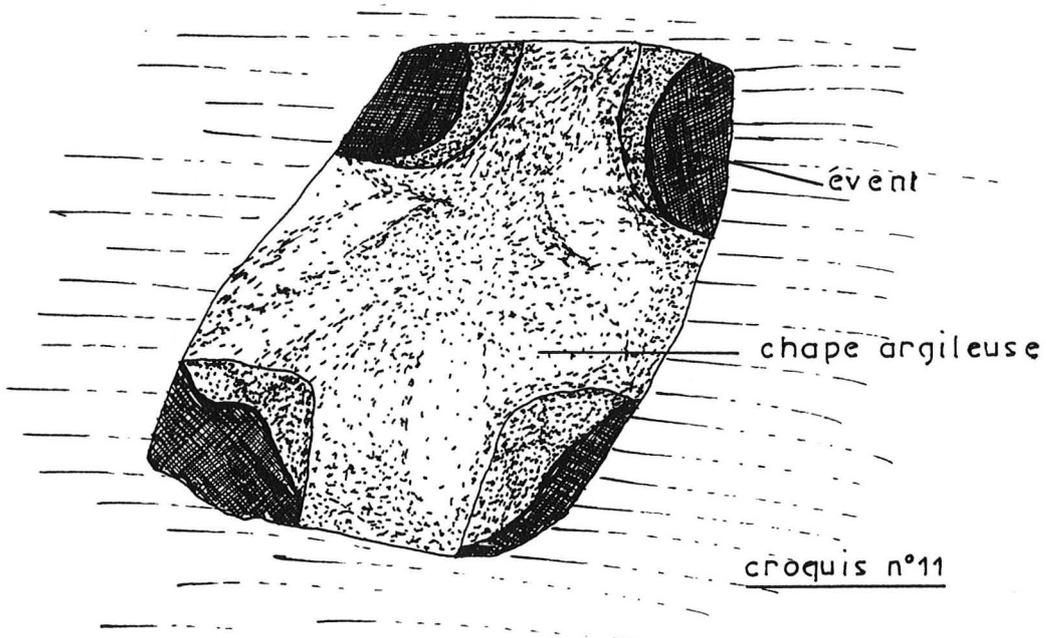
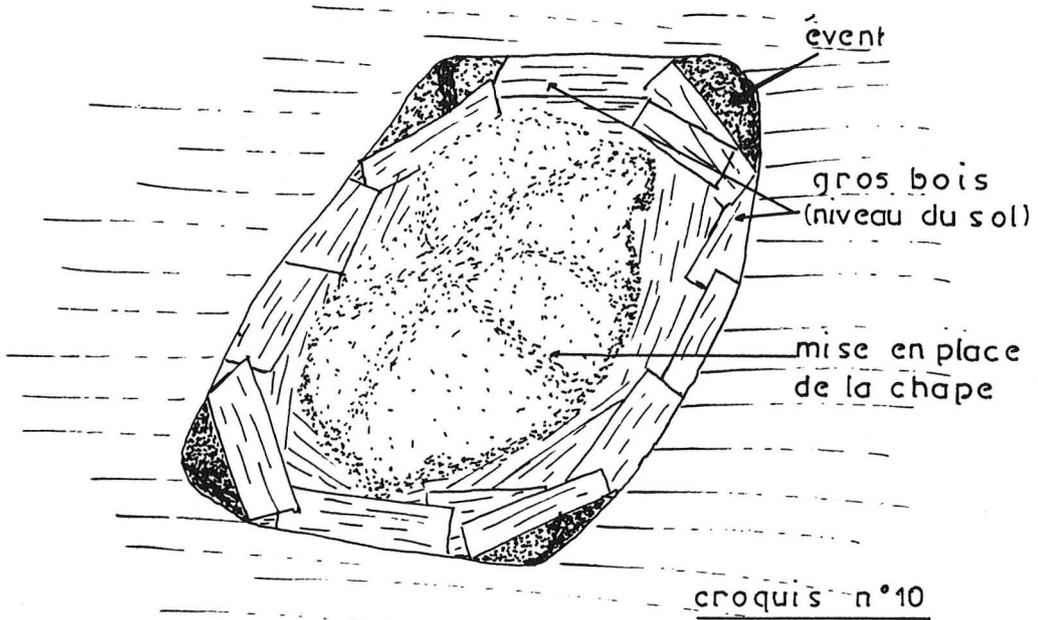
Tableau X . Résultats des cuissons de la seconde série d'expérimentations .

| Foyer | T° maximales atteintes | | atmosphère de cuisson | | durée de la cuisson (h.) |
|-------|------------------------|------------|-----------------------|--------------|--------------------------|
| | base | sommet | s.s. | post-cuisson | |
| A | 600°C | 800°C | R-O | O | 36 |
| B | 300°C | 800-1000°C | R-O | O | 68 |
| C | 100°C | 500°C | R | R | 24 |
| D | 350°C | 600°C | R | R | 25 |

Tableau XI . Résumé des températures et atmosphères de cuisson obtenues dans les foyers de la seconde série expérimentale. R = "réductrice" ou "étouffée", O = oxydante.



Montage des foyers de la seconde série expérimentale ...



Montage des foyers de la seconde série expérimentale. (fin).

II.3/ Troisième série expérimentale . (été 1986).

VARIATION DE L'ENFUMAGE DANS UN MEME FOYER
OU EN FONCTION DU FOYER.

II.3.1) Les éléments de composition des vases .

1a/ l'argile .

A la suite des analyses des vases cuits précédemment nous avons voulu porter toute notre attention sur l'enfumage et le dégraissant organique, et laisser, pour cette expérimentation, l'argile de côté. C'est pourquoi seule l'argile industrielle , n'apportant aucun carbone, a été utilisée.

1b/ le dégraissant .

Comme seul le dégraissant organique nous intéressait, nous avons utilisé une matière organique ancienne datée à 4000 BP par le ^{14}C .

Cette matière organique provient de tourbières riches en macrorestes végétaux et nous a été fournie par J.P.Daugas (Direction des Antiquités de Clermont-Ferrand). Nous avons utilisé de la tourbe plus ou moins sableuse provenant de 2 gisements :

- lieu-dit "Montpertuis" dans la commune de Charmeil (Allier). Ce niveau tourbeux se situe au niveau du battement de la nappe phréatique, le gisement est de type carrière. La datation ^{14}C donne : Ly 3702 : 4890 \pm 120 BP

- lieu-dit "Les moussons" dans la commune de Hauterive (Allier). Il s'agit du même type de gisement en carrière que le précédent. C'est une coupe naturelle sur la rive gauche de l'Allier. La datation ^{14}C donne : Ly 3701 : 3650 \pm 110 BP

Suite à une erreur de manipulation lors de la fabrication des pâtes céramiques, le dégraissant organique s'est

trouvé être pratiquement inexistant et cela nous a conduit à changer notre objectif. L'intérêt a été porté sur l'étude du pourcentage d'imprégnation du carbone d'enfumage dans les céramiques. Nous n'avons pu rapidement recommencer la fabrication des vases car le temps nécessaire à un séchage correct et suffisamment lent nous manquait.

Nous avons donc : - 1 argile
 - pas de dégraissant.

II.3.2) Montage des vases .

Les vases ont été faits par estampage dans un moule de plâtre avec environ 1200g de pâte humide. A partir du même moule, et de la même quantité de pâte, les vases ont été fabriqués à 2 dimensions :

- courts et épais (20 cm de diamètre, 6 cm de profondeur, 1.5 cm d'épaisseur), Série a .
- hauts et fins (20 cm de diamètre, 10 cm de profondeur, 1 cm d'épaisseur), Série b .

Ces variations d'épaisseur ont été réalisées afin d'observer l'influence de ce facteur sur les teneurs finales en carbone des vases.

Vases 1 et 2 : quantité négligeable de matière organique de Montpertuis.

Vases 3 et 4 : quantité négligeable de matière organique de Hauterive.

Les vases ont séché environ 3 mois à l'abri du soleil.

II.3.3) choix du nombre de vases .

Le choix initial de 8 vases par cuisson a été fait en fonction de la taille des foyers, afin qu'il y ait suffisamment de combustible par rapport à la quantité de vases.

3 échantillons furent fabriqués pour effectuer deux

cuissons de type "confiné" pour les comparer, et un échantillonnage de secours.

Nous avons obtenu 3 séries de 8 vases.

II.3.4) Les foyers .

Les cuissons ont été effectuées en fosses profondes puisque ce mode de cuisson semblait convenir, mais les fosses étaient circulaires et non carrées, de dimensions équivalentes aux précédentes, à savoir 1m de diamètre et de profondeur. Le combustible était actuel, composé de brindilles et de bûches fraîchement coupées.

La construction des deux foyers était sensiblement différente :

| <u>1er foyer</u> | <u>2nd foyer</u> |
|--|--|
| - lit épais de brindilles sur toute la base de la fosse | - lit épais de brindilles sur toute la base avec intercalation de bûches (aération). |
| - lit circulaire de branchages | - superposition branchages et bûches en lits circulaires |
| - lit circulaire de bûches | |
| - vases en cercle à la périphérie du foyer | - vases en cercle à la périphérie du foyer |
| - lit circulaire de bois | - lit circulaire de branchages et de bûches |
| - vases | - vases |
| - lit circulaire de bois jusqu'au niveau du sol | - lit circulaire de bois jusqu'au niveau du sol |
| - couronne d'herbe fraîche | - couronne d'herbe fraîche |
| - chape de torchis (argile + paille). Cheminée centrale. | - chape de torchis. Cheminée centrale et 4 événements. |

(croquis n°12 à n°15).

Les vases étaient disposés en cercle, ouverture vers le sol, autour de la cheminée centrale et de telle sorte qu'à chacun des deux étages se trouvaient 2 vases courts et 2 vases hauts. Ils étaient enveloppés, avant leur installation dans le foyer, d'une épaisse couche d'herbe fraîche.

Les différents étages de bois ont été inversés dans leurs directions pour obtenir une meilleure circulation des gaz et éviter l'étouffement du feu.

Dans le second foyer, la cheminée centrale était plus large et 4 événements ont été aménagés dès la mise en place de la chape. En effet la première cuisson a été très difficile à lancer par manque d'aération, et nous a obligés à aménager 1, puis 4 événements, ce qui nous rapprochait des cuissons de la seconde série. Les deux rangées de vases ont été directement posées l'une sur l'autre.

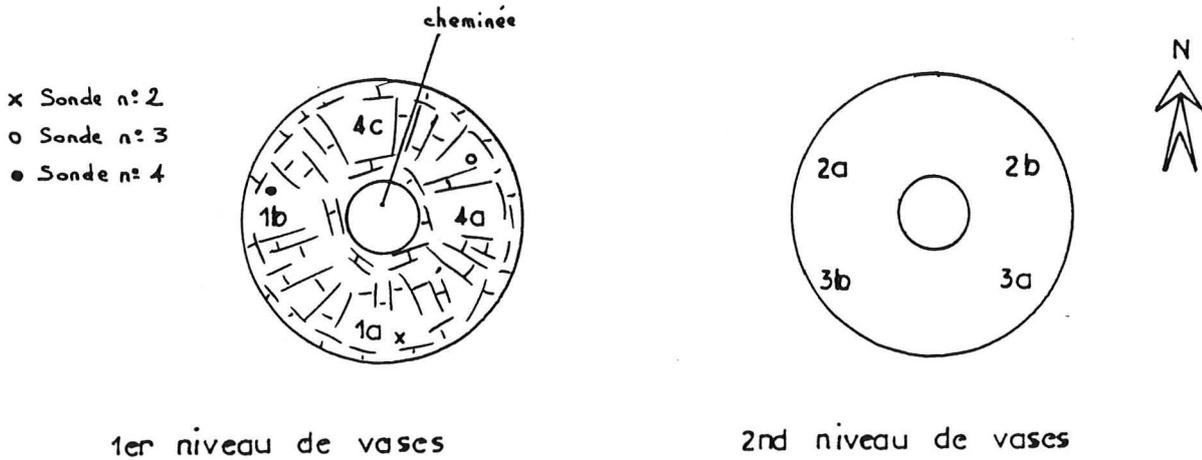
Dans chaque foyer étaient installées 5 sondes thermiques :

- 1 à la base au centre des brindilles (sonde n°1)
- 3 dans les bois entre les rangées de vases
(sondes n°2, 3 et 4)
- 1 dans les bois au sommet du foyer, vers la
cheminée (sonde n°5)

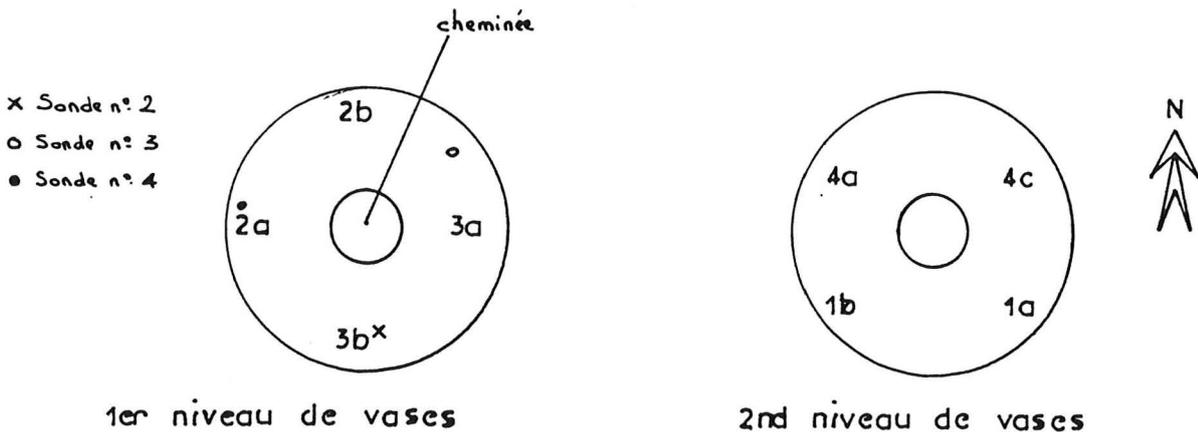
4a/ disposition des vases et des sondes thermiques .

La position des vases a été relevée lors de la construction du foyer et est restée semblable pour les deux cuissons (page suivante).

1er foyer



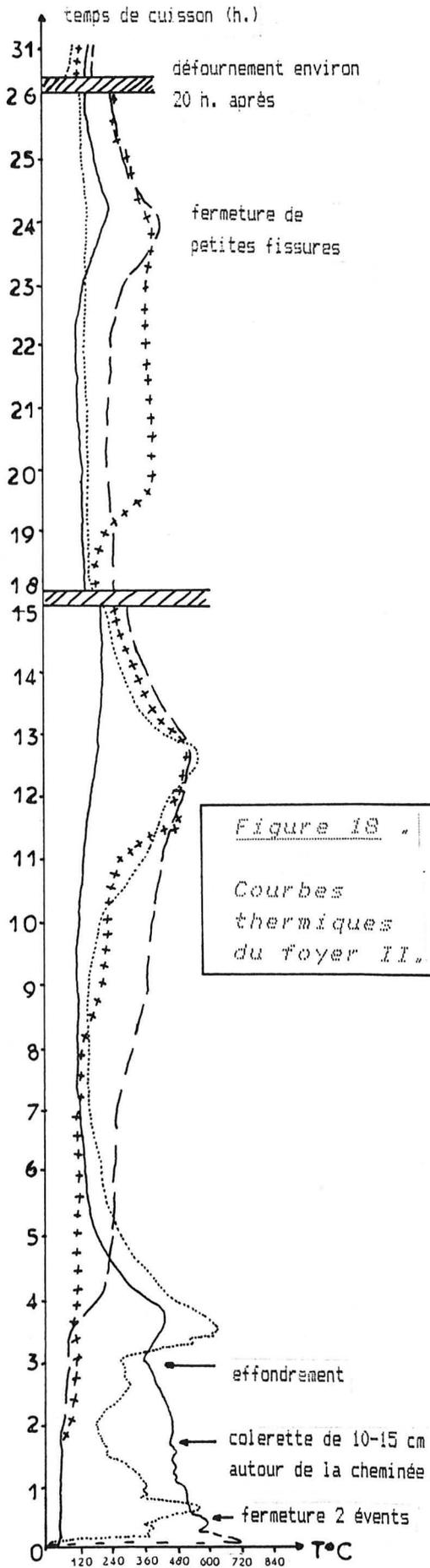
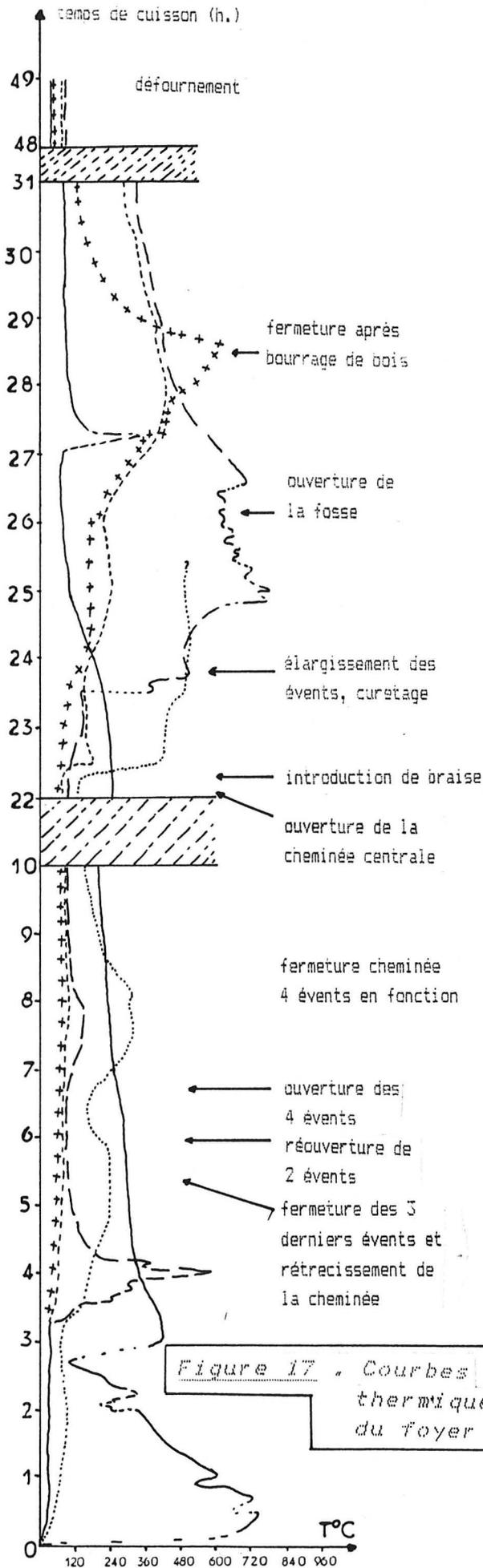
2nd foyer .



4b/ déroulement des cuissons .

- Foyer I .

Le premier foyer après de nombreuses tentatives de mise à feu, après sa fermeture partielle par une chape de torchis, a été conduit tout à fait différemment. Le feu a été lancé en fosse ouverte avec plusieurs charges successives de telle sorte qu'il y ait toujours du combustible non brûlé, puis après une dernière charge le foyer a été totalement refermé. 24 heures après nous avons défourné. Le bois au sommet était carbonisé mais pas brûlé, les brindilles et le bois de la base



également. Les températures atteintes sont restées modestes (500°C en moyenne - figure 17).

- foyer II . Les brindilles de la base ont été "aérées" par des bûches intercalées et 4 événements ont été créés dès la mise en place de la chape. La cheminée centrale était élargie. La mise à feu a été relativement rapide et l'on a essayé de contrôler la combustion par un jeu d'ouverture et de fermeture des événements. Environ 13 heures après la mise à feu la chape était totalement refermée. Le foyer a refroidi lentement. Les températures atteintes sont restées faibles (600°C environ). Le défournement a eu lieu environ 33 heures après la mise à feu (figure 18).

II.3.5) Résultats des cuissons .

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XII.

II.3.6) Conclusions sur les atmosphères de cuisson .

Dans le premier foyer, au cours de la seconde partie de la cuisson (fermeture après bourrage de bois), l'atmosphère a été confinée, et était très riche en éléments volatils.

Les vases obtenus sont très noirs . Les quelques vases plus clairs ont subi une légère décarburation, peut être lors du défournement car le foyer était encore relativement chaud.

Le second foyer qui a été mené tout au long de la cuisson avec la chape, a donné des résultats beaucoup moins bons. Les événements sont restés longtemps ouverts et il est probable qu'une légère décarburation se soit produite avant fermeture totale de la chape. Il aurait fallu, avant fermeture, recharger en bois pour obtenir une grosse quantité d'éléments volatils, une fumée plus chargée en carbone et donc une coloration plus importante des vases.

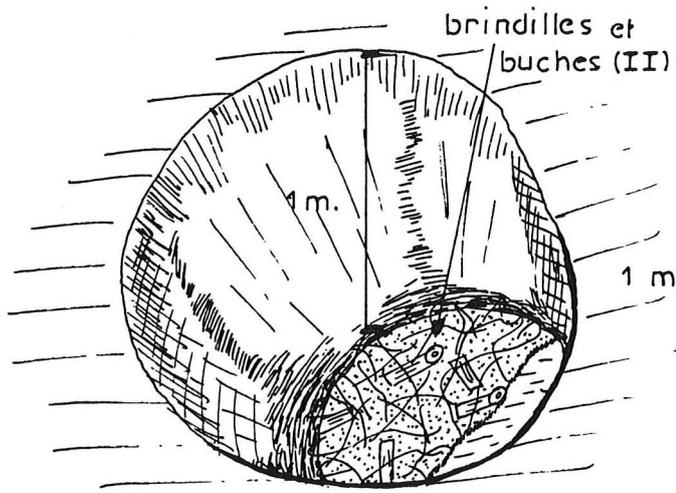
Le tableau XIII résume les atmosphères de cuisson de ces deux foyers de la troisième série expérimentale.

| foyer | nbre de vases | coloration des vases | | | | éléments végétaux |
|-------|---------------|----------------------|--------------------------|-------------|------|---|
| | | rouge | rouge avec taches brunes | brun à noir | noir | |
| II | 8 | - | 3(desquamés) | 3 | 2 | vases noirs entourés d'élts vég. carbonisés |
| I | 8 | - | 1 | 1 | 6 | idem. |

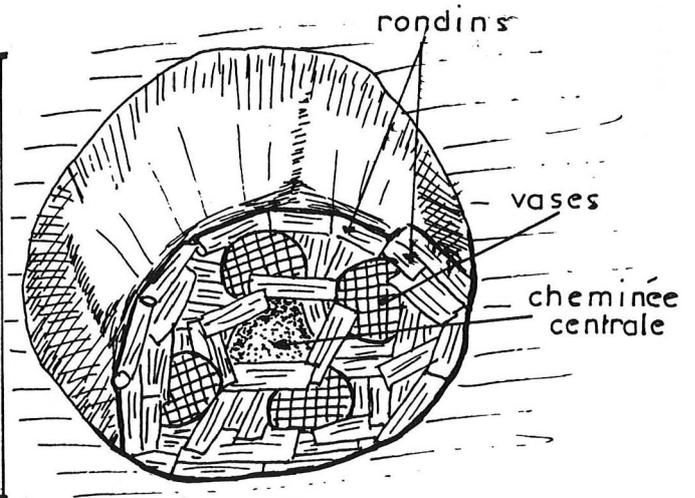
Tableau XII . Résultats des cuissons de la troisième série expérimentale.
De nombreux vases étaient cassés du fait de l'absence de dégraissant.

| foyer | température maxi. atteinte | atmosphères de cuisson | | durée totale de la cuisson (heures) |
|-------|--------------------------------|------------------------|--------------|-------------------------------------|
| | | s.s. | post-cuisson | |
| I | 500°C(fermé) 1000°C(ouvert) | R. | R. | 26 |
| II | | semi-R. | R. | 33 |

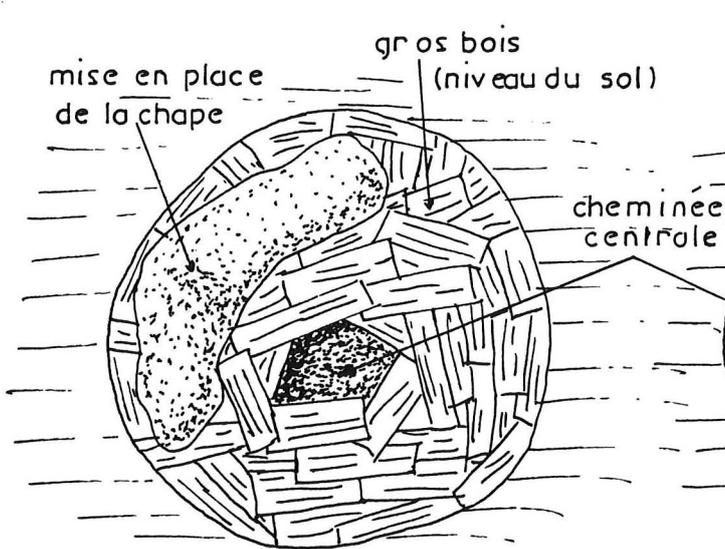
Tableau XIII . résumé des atmosphères et températures de cuisson des foyers de la troisième série expérimentale. R = "réducteur" ou "étouffé", O = oxydante.



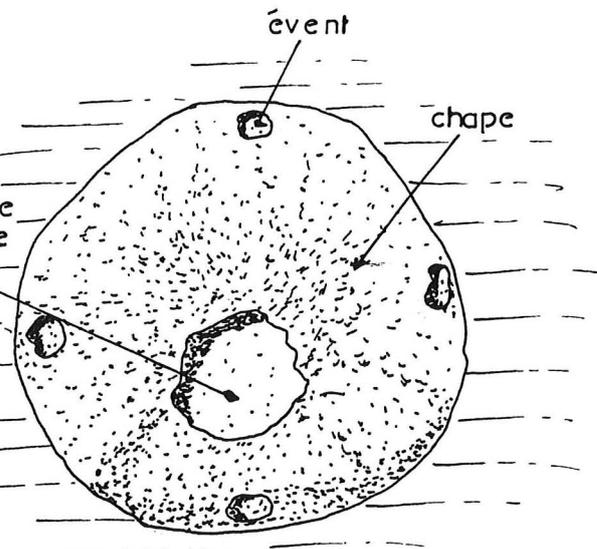
croquis n°12



croquis n°13



croquis n°14



croquis n°15

Montage des foyers de la troisième série expérimentale.

III/ Conclusions sur les expérimentations

Après quelques tâtonnements, nous sommes parvenus à obtenir des atmosphères de cuissons "étouffées" avec des températures suffisamment élevées pour que les vases soient bien cuits. De vases d'abord à dominante rouge, dans les foyers en meule, nous sommes parvenus à obtenir des vases totalement noirs dans les fosses. Mais cette coloration n'a pas été obtenue systématiquement dans tous les foyers en fosse profonde, ce qui montre la difficulté d'obtenir une cuisson dite enfumante dans ce type de foyers primitifs. Il semblerait cependant que le moyen le plus efficace parmi ceux que nous avons utilisés, soit la cuisson des vases en fosse profonde de forme carrée.

Les cuissons en fosse ont été beaucoup plus longues que celles effectuées en meule notamment dans la phase de refroidissement, plus lente et progressive. De ce fait les vases n'ont pas été soumis à des écarts de températures aussi brutaux au cours de la post-cuisson et le nombre de vases brisés s'en est trouvé réduit.

En conclusion, les fosses profondes, et plus particulièrement les fosses carrées, ont donné des céramiques très noires. Ce sont ces vases que nous avons étudié plus particulièrement au cours des analyses chimiques de laboratoire (chapitre III).

note : l'étude thermique des cuissons des campagnes de 1984 et 1985 est faite par Ph. Andrieux dans les cahiers de l'Archéodrome n°2 (1987).

Chapitre III :

LES ANALYSES DE LABORATOIRE.

1ère partie : analyse des argiles utilisées pour la fabrication des vases expérimentaux.

L'argile est l'élément de base essentiel à la confection des poteries. La genèse des roches argileuses est variable et les composés carbonés qu'elles contiennent également.

A partir des trois argiles naturelles utilisées pour la confection des vases expérimentaux (qui sont d'origines assez différentes (chapitre II, page 43)), nous avons tenté d'analyser les relations entre le carbone et les minéraux argileux, et l'influence de divers traitements physico-chimiques sur le comportement du carbone lors des extractions chimiques ou thermiques.

L'argile liasique (page 56), qui est parmi ces trois argiles la plus proche de la composition d'un sol, et donc soumise aux mêmes phénomènes d'altération biochimique, a été analysée plus particulièrement. Le but de cette étude était double :

- d'abord reconnaître les composés organiques présents dans cette argile,

- et surtout, l'approche d'une méthode chimique d'extraction des composés humiques, que l'on retrouve sous forme de polluants dans les tessons qui ont séjourné dans le sol (chapitre I, page 32).

I.1/ Les minéraux argileux .

De nombreuses études ont été faites sur les liaisons organo-minérales présentes dans les sols, et notamment sur les liaisons entre les acides humiques ou fulviques (page 26) et les minéraux argileux.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à ces acides humiques car il s'agit de la fraction organique vraisemblablement toujours présente dans les argiles utilisées par les potiers préhistoriques (chapitre I, page 19).

La nature des composés organiques et des supports minéraux influence les phénomènes d'adsorption (adhérence de substances à la surface des solides). Dans les sols les liaisons se font par attraction d'ions et de molécules d'eau aux particules colloïdales. Les ions ne sont pas très fortement liés et ils sont remplaçables, ou échangeables, par des ions de même charge . (Bruckert, 1979).

Les capacités d'adsorption sont variables d'un minéral argileux à un autre. La kaolinite ($Si_2O_5Al_2(OH)_4$) par exemple est un minéral argileux à très faible capacité d'échanges d'ions, la Montmorillonite ($Si_4O_{10}(Al_{2-x}Mg_x(OH)_2CE_x, nH_2O$; où CE = cation échangeable) a par contre une capacité d'échange d'ions considérable, et l'Illite ($(Si_{4-x}Al_x)O_{10}Al_2(OH)_2K_x$) est intermédiaire (Picon, 1973).

Nous avons donc décidé d'analyser par diffraction X les argiles utilisées lors des expérimentations afin de savoir si elles sont minéralogiquement très différentes et l'influence éventuelle de cette différence sur l'extraction du carbone présent dans ces roches argileuses.

I.1.1) Principe de la diffraction .

Le réseau cristallin de certaines substances se comporte, à l'égard des rayons X (RX) de faible longueur d'onde, comme un réseau de diffraction.

L'échantillon est bombardé par une source de RX, en subissant une rotation d'un angle θ . On obtient alors une diffraction qui est fonction de la distance réticulaire du réseau, car l'angle de diffraction du rayon incident est fonction du plan d'incidence et répond à la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$; θ est connu, λ est fixe, on en déduit donc d).

Le spectre obtenu représente la position et l'intensité des raies de diffraction du produit en fonction de l'angle 2θ .

La détermination minéralogique se fait à partir de tables sur lesquelles sont répertoriés les angles de diffraction ou les distances réticulaires d'un cristal ainsi que leurs intensités relatives, en fonction de la source des rayons X utilisée, tube avec anticathode de Co ou Cu ou Fe...

exemple de table : minéral = Illite, tube de cobalt.

| d(Å) | I(%) | ou | 2 θ | d(Å) | I(%) |
|------|------|----|------------|------|------|
| 10,0 | 100 | | 10,2 | 10 | 100 |
| 4,95 | 20 | | | | |
| 4,48 | 90 | | 23,0 | 4,48 | 90 |
| 3,69 | 20B | | | | |
| 3,33 | 90 | | 31,1 | 3,33 | 90 |
| . | . | | . | . | . |
| . | . | | . | . | . |
| 2,61 | 60 | | 40,60 | 2,61 | 60 |
| . | . | | . | . | . |
| . | . | | . | . | . |
| 1,53 | 60 | | 71,5 | 1,53 | 60 |
| . | . | | . | . | . |
| . | . | | . | . | . |

I.1.2) Mode opératoire .

Les analyses ont été faites au département de géologie sédimentaire de l'UER des sciences de la terre de Lyon I.

Les argiles ont été "dissoutes" dans l'eau distillée puis défloculées par centrifugations successives à 1500t/mn (l'argile reste en suspension dans l'eau malgré la centrifugation). La fraction la plus fine a ensuite été récupérée (loi de Stock = le diamètre des particules en suspension, dans le liquide surnageant le culot de décantation gravimétrique, décroît en fonction du temps), puis centrifugée à 3000t/mn. Le culot a été étalé sur des lames de verre et analysé, après séchage, par diffraction X. L'analyse a été faite sur un échantillon naturel puis sur un échantillon traité une nuit à l'éthylène glycol. Ce traitement permet de distinguer certaines argiles dites "gonflantes" comme la montmorillonite, et qui sont mises en évidences par le déplacement de leurs pics de diffraction après traitement (la distance réticulaire augmente et donc l'angle de diffraction est modifié).

I.1.3) Résultats .

Pour chaque argile nous avons obtenu 2 spectres, l'un sur l'argile naturelle (N.) l'autre sur l'argile traitée à l'éthylène glycol (G.).

Spectres 1 - Il s'agit de l'argile industrielle qui est un mélange d'illite (I) et de kaolinite (K). L'argile enrichie, c'est à dire l'argile industrielle ayant fermentée un an avec de la matière organique fraîche, présente les mêmes minéraux argileux.

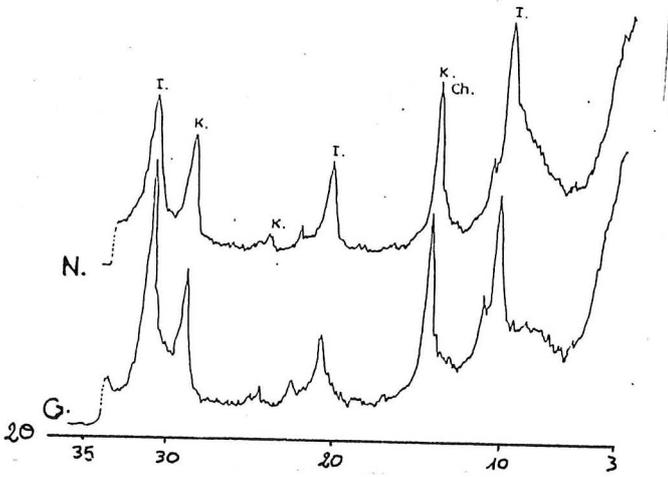
Spectres 2 - Argile karstique, constituée d'un mélange d'illite et de kaolinite avec prédominance de la kaolinite. On y trouve un peu de chlorite (Ch).

Spectres 3 - Argile de percolation (triasique), constituée presque exclusivement d'illite, avec très peu de chlorite.

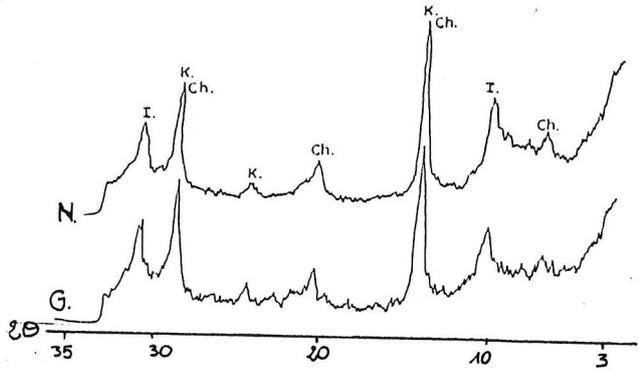
Spectres 4 - Argile de surface (liasique) constituée d'un mélange d'illite et de kaolinite en proportions à

peu près équivalentes.

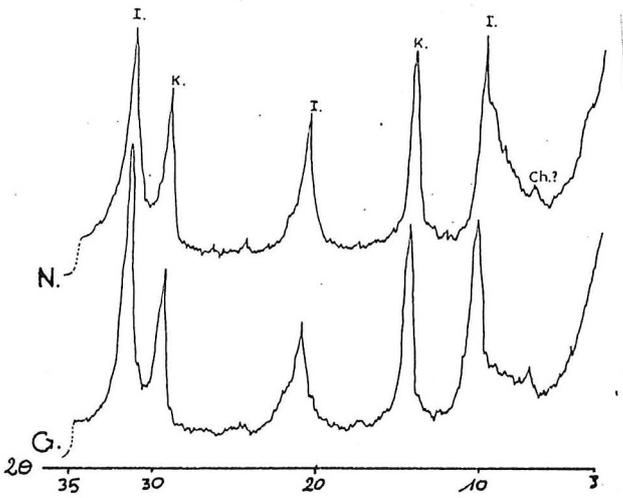
Aucune de ces argiles ne contient de montmorillonite.



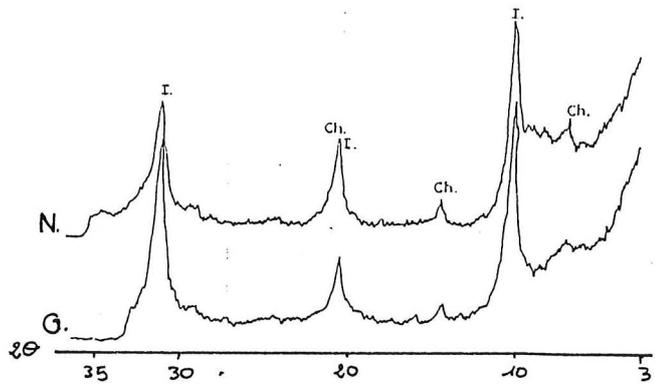
Spectres 1 . Argile industrielle.



Spectres 2 . Argile karstique.



Spectres 3 . Argile de surface.



Spectres 4 . Argile de percolation.

Ces quatre types d'argile sont très semblables dans leur composition minéralogique. Il aurait été intéressant d'avoir deux extrêmes (kaolinite - montmorillonite). Dans le cas

qui se présente il est probable qu'aucune variation notable n'apparaisse dans l'extraction du carbone lié aux minéraux argileux.

| Argile | minéraux argileux |
|-------------------------|--------------------|
| industrielle | illite = kaolinite |
| karstique | kaolinite > illite |
| percolation (triasique) | illite (chlorite) |
| surface (liasique) | illite = kaolinite |

Nature des minéraux argileux des argiles utilisées pour la fabrication des vases expérimentaux.

I.2/ Nature du carbone .

La distinction entre le carbone d'origine organique et le carbone d'origine minérale peut se faire de deux façons, après dosage du carbone total et extraction chlorhydrique des carbonates ($XCO_3 + 2HCl \rightarrow XCl_2 + CO_2 + H_2O$) :

- mesure de la quantité de CO_2 dégagé

ou

- dosage du carbone résiduel dans l'échantillon.

Nous avons choisi d'utiliser le second type de dosage (carbone résiduel).

I.2.1) Principe du dosage .

Les échantillons ont été dosés au laboratoire de microanalyses du CNRS de Solaise (Rhône). Principe détaillé dans l'annexe a.

I.2.2) Mode opératoire .

Les argiles ont été séchées à l'étuve (90°C) puis réduites en poudre (diamètre < 0,5 mm). Une partie a été dosée

telle qu'elle, l'autre a subi d'abord une décarbonatation à l'acide (HCl) à chaud durant 2 heures avec agitation magnétique puis elle a été dosée de la même façon.

Les deux argiles, industrielle et enrichie, ne font pas, ou très peu, d'effervescence et la fraction liquide est de couleur orangé (oxydes de fer).

Les trois autres argiles réagissent bien à l'attaque acide, les fractions liquides sont jaune ou jaune-orangé (oxydes de fer).

Les échantillons ont été rincés jusqu'à neutralisation du pH (6,5-7), puis analysés.

I.2.3) Résultats .

| argile | % carbone total | % carbone après attaque acide (= carbone organique) |
|--------------|-----------------|--|
| industrielle | 0,1 | 0,1 |
| enrichie | 2,6 | 2,3 |
| karstique | 1,8 | 0,6 |
| triasique | 1,9 | 1,0 |
| liasique | 4,7 | 1,1 |

Dosages du carbone total et du carbone organique des argiles utilisées pour la fabrication des vases expérimentaux.

Argile karstique : il s'agit probablement d'une argile de décalcification des roches calcaires et son carbone est d'origine essentiellement minérale. Mais le carbone résiduel après attaque acide reste important (0,6%) compte tenu de l'origine de cette argile. Celle-ci provient d'une grotte dans laquelle ont été

mises en évidence les traces d'une occupation humaine. L'apport de carbone organique peut provenir de cette occupation. Cela serait à confirmer par la présence de phosphore dans l'argile.

Argile de percolation (Triasique) : La teneur en carbone total est identique à celle de l'argile karstique, mais la proportion de carbone organique est légèrement supérieure (1%). Cette argile peut entraîner avec elle des éléments du sol sus-jacent à la grotte et être enrichie en éléments organiques (chapitre II, page 43).

Argile de surface (Liasique) : Cette argile est très riche en carbone (carbone total : 4,7%). Une très grosse proportion de ce carbone est d'origine minérale (3,5%). Cela peut s'expliquer par la proximité immédiate de la falaise calcaire. Carbone organique : 1,1%.

Contrairement à notre attente, nous avons mis en évidence une faible quantité de carbone dans l'argile industrielle. Nous verrons que ce carbone n'est pas sensible aux traitements physico-chimiques que nous avons fait subir aux échantillons. Cette argile de couleur rouge prend une teinte plus brune lorsqu'elle est enrichie en matière organique (argile enrichie) et sa teneur en carbone est très fortement augmentée (2,6% de carbone total, 2,3% de carbone organique).

I.3/ Extraction du carbone organique en fonction de la température

Pour étudier la mobilisation du carbone organique lors de la cuisson primaire, ou lors du brûlage au laboratoire (notamment pour sa datation ^{14}C) nous avons procédé au brûlage de ces argiles à différentes températures, et dans différentes conditions.

Nous avons effectué 4 types de brûlages :

- 1 - décarbonatation des 5 argiles et brûlage sous courant d'oxygène à 3 températures différentes, pendant 30 mn.
- 2 - "cuisson" des 5 argiles en atmosphère étouffée pendant 20 mn puis décarbonatation et brûlage sous courant d'oxygène à 3 températures différentes pendant 30 mn.
- 3 - "cuisson" de 4 argiles (industrielle, enrichie, karstique, triasique) en atmosphère oxydante puis à échanges d'air réduits pendant 1h et 3h, et décarbonatation.
- 4 - "cuisson" de galettes d'argile liasique dans un four électrique, en atmosphère oxydante (atmosphère naturelle), à 2 températures, pendant 2h et 10h.

I.3.1) Appareillages .

Le système de base des trois premiers types de brûlage est schématisé dans la figure 19.

L'échantillon, en poudre, de 1g à 3g, est placé dans une nacelle de quartz à l'intérieur d'un petit tube de quartz. Un four tubulaire à température variable assure le maintien de la température sur toute la périphérie du tube. Quelques variations interviennent en fonction du type de brûlage à effectuer :

- brûlage sous courant d'oxygène : une extrémité du tube reste ouverte, par l'autre on envoie un courant continu d'oxygène pur durant la montée en température, le brûlage, et le refroidissement.
- "cuisson" en atmosphère étouffée : le tube est fermé aux deux extrémités avec à l'une d'elles un système de soupape servant de sécurité en cas de surpression de gaz dans le tube. La fermeture est maintenue durant les trois phases de la "cuisson" (chauffage, maintien, refroidissement).
- "cuisson" en atmosphère oxydante : le brûlage se fait en

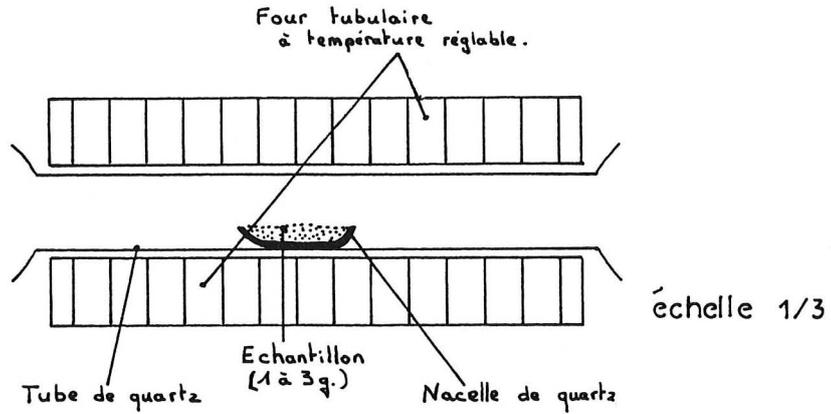


Figure 19 . Schéma du principe de base de brûlage à différentes températures et dans des conditions variables, des argiles utilisées pour la fabrication des vases expérimentaux.

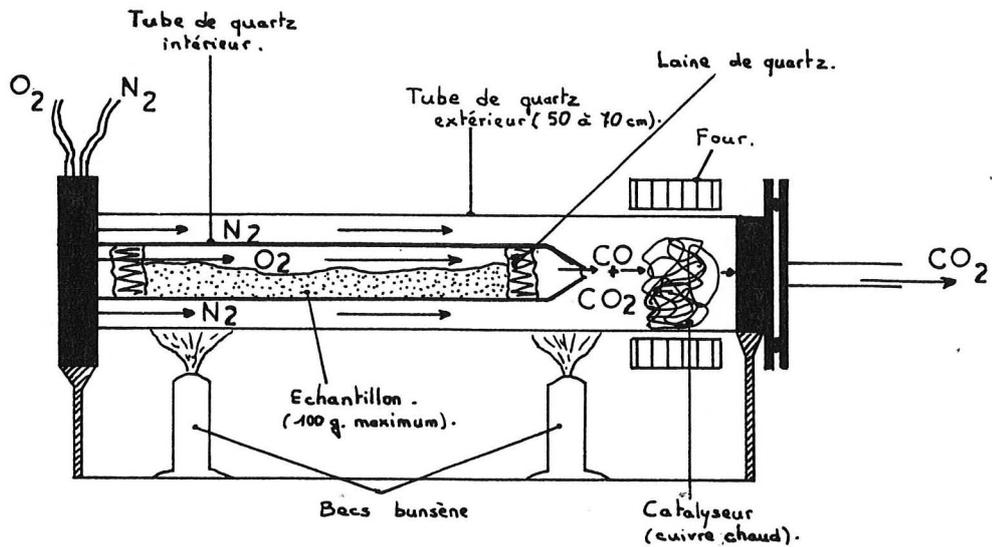


Figure 20 . Représentation schématique du banc de brûlage du laboratoire (CDAL, Lyon) utilisé pour les premières datations de poteries.

laissant les deux extrémités du tube ouvertes, sans intervention.

- "cuisson" en atmosphère à échanges d'air réduits : le tube est fermé, et relié d'un côté à un vase d'expansion (10l) contenant de l'air ambiant. Ce système permet de limiter les apports en oxygène au cours de la cuisson. L'atmosphère est cependant beaucoup moins étouffée que dans le système à soupape décrit plus haut.

Pour la cuisson de l'argile liasique (galettes de 10cm de diamètre et 2 cm d'épaisseur environ) nous avons utilisé un four électrique classique, à l'intérieur duquel ont été déposées les galettes d'argile.

I.3.2) Choix des températures .

2a/ brûlage sous courant d'oxygène

Le choix des températures de brûlage a été fait à partir du matériel présent au laboratoire et sur lequel ont été effectués les essais préliminaires (chapitre I, page 36). Le banc de brûlage était chauffé par des becs bunsen et la température maximale atteinte au point de chauffe était de 450°C (figure 20). Nous avons donc choisi a priori cette température (460°C) pour nos essais.

Il était intéressant d'avoir une température inférieure et une température supérieure à 460°C. Nous avons choisi 300°C et 700°C en nous basant sur les travaux de Jambu et Dupuis (1975). Leurs travaux portaient sur le comportement thermique des liaisons organo-minérales des sols. Ils ont montré qu'une grande partie de la matière humique est extraite entre 180°C et 530°C, et ils ont défini différentes zones thermiques importantes. Nous en avons retenues 4 :

- 270-340°C - les liaisons hydrogène entre colloïdes minéraux et substances humiques sont détruites en provoquant

une décarboxylation (perte des groupements carboxyle = COOH). La température maximale varie avec la nature de la fraction minérale et culmine à 270-280°C avec les hydroxydes de fer, à 280-340°C avec les hydroxydes d'alumine et à 310-320°C avec les silicates.

- 380-410°C - les matières organiques décarboxylées à des températures inférieures sont partiellement ou totalement détruites.
- 550-650°C - oxydation des complexes très stables avec des silicates, phosphates ou aluminates.
- 700-800°C - dissociation des carbonates et oxydation de la matière organique qui a pu être liée aux carbonates formés au cours du chauffage.

2b/ "cuisson" en atmosphère étouffée

Nous avons cherché à voir l'influence d'une cuisson en atmosphère "étouffée" sur la teneur en carbone de l'argile, mais surtout sur les conditions d'extraction du carbone résiduel au cours d'un brûlage sous oxygène pur.

Nous avons choisi une température proche de celles atteintes par les foyers expérimentaux "étouffés" qui étaient de l'ordre de 500°C (chapitre II, tableau XI page 66). Notre four a été réglé à 510°C.

2c/ "cuisson" en atmosphère oxydante et à échanges d'air réduits

Nous avons choisi les températures atteintes par les foyers expérimentaux à atmosphère plutôt oxydante (chapitre I, tableau VIII, page 52). Nous avons choisi la température de 800°C.

2d/ cuisson des galettes d'argile liasique

Nous avons repris les températures expérimentales de 500°C et 800°C.

I.3.3) Résultats

| | | % de carbone (poids) | | | | | | | | | | | |
|--------------|------|----------------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|---------------------|--------------------|
| argile | pure | décarbonatée | brûlage 1 | | | brûlage 2 | | | | brûlage 3 (800°C) | | brûlage 4 (oxydant) | |
| | | | 300°C | 460°C | 700°C | 510°C | 300°C | 460°C | 700°C | 510°C puis | oxyd. | air réduit | 500°C |
| industrielle | 0,1 | 0,1 | - | - | - | 0,1 | - | 0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,1 | - | - |
| enrichie | 2,6 | 2,3 | - | 0,2 | <0,1 | 1,3 | 1,3 | 0,5 | <0,1 | 0,1 | 1,0 | - | - |
| karstique | 1,8 | 0,6 | - | - | - | - | - | - | - | 1h-0,6 3h-0,1 | 1h-0,6 3h-0,1 | - | - |
| triasique | 1,9 | 1,0 | - | - | - | - | - | - | - | 0,1 | 1h-0,4 3h-0,1 | - | - |
| liasique | 4,7 | 1,1 | - | 0,1 | <0,1 | 1,0 | - | <0,1 | <0,1 | - | - | 2h-2,8 10h-0,05 | 2h-2,1 10h-0,01 |

Dosages I.R. du carbone (% poids) dans les argiles après différents traitements thermiques.

Observations

- "cuisson" étouffée à 510°C : sur 3 argiles une seule a une teneur en carbone légèrement inférieure à la teneur de l'argile décarbonatée. Cette argile (enrichie) a produit beaucoup de gaz au cours de ce brûlage, et par le jeu de la soupape une certaine quantité s'est échappée comprenant sans doute une certaine quantité de CO₂, ce qui explique la perte de carbone. Avec les résultats des deux autres argiles (industrielle et liasique), on remarque que l'argile conserve son carbone. Celui-ci a été pyrolysé (décomposition chimique obtenue par chauffage) et les argiles liasique et enrichie sont devenues noires. L'argile industrielle reste rouge. Donc le carbone a subi des modifications, notamment dans ses liaisons avec les autres éléments, mais demeure au sein de l'argile.

- brûlages sous courant d'oxygène.

- T° < ou = à 300°C : un seul échantillon a été dosé, et on ne note aucune modification des teneurs en carbone. La coloration des poudres, à cette température n'est pas du tout modifiée.

- T° < ou = à 460°C : on n'observe pas de variation notable des proportions de carbone dosé, que ce soit avec ou sans "précuisson" étouffée à 510°C. Les pertes sont respectivement de l'ordre de 90% et 95% de carbone. Ce qui nous montre que à 460°C la plus grande part du carbone organique présent dans une argile est consommé sous courant d'oxygène. On observe un début de décoloration des échantillons.

- T° < ou = à 700°C : les pourcentages de carbone dosés sont équivalents à ceux de 460°C. La décoloration des échantillons est très forte, sauf

pour l'argile industrielle qui reste rouge (ce qui est logique puisqu'elle n'était pas noire au départ).

- "cuissons" en atmosphères variables :.

- 500°C : nous avons mis en évidence l'importance du temps de cuisson sur les quantités de carbone dosé, puisque l'argile liasique perd 40% de son carbone en 2h et pratiquement 100% en 10h.

- 800°C : en fait la variation entre les pourcentages de carbone extrait soit en atmosphère oxydante soit avec des échanges d'air réduits est faible. Mais par contre le temps de brûlage est très important :

| | |
|------------------|------------|
| argile karstique | - 0% en 1h |
| | -80% en 3h |
| argile triasique | -60% en 1h |
| | -90% en 3h |

Sur l'argile enrichie l'influence de l'atmosphère est plus marquée (100% en oxydant, 50% en "étouffé").

Cette importance du temps de cuisson peut être due à un problème de diffusion des matières carbonées au sein du tesson.

La température n'a aucun effet sur le carbone de l'argile industrielle.

I.3.4) Discussion des résultats .

On retiendra 2 points de ces analyses :

- la précuisson des argiles, à 510°C, en atmosphère "étouffée" et en four électrique, apporte peu de modifications sur leurs teneurs en carbone et sur l'extraction de ce carbone sous courant d'oxygène. Seule la coloration est modifiée, provoquée par la pyrolyse du carbone.

- A 460°C le carbone est déjà brûlé presque en totalité. Seul le carbone de l'argile industrielle (en quantité extrêmement faible) est conservé.

Dans un tesson de poterie, le carbone de l'argile peut donc être extrait ou mobilisé lors de la cuisson primaire du vase (au moins partiellement). Mais il est probable que dans le cas d'une céramique noire (cuisson en atmosphère "étouffée"), une bonne partie de ce carbone demeure dans la céramique.

Donc pour la datation d'un tesson il faudra sans doute limiter la température de brûlage sous oxygène, au laboratoire, à moins de 450°C, afin d'éviter d'extraire le carbone de l'argile (trop ancien), qui peut résider dans le tesson après sa cuisson primaire.

I.4/ Analyse des matières carbonées de l'argile liasique .

Cette argile a été choisie car elle a été soumise aux phénomènes d'altération biochimique des sols, et il est probable qu'elle contienne des composés organiques correspondant à différents stades du phénomène d'humification. Ce sont les types de composés que l'on peut retrouver dans un tesson après son séjour dans les couches archéologiques, et que l'on a appelé les matières humiques d'origine secondaire (chapitre I, page 32)

Les résultats obtenus à partir de l'analyse de cette argile nous ont été utiles dans la recherche d'un moyen efficace d'extraction de ces composés humiques qui peuvent contaminer certains tessons (annexe c).

L'étude a été menée en deux parties :

- extraction chimique des différents types de composés organiques présents dans l'argile.
- analyses physico-chimiques des diverses fractions obtenues.

L'argile a été analysée à l'état brut (crue) puis après cuisson en four électrique à 500°C et 800°C, 2h et 10h (voir I.3).

I.4.1) Les substances organiques des sols .

Les sols renferment simultanément un ensemble très

hétérogène de matières organiques d'origines variées :

- les matières végétales décomposables, ou matière organique fraîche.
- des matières organiques résistantes ou humine héritée.
- des corps microbiens, ou biomasse.

Sous l'influence de plusieurs facteurs (temps, pression, pH...) la matière organique fraîche subit des modifications biochimiques, c'est ce qu'on appelle l'humification. On peut alors distinguer 2 fractions :

1 - les composés humiques alcalino-solubles, de nature essentiellement aromatique (composés organiques benzéniques).

Ce sont essentiellement les acides fulviques (extractibles par le pyrophosphate de soude mais non précipitables par les acides) et les acides humiques (solubles dans le pyrophosphate de soude et précipitables par les acides). On distingue les acides humiques (AH) libres extractibles par NaOH 0,1N, les AH liés au fer extractibles par un traitement chlorhydrique et les AH liés aux argiles extractibles par un traitement HCl 6N - HF 40% (40 ml - 80 ml).

2 - une fraction inextractible, l'humine d'insolubilisation et les métabolites microbiens (humine microbienne).

L'humine est un produit complexe et hétérogène qui fait partie de la matière organique liée. On distingue trois groupes, les composés très polymérisés (lignine à peine transformée, une solution à pH13 en extrait un peu), les composés très polymérisés liés aux matières minérales (libérés par une attaque acide) dans lesquels on distingue les composés dissous partiellement par une solution à pH13 et ceux liés à l'aluminium et au fer, insolubles à pH13.

Par une suite de traitements chimiques, on peut séparer ces différentes fractions d'un sol ou dans un sédiment (Debras-Guedon, 1967 ; Jacquin, 1967 ; Dommergues, 1970 ; Février, 1981).

Le temps de transformation des matières organiques est long, et chaque fraction est d'âge différent, d'où l'importance d'éliminer ces composés avant la datation de tout échantillon (tableau I).

I.4.2) Extraction chimique des composés organiques de l'argile liasique .

2a/ mode opératoire .

Nous nous sommes inspirés des travaux de A.Février (1981) en y apportant quelques modifications notamment pour les extractions basiques. (page 97).

Aux solutions basiques utilisées nous avons ajouté de la baryte ($Ba(OH)_2, 8H_2O$) qui protège contre la recarbonatation de la solution. L'extraction sodique à différents pH permet une solubilisation sélective des composés organiques (à pH10-11 on extrait principalement les composés humiques alors qu'à pH12-13 on favorise l'extraction des composés fulviques).

I.4.3) Analyses physico-chimiques des fractions obtenues .

Les composés présents dans les sols sont essentiellement de nature aromatique et nous avons insisté au cours des analyses sur ce type de composés.

L'analyse est divisée en deux parties :

- a - analyse du carbone.
- b - analyse des composés organiques.

Les techniques utilisées ne sont pas les mêmes pour l'étude de fractions solides (S) ou liquides (L).

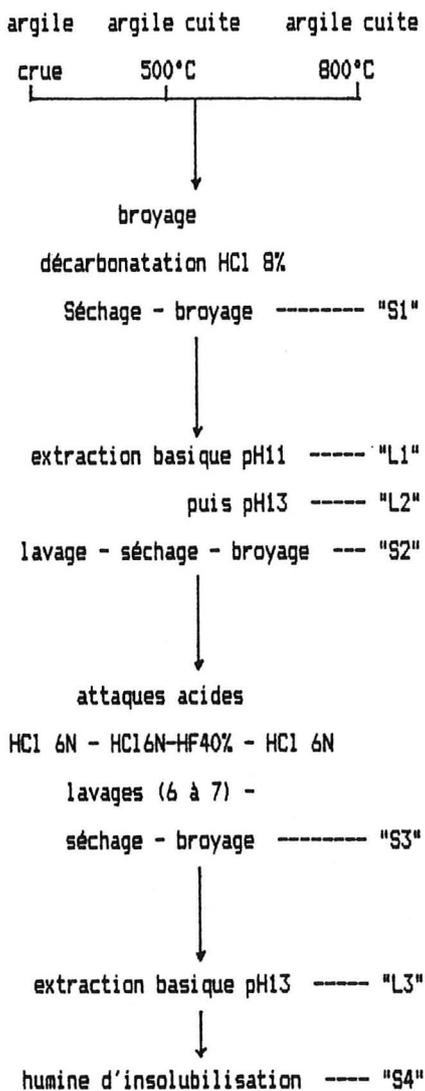
1/ on broie environ 150g d'échantillon au broyeur à bille de façon à obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite traitée par HCl 8%, 1h sous agitation puis au repos une nuit. On centrifuge ensuite à 400t/mn et on lave le résidu. Il sèche 1h à l'étuve à 105°C. Une fraction ("S1") est prélevée pour l'analyse.

2/ On broie à nouveau les 100g de résidu sec qu'on traite avec 200ml de soude pH11, 1h sous agitation et une demi-journée au repos. On centrifuge à 4000t/mn et on récupère le filtrat en fiole bouchée ("L1"). On recommence la même opération avec de la soude à pH13 (filtrat "L2"). Le résidu est lavé et séché à l'étuve. Une fraction ("S2") est prélevée pour l'analyse.

La soude détruit certaines liaisons organo-minérales. Elle provoque une forte dispersion des argiles.

3/ On broie de nouveau le résidu sec. Il en reste environ 90g. La poudre est attaquée par HCl16N à chaud (100°C) sur banc de sable jusqu'à évaporation à sec. Cette extraction permet de briser les liaisons entre le fer et les matières humiques. Le résidu est alors attaqué par un mélange HCl16N-HF40% (40ml-80ml) dans un bécher en teflon. Ce mélange permet de solubiliser les minéraux silicatés et de libérer d'éventuels composés organiques liés aux argiles. Cette attaque est répétée deux fois à chaud (100°C) jusqu'à évaporation des acides. On reprend ensuite une attaque par HCl16N comme la première. Le résidu est lavé et séché à l'étuve. Une fraction ("S3") est prélevée pour l'analyse.

4/ Le résidu sec (environ 3g) est attaqué par 20ml de soude à pH13, 1h sous agitation et une nuit au repos. On centrifuge et on récupère le filtrat ("L3") dans une fiole bouchée. Le résidu ("S4") est lavé et séché à l'étuve.



Mode opératoire utilisé pour la séparation chimique des diverses fractions de composés humiques présents dans l'argile liasique .

3a/ analyses du carbone .

Principe .

1 - sur les résidus solides : le dosage de carbone a été effectué soit au centre de microanalyses du CNRS (Solaise) (analyse IR de la bande caractéristique du CO₂ - voir annexe a) soit au CDAI de Lyon (mesure de la pression de CO₂ - voir annexe b). Dans les deux cas la récupération du gaz se fait après brûlage de la poudre à 1000°C environ et sous courant d'oxygène pur.

2 - sur les fractions liquides : le dosage de carbone a été effectué par spectrométrie d'émission atomique (spectromètre équipé d'une torche à plasma).

L'échantillon, injecté dans la torche à plasma (plasma = gaz fortement ionisé, qui permet d'obtenir de très hautes températures d'excitation), est porté à des températures de l'ordre de 10000°C. Les molécules sont alors entièrement dissociées et la vapeur atomique formée est excitée par l'argon ionisé. En sélectionnant une longueur d'onde d'émission caractéristique du carbone (= 2478,577 Å) et en effectuant un étalonnage à l'aide d'étalons de carbonate de sodium, on peut doser le carbone.

Résultats .

Tableau XIV : % en poids de carbone dans les fractions solides.

Tableau XV : quantités de carbone en ppm dans les fractions liquides.

- Du tableau XIV nous tirons plusieurs observations :
- environ 76% du carbone de cette argile est d'origine minérale.
 - en comparant les fractions "S1" (après décarbonatation) de l'argile crue et des argiles cuites on remarque que
 - la quantité de carbone présente dans l'argile cuite

| nature de l'échantillon | % en poids de carbone |
|-------------------------|-----------------------|
| argile crue | 4,70 |
| S1 | 1,10 |
| S2 | 1,10 |
| S3 | 2,80 |
| S4 | 1,40 |
| argile cuite 500°C-10h- | |
| S1 | 0,05 |
| S2 | 0,05 |
| argile cuite 800°C-10h- | |
| S1 | 0,01 |
| S2 | 0,01 |

Tableau XIV . Dosages I.R. (annexe a) du carbone dans les fractions solides obtenues après différents traitements chimiques, sur l'argile liasique crue ou cuite.

| nature de l'échantillon | carbone (ppm) |
|-------------------------|---------------|
| argile crue | |
| L1 | 60 |
| L2 | 285 |
| argile cuite 500°C-10h- | |
| L1 | - |
| L2 | 90 |
| argile cuite 800°C-10h- | |
| L1 | 280 |
| L2 | 130 |

Tableau XV . Dosages de carbone par spectrométrie d'émission atomique (plasma) sur les jus d'extractions à pH11 (L1) et pH13 (L2) sur l'argile liasique crue ou cuite.

à 500°C représente environ 3% de celle de l'argile crue.

- La quantité de carbone présente dans l'argile cuite à 800°C représente environ 1% de celle de l'argile crue et 33% de celle de l'argile cuite à 500°C.

Ces fractions sont donc très appauvries après cuisson en atmosphère oxydante.

- le résidu S3 est très noir et contient environ 2,8% de carbone. Par élimination des composés silicatés, on a concentré les composés organiques. Une dernière extraction (pH13) en élimine la moitié, le reste correspond à l'humine d'insolubilisation.

Du tableau XV on note que les quantités de carbone extraites à pH13 sont encore importantes, après une première extraction à pH11.

En comparant ces deux tableaux on remarque que l'on ne decelle pas de variation des teneurs en carbone sur les échantillons solides après extractions basiques (S2) et sur les échantillons décarbonatés (S1), mais on met en évidence des quantités non négligeables de carbone dans les jus d'extractions à pH11 et pH13.

en conclusion :

Les dosages de carbone effectués sur les fractions solides sont relativement imprécis, la méthode de dosage n'étant pas suffisamment sensible (voir annexe a).

D'une façon générale l'extraction à pH13 est beaucoup plus efficace qu'à pH11. En traitant les échantillons par une solution basique à ce pH (13) on devrait donc éliminer une partie beaucoup plus importante de matières humiques secondaires, polluantes, qu'à pH11.

3b/ analyse des composés organiques .

principe .

1 - sur les résidus solides : analyse par thermogravimétrie.

Cette méthode permet la mesure continue des variations de poids d'un échantillon maintenu dans une atmosphère déterminée et soumis à une variation régulière de la température. Elle a pour but de déterminer, en fonction de la température, les quantités de constituants volatils dégagées par l'échantillon, et provenant de décompositions internes.

2 - sur les fractions liquides : analyse par spectrométrie d'absorption UV.

Les rayons Ultra-violet (UV) sont des radiations de longueurs d'ondes comprises entre 400 nm et 200 nm environ ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$). L'analyse repose sur la capacité propre à un corps d'absorber des rayonnements. Un rayonnement UV émis par une source est absorbé par l'échantillon, qui peut être plus ou moins dilué. On détermine les longueurs d'ondes absorbées, cette absorption dépend des substances présentes dans la solution. Les limites de détection obtenues sont de l'ordre du ppm : mg/l.

- 1 - THERMOGRAVIMETRIE.

mode opératoire .

Les résidus solides, en poudre sèche, ont été pesés très exactement sur une balance de précision. Les quantités analysées étaient de l'ordre de 1g. La poudre était placée dans un creuset de porcelaine.

Le cycle thermique du four électrique a été imposé d'abord à 50°C/h, puis à 300°C/h, l'atmosphère de brûlage restant l'air ambiant.

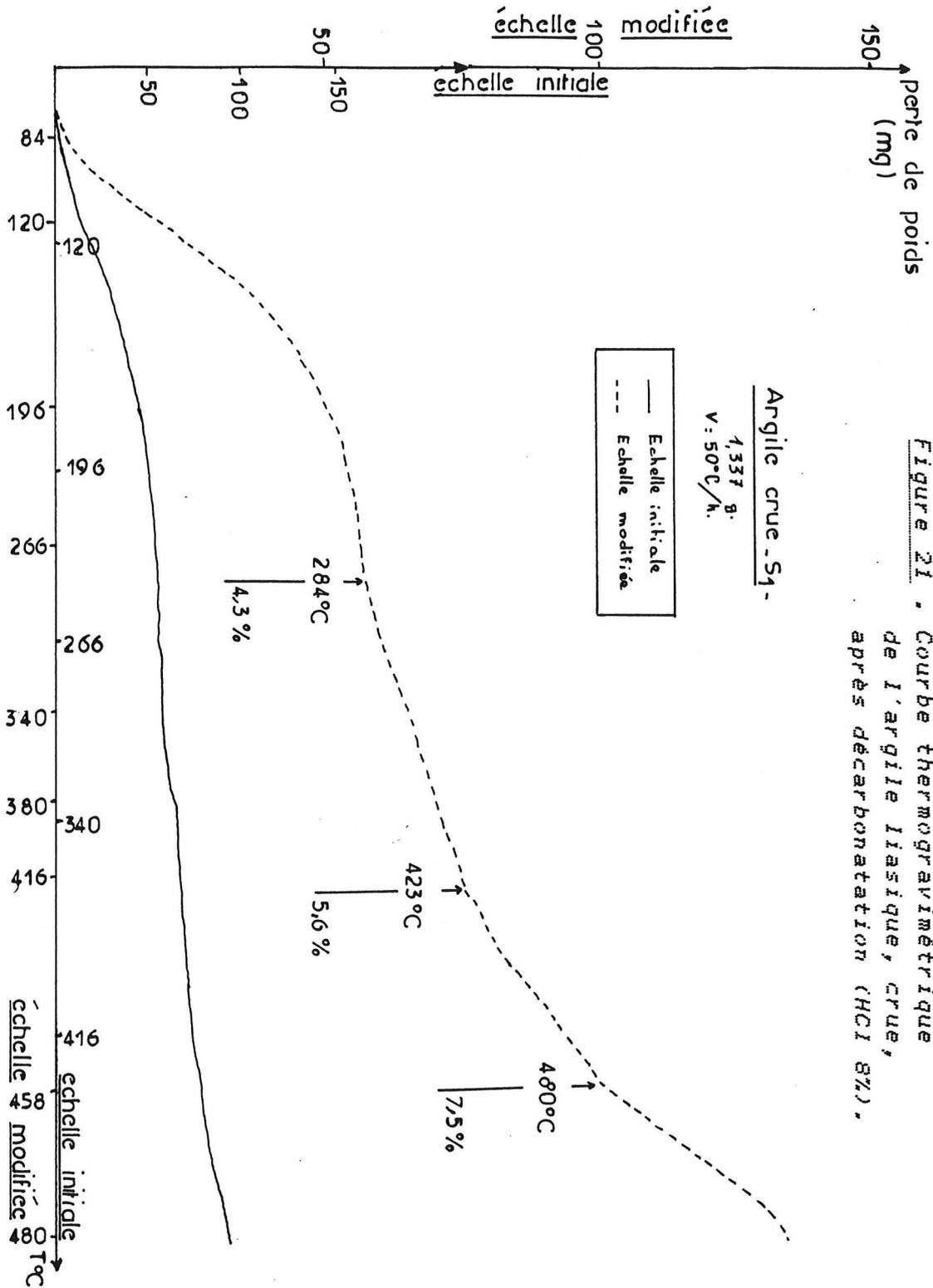


Figure 21 . Courbe thermogravimétrique de l'argile liasique, crue, après décarbonatation (HCl 8%).

Figure 22 . Courbes thermogravimétriques des différentes fractions chimiques de l'argile liasique crue. ("S1" = argile décarbonatée, "S2" = "S1" + 2 extractions basiques, pH11 et pH13, "S3" = "S2" + attaques acides HCl-HF).

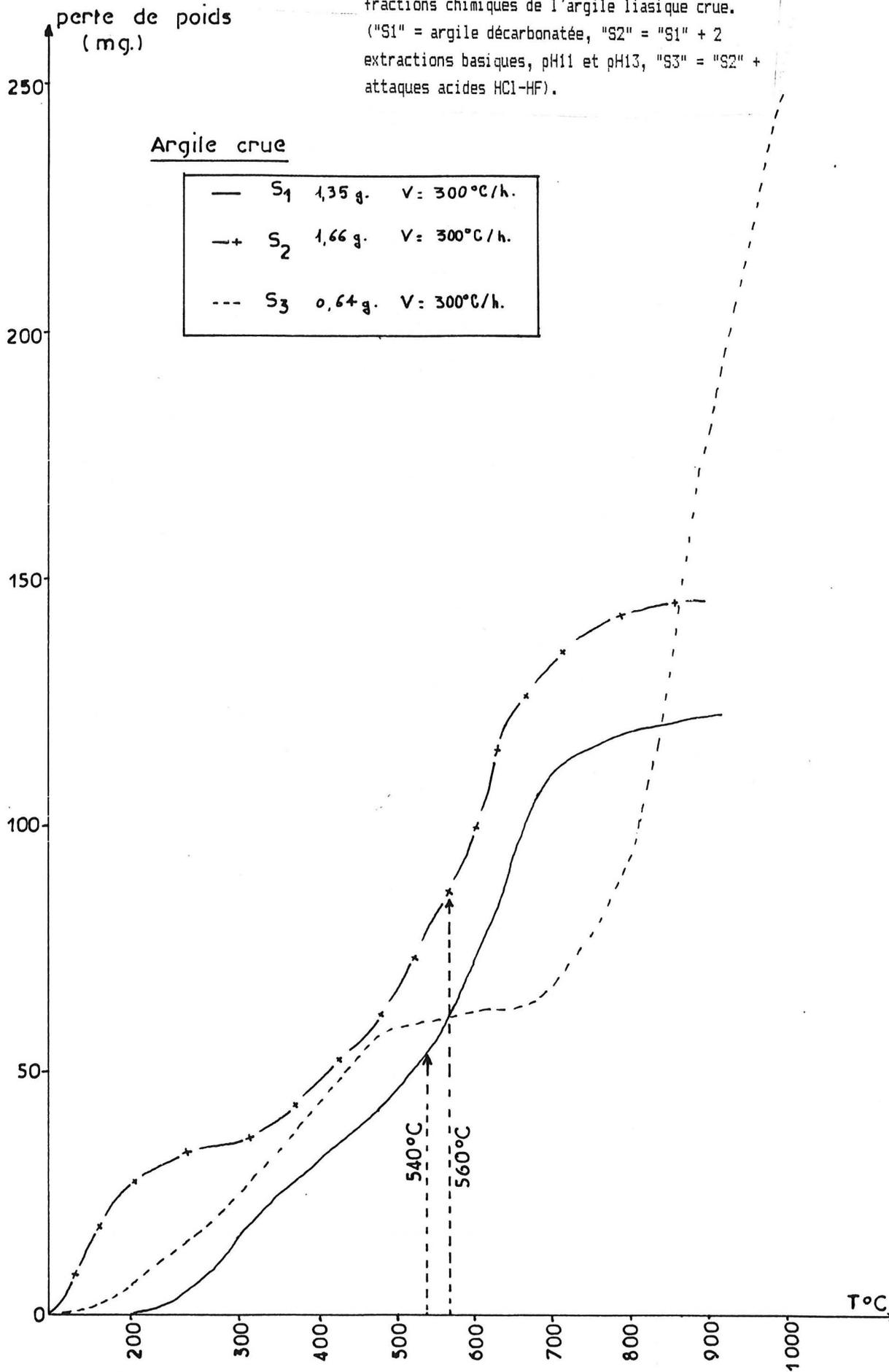
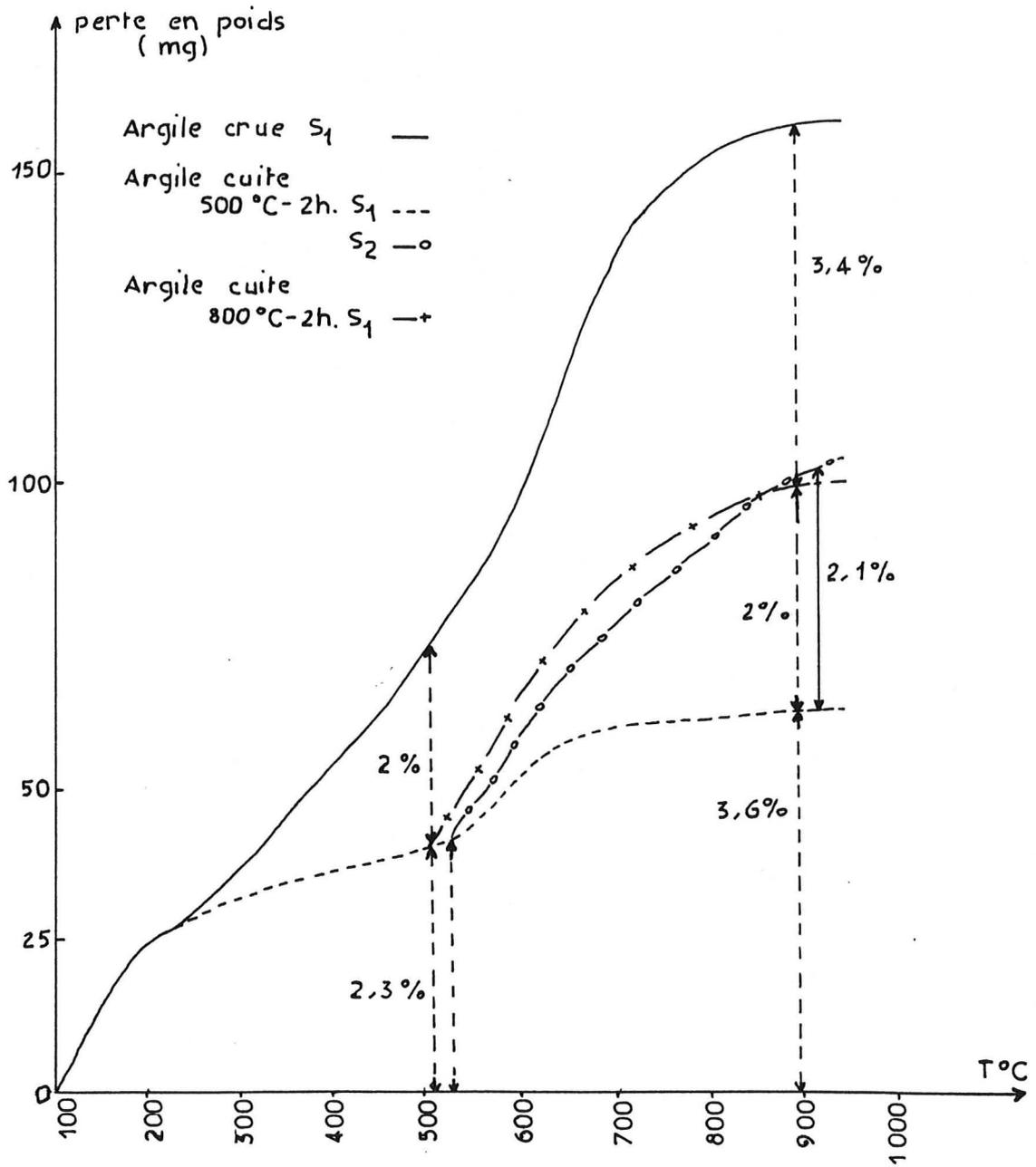


Figure 23 . Courbes thermogravimétriques des fractions "S1" (décarbonatation uniquement) de l'argile liasique crue ou cuite à 500°C ou 800°C, 2 heures, en four électrique.



résultats .

Nous avons obtenu différentes courbes thermogravimétriques (ou ATP) - figures 21, 22, 23 -

- courbe 1 - (figure 21) elle a été effectuée sur l'argile crue décarbonatée avec une vitesse de montée en température très lente (50°C/h). Cette courbe n'est pas exploitable et nous avons modifié l'échelle (échelle verticale x3, échelle horizontale x1,1). Nous y avons noté trois points d'inflexion assez discutables, avec les pertes en poids correspondant. Cette courbe sera laissée de côté.

- courbe 2 - (figure 22) il s'agit de l'analyse de différentes fractions obtenues à partir de l'argile crue. La montée en température était de 300°C/h.

"S1" : on note un point d'inflexion à 540°C avec une perte en poids de l'ordre de 3,5% qui peut être due en partie au départ de l'eau de constitution de la kaolinite (550°C).

"S2" : Cette courbe est assez peu différente de la précédente. Le point d'inflexion est le même (560°C) mais le pourcentage de poids perdu est sensiblement plus élevé (5% environ). Le carbone extrait par le traitement basique est probablement en grande partie un carbone assez stable thermiquement. Une plus grande partie du carbone résiduel est extrait lors du brûlage.

"S3" : Cette courbe a une allure très différente des autres, la plus grande partie des éléments sont extraits après 700-750°C (il s'agit peut être de l'humine d'insolubilisation). On ne retrouve pas de point d'inflexion vers 530-550°C mais un plateau (pas de départ).

- courbe 3 - (figure 23) Nous avons reporté les courbes obtenues sur les fractions "S1" de l'argile crue et cuite à 500°C et 800°C. La montée en température était de 300°C/h. Jusqu'à 530°C les courbes des argiles cuites sont semblables. Au-delà de cette

| température (°C) | % de poids perdu en fonction de la température sur : | | | |
|---------------------|--|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | argile crue S3 | argile crue S4 | argile cuite 500°C -2h- S3 | argile cuite 800°C -2h- S3 |
| 200 | 1,2 | 2,4 | 0,6 | 0,6 |
| 300 | 3,9 | 4,5 | 3,9 | 1,7 |
| 400 | 6,5 | 6,8 | 5,5 | 4,1 |
| 500 | 9,1 | 8,8 | 6,9 | 7,4 |
| 600 | 9,6 | 9,4 | 7,4 | 9,1 |
| 700 | 10,0 | 10,3 | 7,8 | 9,7 |
| 800 | 14,2 | 14,4 | 11,4 | 12,0 |
| 900 | 27,8 | 29,9 | 21,8 | 18,1 |
| 1000 | 38,2 | 35,2 | 35,1 | 31,5 |

Tableau XVI . Pertes de poids en fonction de la température de brûlage sur les fractions solides récupérées après les attaques acides HCl-HF sur l'argile liasique.

| échantillon | % poids perdu par rapport à la quantité initiale. | | % poids perdu par rapport au % total extrait dans les 2 zones. | |
|-------------|---|-----------|--|-----------|
| | 180-340°C | 340-530°C | 180-340°C | 340-530°C |
| argile crue | | | | |
| S1 | 1,4 | 4,0 | 26 | 74 |
| S1 | 1,7 | 2,2 | 44 | 56 |
| S2 | 1,1 | 2,2 | 33 | 67 |
| S3 | 3,1 | 4,5 | 40 | 60 |

Tableau XVII . Pertes de poids en fonction de la température sur différentes fractions récupérées après les traitements chimiques, sur l'argile liasique crue.

température l'argile cuite à 800°C perd 2% en poids de plus que l'argile cuite à 500°C. Il y a peut-être eu un changement de structure ou de combinaison des éléments organiques.

La courbe de l'argile crue se détache des deux autres dès 200°C et les pertes de poids deviennent très nettement supérieures à partir de 530°C. Cette différence est sans doute causée par des départs plus importants de matière organique (une partie de celle-ci a pu être extraite au cours de la cuisson de l'argile). Nous avons reporté sur cette même figure la courbe thermogravimétrique de la fraction "S2" de l'argile cuite à 500°C. La différence entre cette courbe et celle de "S1" est très négligeable.

- tableau XVI - Toutes les courbes effectuées sur les fractions "S3", c'est à dire après les extractions acides HCl-HF ont la même allure (voir courbe 1). Nous avons simplement relevé les pertes de poids en fonction de la température sur ces fractions de l'argile crue ou cuite à 500°C ou 800°C.

On remarque que entre 500°C et 900°C les pertes sont plus importantes sur l'argile cuite à 800°C que celle cuite à 500°C, tout en restant inférieures à celles de l'argile crue.

discussion .

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux zones de températures de 180-340°C et 340-530°C définies par Jambu et Dupuis (1975) comme étant les zones où la presque totalité de la matière organique non liée devrait être extraite.

La première remarque que l'on peut faire est la présence sur pratiquement toutes ces courbes d'un point d'inflexion aux alentours de 530-550°C. Cette température correspond au départ des matières organiques, amorcé dès 180°C.

Dans le tableau XVII nous avons reporté les pertes en poids des différentes fractions obtenues sur l'argile crue, dans les zones de températures de 180-340°C et 340-530°C.

On remarque que pour les trois fractions, les

proportions de poids perdu entre les deux zones thermiques sont très peu différentes, avec cependant une légère augmentation de la proportion de composés extractibles entre 180°C et 340°C sur les argiles cuites.

- 2 - SPECTROMETRIE D'ABSORPTION U.V.

mode opératoire .

Les jus d'extractions sont analysés tel quels par spectrométrie U.V., dans des cuves de quartz. Parallèlement à nos échantillons nous avons analysé un jus de podzol contenant des acides fulviques.

résultats .

Les courbes obtenues donnent l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde émise (de 350 à 200 nm).

Les courbes (figures 24 et 25) présentent un changement de concavité au delà de 250 nm (zone d'absorbance des aromatiques).

Il ne nous a pas été possible, à partir des différentes courbes obtenues, de déterminer les éléments présents dans les jus d'extraction. Les mélanges sont trop complexes et aucun pic n'apparaît clairement. Il se peut même que certains composés minéraux absorbent également.

Nous remarquons que la courbe obtenue sur le jus de podzol (figure 24) a la même allure que celles obtenues à partir de nos échantillons. Nous sommes donc bien en présence d'une majorité de composés humiques et fulviques.

- courbe effectuée sur la fraction "L3" (figure 25) : il s'agit du jus d'extraction (pH13) effectué après les attaques acides HCl-HF. La matière organique liée aux colloïdes minéraux a été libérée et une partie peut alors être extraite par une solution basique. On ne remarque pas de différence notable entre la

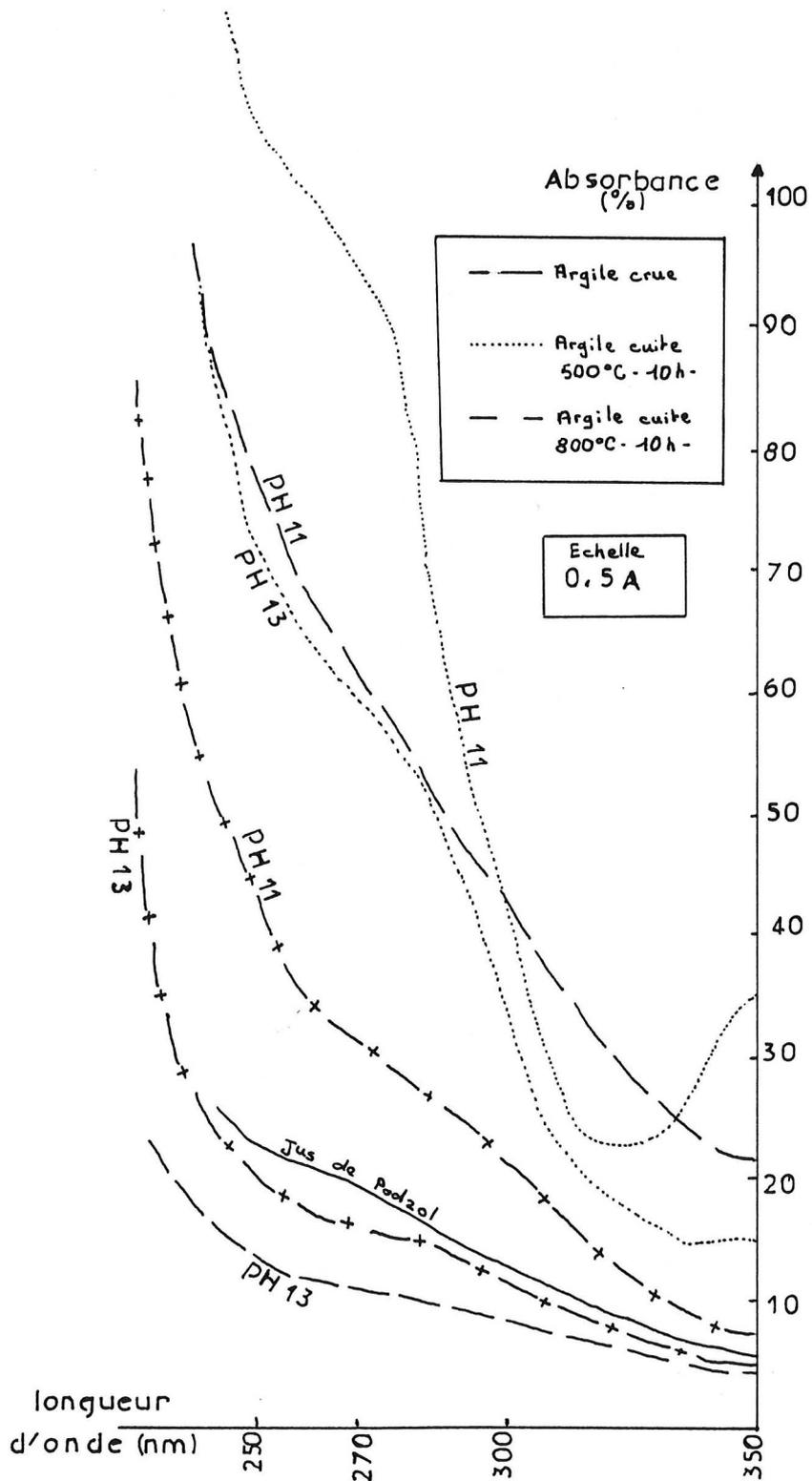
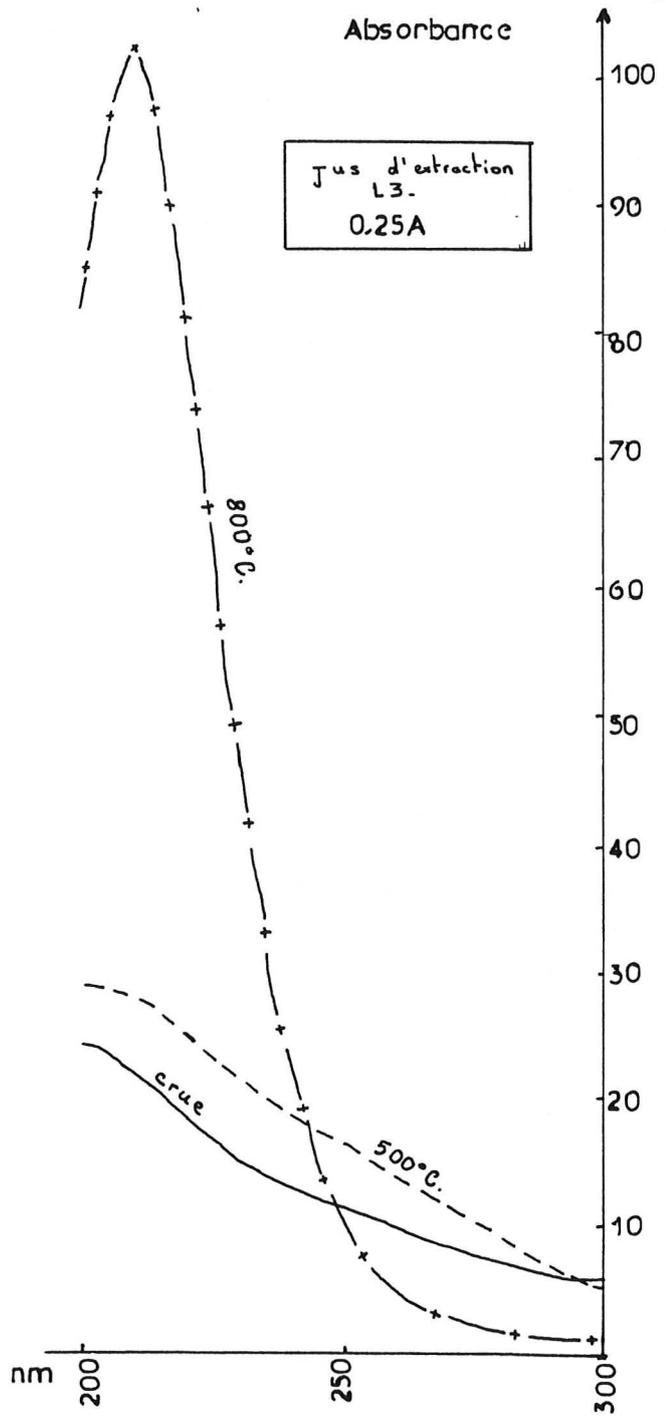


Figure 24 . Spectres d'absorption U.V. des jus d'extraction basique pH11 et pH13 obtenus sur l'argile crue ou cuite à 500°C ou 800°C 10 heures, en four électrique. Spectre de référence d'un jus de podzol.

Figure 25 . Spectres d'absorption U.V. des jus d'extraction basique à pH13, obtenus en fin de traitement de l'argile liasique crue ou cuite. Fraction "L3".



courbe de l'argile crue et celle de l'argile cuite à 500°C. Par contre la courbe de l'argile cuite à 800°C est très différente. Dans la zone de 250-300 nm on extrait beaucoup moins de composés après la cuisson à 800°C. Le pic obtenu dans la zone des longueurs d'onde de 200-250 nm indique la présence de composés organiques différents des composés extraits précédemment. On ne peut les identifier car tous les types de composés organiques absorbent à cette longueur d'onde.

discussion .

- 1 - Les différentes courbes ne nous permettent pas de déterminer précisément le type d'éléments organiques présents, mais elles nous permettent de mettre à nouveau en évidence l'efficacité des deux extractions à pH11 et à pH13.

- 2 - A partir de la courbe de la figure 24, on remarque qu'une partie de la matière organique encore extractible sur l'argile cuite à 500°C a disparu au cours de la cuisson à 800°C. Cette matière organique aurait donc été détruite entre 500°C et 800°C. Cela peut correspondre à la décomposition mise en évidence par l'analyse thermogravimétrique (page 105), vers 530°C.

- 3 - D'une façon générale on remarque que à pH13 on extrait encore une quantité non négligeable de composés organiques sur des échantillons qui ont déjà subi une extraction à pH11.

- Note -

Nous avons essayé d'analyser les résidus solides par la spectrométrie d'absorption moléculaire Infra-Rouge.

Les rayons Infra-rouges (IR) ont des longueurs d'onde situées entre 0,5 et 1000 μ . La zone de radiations I.R. située entre 2 et 15 μ (5000 - 660 cm^{-1}) est la plus utilisée en

chimie organique. Le spectre d'absorption présente un aspect très caractéristique et permet l'analyse des structures des molécules (arrangements entre atomes, distances entre atomes...). Le spectre se présente sous forme de bandes, la position du maximum des bandes d'absorption est exprimé en nombre d'onde (cm^{-1}) leur intensité en absorption. Les bandes obtenues sont comparées à celles obtenues à partir d'éléments connus.

Nous avons obtenu des spectres qui ne nous apportent pas d'information intéressante sur les matières organiques de l'argile liasique. Les sensibilités ne sont pas suffisantes, on a un facteur 100 ou 1000 par rapport à l'analyse U.V.

3c/ Conclusions .

A partir de l'analyse des minéraux argileux, de la nature du carbone et de son extraction en fonction de la température, sur les 5 argiles utilisées pour la fabrication des vases expérimentaux, nous avons pu faire 3 remarques importantes:

- 1 - les minéraux argileux sont simples et représentés presque exclusivement par l'illite et/ou la kaolinite.
- 2 - le carbone subit probablement quelques modifications physico-chimiques lors de la cuisson en atmosphère "étouffée" de l'argile (en four électrique), mais cela n'influence pas de façon notable son dosage au cours du brûlage au laboratoire, sous courant d'oxygène.
- 3 - Dès 450°C on observe le départ d'une très grande partie du carbone par brûlage de l'échantillon, décarbonaté, sous courant d'oxygène.

L'étude particulière de la matière organique de l'argile liasique (proche d'un sol) nous a amenés à faire 5 remarques :

- a - on obtient bien à la fin des traitements chimiques, servant

- à séparer les différentes fractions organiques de cette argile, un résidu insoluble qui est l'humine d'insolubilisation, très lourde. Nous sommes donc bien en présence d'un matériau de composition proche de celle d'un sol.
- b - la cuisson de l'argile, en atmosphère réductrice, provoque une forte diminution de sa teneur en carbone. Cependant après cuisson (à 800°C notamment), une plus grande proportion du carbone présent est extractible par une attaque basique (par rapport à la quantité de carbone extractible sur l'argile crue).
 - c - les extractions sont plus efficaces à pH13 qu'à pH11.
 - d - Il est certain que thermiquement il se passe quelque chose vers 550°C. Il s'agit probablement de la disparition d'une fraction importante de composés organiques.
 - e - Il n'est pas possible à partir des analyses d'absorption U.V. de définir la nature des éléments extraits par les solutions basiques car nous avons à faire à des mélanges très complexes de composés organiques.

Nous retiendrons de ces analyses que lors du traitement des tessons de poterie au laboratoire, après avoir décarbonaté les échantillons par une solution acide (HCl 8%), il faudra effectuer une extraction basique à pH13. Cela permettra d'éliminer une partie très importante de la matière organique, notamment les AH extractibles par NaOH et les AH liés au fer (extractibles par le traitement chlorhydrique). Seuls les AH liés aux minéraux argileux resteront dans le tesson, mais on peut penser qu'ils ne seront pas extraits au cours du brûlage de laboratoire (sous oxygène) si la température reste modérée (<400°C). Il faut cependant vérifier que l'on obtient alors suffisamment de carbone pour effectuer une datation radiocarbone par la méthode des compteurs à scintillation liquide.

2ème partie : analyse du carbone des vases expérimentaux .

L'analyse des argiles utilisées, pour la confection des vases expérimentaux nous a apporté quelques renseignements sur le comportement du carbone qu'elles contiennent, au cours de divers traitements physico-chimiques (page 112).

Dans la céramique, l'argile a été mélangée à d'autres éléments, minéraux ou organiques, et a subi une phase de cuisson particulière (voir chapitre II). Le comportement de son carbone a donc pu être modifié par divers facteurs. En outre, les premiers résultats, obtenus sur les argiles seules, nous ont servi de point de départ dans l'analyse des vases expérimentaux (voir 1ère partie du chapitre III).

Il convient donc maintenant, par diverses analyses de laboratoire sur les tessons fabriqués expérimentalement, de rechercher les températures de brûlage optimales pour la datation des tessons de poteries archéologiques.

II.1) Déroulement des analyses .

Les analyses se sont déroulées en trois phases :

- 1- dosages des teneurs en carbone des vases cuits en fonction de leur composition originelle ou de leur mode de cuisson.
- 2- pourcentages de carbone extraits des vases cuits en fonction de la température de brûlage au laboratoire et en fonction de leur composition originelle.
- 3- mesure de l'activité radiocarbone de différents vases cuits, influence de la température de brûlage au laboratoire.

II.1.1/ Dosages des teneurs en carbone des vases cuits .

Il est important pour effectuer une datation ^{14}C que l'échantillon contienne suffisamment de carbone (voir chapitre I, I.6), p.19). Or, les vases obtenus au cours des

trois séries expérimentales sont de compositions et de colorations très variées (chapitre II). On peut penser à priori qu'un échantillon noir contient plus de carbone qu'un échantillon rouge, mais il ne faut pas oublier que le carbone n'est pas le seul élément colorant d'une céramique, le Fer et le Titane peuvent également être à l'origine d'une couleur noire (Manning, 1975).

Le dosage du carbone contenu dans les vases expérimentaux a donc eu pour but à la fois de tester cette hypothèse de liaison entre la couleur et la teneur en carbone, mais également la recherche des rapports pouvant exister entre la teneur en carbone d'un vase et ses composants de fabrication (argile, dégraissant, cuisson).

1a/ mode opératoire .

- 1ère série expérimentale (p.43). Le nombre de vases analysés a été limité du fait de leur coloration en général très claire. Nous avons effectué 2 séries de mesures :

- des dosages de carbone sur 5 vases provenant d'un même foyer (n°3) mais dont la nature de l'argile de base est variable. Le type de composition est le même à savoir 80% d'argile et 20% de dégraissant minéral.
- des dosages de carbone sur 8 vases de composition équivalente (même argile et même type de dégraissant) provenant des 4 foyers. Nous avons choisi des vases fabriqués à partir de l'argile industrielle car elle n'apporte pas de carbone. C'est l'atmosphère de cuisson, et son influence sur la teneur en carbone, qui est analysée.

Pour les vases présentant de fortes variations de coloration, des échantillons ont été prélevés en différents points du vase en fonction de la teinte.

- 2nde série expérimentale (p.56). Tous les vases provenant des 3 cuissons en fosse fermée ont été analysés.

Leurs teintes étaient dans l'ensemble homogènes et un seul échantillonnage a suffi.

- 3ème série expérimentale (p.69). Tous les vases ont été analysés. Pour les vases provenant du premier foyer un seul échantillonnage par vase a suffi alors que pour ceux du second foyer il a fallu faire en général 2 prélèvements en raison de l'hétérogénéité de leurs colorations.

Les échantillons, de petite taille (de 10g à 60g environ) ont été broyés dans un petit broyeur à lame. La poudre très fine (0,3-0,5 mm) a été décarbonatée par attaque chimique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 8%, une nuit à l'étuve (90°C) pour éliminer tous les carbonates. Après neutralisation du pH à l'aide de plusieurs rinçages, les échantillons ont été séchés à l'étuve.

1.b/ appareillage .

Les échantillons décarbonatés et séchés ont été dosés par Infra-Rouge au laboratoire de microanalyses de Solaise (voir annexe a).

En parallèle certains échantillons ont été dosés par mesure de la pression de CO₂, au laboratoire de radiocarbone (voir annexe b) : il semblait en effet intéressant de pouvoir faire rapidement un dosage de carbone avant la datation de certains échantillons.

Dans les deux systèmes, le dosage se fait après brûlage de l'échantillon, sous forme de poudre, à environ 1000°C, sous courant d'oxygène pur.

1.c/ résultats .

Les résultats des tableaux XVIII et XIX correspondent à l'analyse des vases de la première série expérimentale.

Les résultats de la seconde série sont consignés dans le tableau XX.

Dans le tableau XXI se sont les résultats des analyses des vases de la troisième série.

1.d/ discussion des résultats .

Comme nous nous y attendions, la couleur est fonction de la teneur en carbone, du moins en carbone ne provenant pas des carbonates.

Des tableaux XVIII et XIX nous retiendrons que de faibles variations de couleur ne traduisent pas des teneurs différentes en carbone, alors qu'un fort contraste (par exemple avec d'importantes zones noires) résulte de concentrations en carbone très différentes.

L'atmosphère de cuisson a une influence importante sur la teneur en carbone de la céramique, puisque :

- dans les foyers oxydants environ 90% des vases ont des teneurs en carbone très inférieures à 1% (tableaux XVIII et XIX).

- dans les foyers "étouffés" environ 90% des vases ont des teneurs supérieures à 1% (tableau XX, foyers B et C).

Cette observation va bien dans le sens de la première puisque la majorité des vases cuits en fosse fermée sont de couleur très foncée.

L'importance de la composition du vase est également mise en évidence. En effet la majorité des vases à teneur plus forte en carbone ont été enrichis en matière organique avant la cuisson : ce sont 70% des vases dont la teneur est supérieure à 2% de carbone.

Cette observation peut être mise en rapport avec les atmosphères de cuisson car dans un vase cuit en atmosphère "étouffée" les éléments organiques sont carbonisés mais pas totalement consommés comme cela peut être le cas lors d'une cuisson oxydante.

| composition du vase | couleur de l'échantillon | % de carbone (I.R.) |
|---------------------------------|--|---------------------|
| argile industrielle et calcite | faces rouges à grises coeur rouge | 0,10 |
| argile enrichie et chamotte | faces brunes à grises coeur brun à noir | 0,30 |
| argile industrielle et chamotte | coeur rouge ou coeur brun | 0,20 |
| argile karstique et calcite | 1 face noire, coeur rouge faces grisées, coeur brun | 0,60 0,20 |
| argile liasique et calcite | rouge noire | 0,60 1,60 |

Tableau XVIII . Dosages de carbone de 5 vases provenant du foyer n°3 de la première série expérimentale.

| composition du vase | % de carbone (I.R.) | foyer | | | |
|---|---------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|
| | | n°1 | n°2 | n°3 | n°4 |
| argile industrielle 80% chaux 20% | avant HCl | - brun | 0,10 brun rosé | 0,20 brun clair | 0,20 rouille |
| | après HCl | 0,30 | 0,10 | 0,20 | - |
| argile industrielle 70% chaux 20% m.o. 10% | avant HCl | 0,50 brun très foncé | 0,20 brun rouille | 0,40 rouille brun | 0,20 rouille |
| | après HCl | 0,15 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |

Tableau XIX . Dosages de carbone de 8 vases provenant des 4 foyers de la première série expérimentale.

| composition du vase | | | % de carbone après HCl (I.R.) | | | % de carbone après HCl (CO ₂) | | | |
|--|------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------|------------|---|------------|------------|------|
| argile | dégraissant minéral | dégraissant organique | foyer B | foyer C | foyer D | foyer B | foyer C | foyer D | |
| i n d u s t r i e l l e | c h a u x | 20% | 0% | 1,70 | 1,10 | 1,65 | - | - | 1,50 |
| | | 10% | 0,50 | 1,50 | 1,55 | - | - | - | |
| | 40% | 0% | 1,55 | 5,50 | 3,50 | - | - | - | |
| | | 10% | 4,70 | 6,30 | 4,90 | - | - | - | |
| | s a b l e | 20% | 0% | 0,10 | 0,90 | 0,20 | - | - | 0,20 |
| | | | 10% | 0,30 | 1,45 | 1,20 | 0,10 | - | 1,00 |
| | | 40% | 0% | 0,15 | 0,65 | 0,70 | 0,10 | - | 0,50 |
| | | | 10% | 0,15 | 1,15 | 0,80 | - | - | 0,50 |
| e n r i c h i e | c h a u x | 20% | 0% | 0,50 | 1,35 | 2,20 | - | - | 2,60 |
| | | 40% | 0% | 2,30 | 1,70 | 3,60 | 2,80 | - | - |
| | s a b l e | 20% | 0% | 0,20 | 2,85 | 2,00 | 0,10 | - | 2,00 |
| | | 40% | 0% | 0,30 | 1,70 | 2,15 | - | - | - |
| l i a s i q u e | c h a u x | 20% | 0% | - | - | - | - | - | - |
| | | 10% | 1,10 | 7,50 | 4,80 | - | - | 5,20 | |
| | 40% | 0% | - | - | - | - | - | - | |
| | | 10% | 3,15 | 5,60 | 1,10 | - | 5,90 | - | |
| | s a b l e | 20% | 0% | 0,20 | 1,65 | 5,60 | - | - | - |
| | | | 10% | 0,30 | 3,75 | 2,40 | - | - | - |
| | | 40% | 0% | 0,20 | 1,75 | 1,50 | - | - | - |
| | | | 10% | 0,20 | 1,50 | 5,90 | - | - | - |

Tableau XX . Dosages de carbone des vases cuits en fosses profondes dans la seconde série expérimentale.

| foyer | | référence du vase | | | | | | | |
|-------|-----------------------------|-------------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | 1a | 1b | 2a | 2b | 3a | 3b | 4a | 4b |
| | %C. de la pâte crue | 0,15 | 0,15 | 0,20 | 0,20 | 0,30 | 0,30 | 0,10 | 0,10 |
| I | %C. du vase | 0,50 | 0,80 | 0,30 | 0,30 | 0,45 | 0,40 | 0,65 | 1,20 |
| | couleur de l'échantillon | brun gris | brun | brun | brun clair | brun clair | brun | brun clair | brun foncé |
| II | %C. du vase | 0,55 | 0,30 | 0,30 | 0,50 | 0,50 | 0,85 | 0,05 | 0,50 |
| | couleur de l'échantillon | gris foncé | gris foncé | gris foncé | sable orang. | gris foncé | gris foncé | beige | brun |

Tableau XXI . Dosages de carbone des vases de la troisième série expérimentale.

A partir du tableau XXI nous observons que :

- les teneurs en carbone sont toutes inférieures à 1%, or certains vases sont très noirs. Nous mettons à nouveau en évidence l'importance de la matière organique dans les vases des autres séries contenant plus de 1% de carbone.

- en général, les teneurs en carbone après la cuisson sont supérieures à celles des pâtes céramiques crues. Il existe donc bien un apport plus ou moins important de carbone par enfumage.

En conclusion nous pouvons dire que la teneur en carbone nécessaire à l'analyse du ^{14}C d'un vase a de plus grandes chances d'être atteinte si le vase est de couleur foncée.

II.1.2/ Extractions du carbone en fonction de la température

Il est important pour la datation de savoir quel type de carbone est extrait de l'échantillon lors de son brûlage au laboratoire, sous courant d'oxygène.

Le même type d'étude que celle effectuée sur les argiles (matière première essentielle à la fabrication des vases) -décrite dans la première partie du chapitre III- a été repris sur les vases expérimentaux, fabriqués à partir de ces argiles.

2.a/ mode opératoire .

Comme pour le dosage de carbone les échantillons ont été broyés, décarbonatés, neutralisés à pH6,5-7 et séchés à l'étuve (90°C).

Les poudres obtenues ont été brûlées à différentes températures. Les échantillons étaient très petits, de l'ordre de 1g à 3g. Ils ont été dosés en carbone avant et après brûlage, par mesure de la pression de CO_2 (annexe b).

- 1ère série expérimentale . La première approche a été faite sur 1 vase provenant du foyer n°1, sur lequel se distinguaient 3 zones de colorations très différentes. Nous en avons tiré 3 échantillons qui ont été brûlés sous courant d'oxygène à des températures comprises entre 430°C et 600°C.

- 2nde série expérimentale . Une vingtaine de vases, choisis en fonction de leurs teneurs en carbone et de leur composition ont été analysés. Les échantillons étaient composés de tous les types d'argiles, avec ou sans matière organique ajoutée, et leurs teneurs en carbone (pour des vases équivalents mais cuits dans des foyers différents) variaient de façon notable. 2 séries ont été faites :

- les températures de brûlage ont été celles utilisées sur les argiles (p.89), 300°C ; 430°C ; 700°C, pendant 3-4 heures.

- les températures de brûlage ont été très légèrement modifiées, elles étaient de 340°C - 430°C et 655°C, pendant 10 ou 30 mn. Ces températures correspondent aux zones caractéristiques définies par Jambu et Dupuis (1975) décrites p.89.

2.b/ appareillage .

L'appareillage est le même que celui utilisé pour le brûlage des argiles, et décrit page 87 .

2.c/ résultats .

Nous avons obtenu 5 tableaux. Le tableau XXII correspond à la première série expérimentale. Les tableaux XXIII, XXIV, XXV et XXVI correspondent à la seconde.

2.d/ discussion des résultats .

Du tableau XXII nous retiendrons que l'échantillon le plus riche en carbone, et le plus noir, est très appauvri en carbone dès 550°C. Le plus clair, contenant très peu de carbone,

n'en perd pratiquement pas, quelle que soit la température de brûlage. L'échantillon brun est laissé de côté car mal décarbonaté.

Donc, le carbone, présent dans un tesson clair en faible quantité, est très difficilement extractible à 600°C, alors que celui présent dans un tesson noir, en très grande quantité, est pratiquement extrait en totalité à 550°C. Cela peut s'expliquer par le fait que ce carbone facilement extractible a été oxydé, dans la zone claire du vase, lors de sa cuisson primaire.

Du tableau XXIII nous avons tiré les courbes de la figure 26. La répartition semble tout à fait alléatoire avec cependant une plus forte concentration des vases enrichis en matière organique dans la zone de 65-100% de carbone extrait, dès 300°C.

Le carbone provenant de la matière organique, lorsqu'il n'a pas été totalement brûlé au cours de la cuisson primaire du vase, est facilement extractible au laboratoire, à de faibles températures.

Du tableau XXIV nous avons tiré les courbes de la figure 27. En fait entre 300°C et 460°C ce sont les mêmes que celles de la figure 26.

- 300°C - 47% des échantillons perdent plus de 60% de carbone, dont - 67% contiennent, avant brûlage, plus de 3% de carbone.
 - 90% sont enrichis en matière organique.
- 53% des échantillons perdent moins de 40% de carbone, dont - 62% contiennent, avant brûlage, plus de 3% de carbone.
 - 30% sont enrichis en matière organique.
- 460°C - 65% des échantillons perdent plus de 60% de carbone, dont - 73% sont enrichis en matière organique.

| couleur du vase | %C. après HCl | T° de grillage. 3 - 4 h. | %C. après grillage | %C. perdu | couleur après grillage |
|-----------------|---------------|--------------------------|--------------------|-----------|------------------------|
| noir | 1,7 | 550°C | 0,05 | 95 | beige clair |
| | | 600°C | 0,10 | 95 | beige |
| brun | 1,9 | 430°C | 1,50 | 20 | brun |
| | | 600°C | 1,25 | 35 | rouge |
| rouge | 0,3 | 600°C | 0,30 | 0 | rouge |
| | | 600°C | 0,20 | 15 | rouge |

Tableau XXII . Variation des teneurs en carbone lors du brûlage sous oxygène de 3 zones d'un même vase de la première série expérimentale (argile liasique et calcite, foyer n°1).

| argile | dégraissant | %C. | 300°C | | 430°C | | 700°C | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|-----|
| | | | %C.restant | %C.perdu | %C.restant | %C.perdu | %C.restant | %C.perdu | |
| l i a s i q u e | sable | 0,20 | 0,15 | 25 | 0,03 | 85 | 0,04 | 85 | |
| | | 5,60 | 3,50 | 40 | 2,40 | 60 | 1,10 | 80 | |
| | sable et m.o. | 0,35 | 0,10 | 77 | 0,01 | 95 | 0,05 | 85 | |
| | | 2,25 | 0,80 | 66 | 0,15 | 95 | 0,10 | 95 | |
| | | 3,75 | 0,80 | 79 | 0,05 | 100 | 0,05 | 100 | |
| | chaux et m.o. | 1,25 | 1,40 | 0 | 1,00 | 20 | 0,40 | 70 | |
| | | 4,75 | 5,00 | 0 | 4,20 | 10 | 2,85 | 40 | |
| | | 7,50 | 1,85 | 75 | 0,95 | 85 | 0,60 | 90 | |
| | | 3,15 | 3,45 | 0 | 1,85 | 40 | 0,00 | 100 | |
| | | 5,60 | 3,75 | 33 | 0,44 | 90 | - | - | |
| | i n d u s t r . | sable | 0,15 | - | - | 0,01 | 95 | 0,04 | 70 |
| | | | 0,75 | 0,25 | 65 | 0,05 | 90 | 0,05 | 90 |
| chaux | | 1,55 | 0,65 | 60 | 0,20 | 90 | 1,65 | 0 | |
| | | 3,80 | 3,45 | 10 | 1,30 | 65 | 0,15 | 95 | |
| | | 5,55 | 4,90 | 10 | 2,15 | 60 | 1,20 | 80 | |
| chaux et m.o. | | 4,65 | 3,45 | 25 | 3,35 | 30 | 1,20 | 75 | |
| | | 4,90 | 4,15 | 15 | 4,60 | 05 | 3,40 | 30 | |
| | | 6,30 | 4,55 | 25 | 4,45 | 30 | 1,95 | 70 | |
| e n r i c h. | | sable | 0,20 | 0,02 | 90 | 0,05 | 90 | 0,02 | 90 |
| | | | 1,95 | 0,70 | 65 | 0,20 | 90 | 0,05 | 100 |
| | | | 2,20 | 0,20 | 90 | 0,05 | 100 | - | - |
| | | chaux | 3,60 | 1,00 | 70 | 0,10 | 95 | 0,20 | 95 |
| | 1,70 | | 0,70 | 60 | - | - | - | - | |
| | | | | | | | | | |

Tableau XXIII . Variations des teneurs en carbone de divers vases de la seconde série expérimentale.

| argile | dégraissant | %C. | 300°C | 430°C |
|--------------------------------------|-----------------------------|-------|----------|----------|
| | | | %C.perdu | %C.perdu |
| l i a s i q u e | sable | 0,20 | 20 | 75 |
| | | 4,50 | 35 | 60 |
| | sable et m.o. | 0,30 | 75 | 95 |
| | | 2,20 | 65 | 95 |
| | chaux et m.o. | 3,70 | 80 | 100 |
| | | 0,85 | 0 | 20 |
| | | 1,90 | 0 | 10 |
| | | 6,90 | 75 | 85 |
| | | 3,15 | 0 | 40 |
| | | 2,90 | 33 | 90 |
| i n d u s t r . | sable | 0,15 | - | 95 |
| | | 0,75 | 60 | 90 |
| | chaux | - | - | - |
| | | 3,60 | 05 | 65 |
| | | 4,40 | 15 | 60 |
| | chaux et m.o. | 3,50 | 25 | 30 |
| | | 1,50 | 15 | 05 |
| | | 4,30 | 25 | 30 |
| | e n r i c h. | sable | 0,15 | 85 |
| 1,90 | | | 65 | 90 |
| - | | | - | - |
| chaux | | 3,55 | 70 | 95 |
| | - | - | - | |

Tableau XXIV . Tableau 6 rectifié. Les pertes en carbone à 700°C étaient très importantes et laissaient supposer une décarbonatation incomplète. Ces valeurs ont été retranchées au % de carbone initiales.

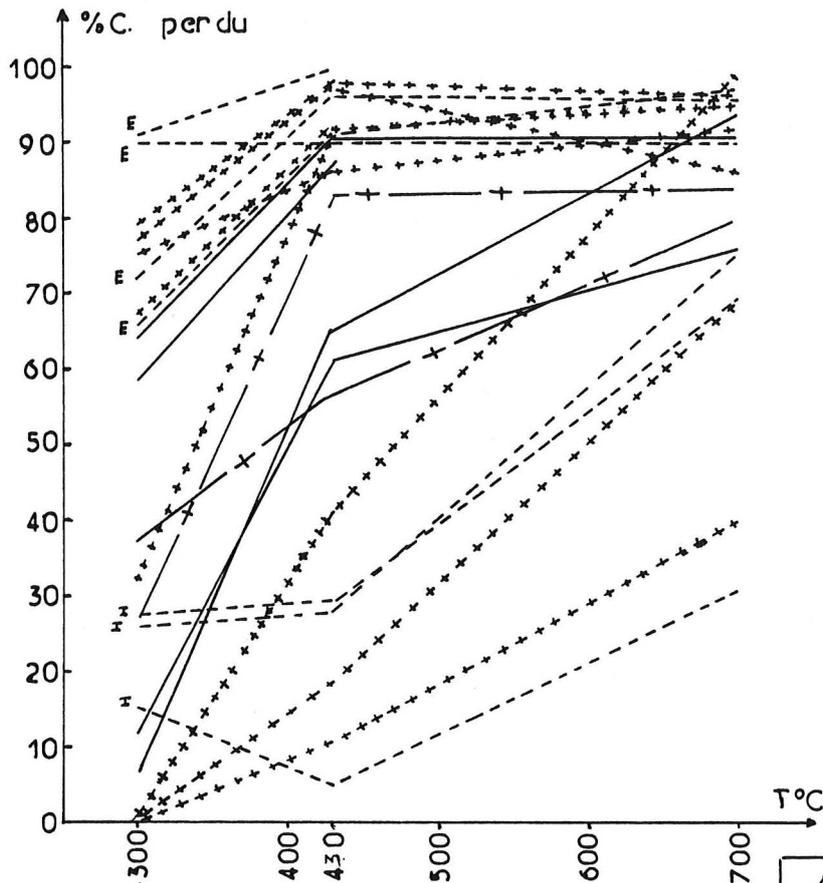


Figure 26 .

Pertes de carbone en fonction de la température de brûlage, sous oxygène, de divers vases expérimentaux. Analyse de très petites quantités.

Figure 27

Figure 26 après correction de la mauvaise décarbonatation.

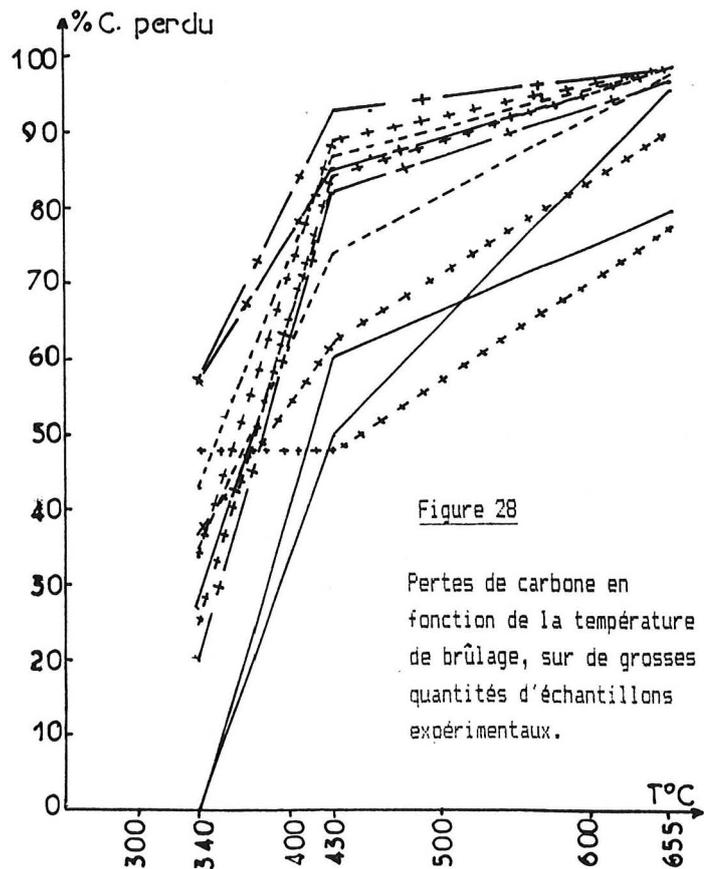
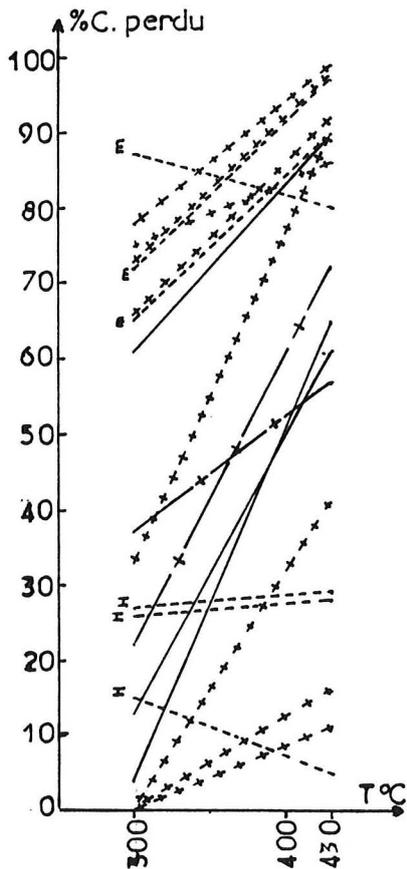
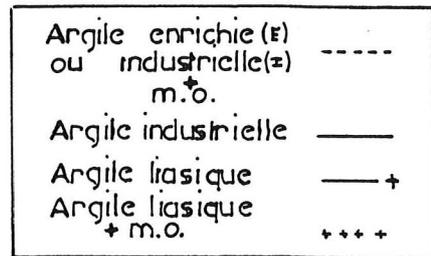


Figure 28

Pertes de carbone en fonction de la température de brûlage, sur de grosses quantités d'échantillons expérimentaux.

| n° | composition | foyer | %C. après HCl | %C. extrait après grillage à | | | | | |
|----|----------------------------------|-------|---------------|------------------------------|------|-------|------|-------|------|
| | | | | 340°C | | 430°C | | 655°C | |
| | | | | 10mn | 30mn | 10mn | 30mn | 10mn | 30mn |
| 1 | argile lias. et sable | 3 | 0,70 | 55 | 55 | 85 | 95 | 100 | 100 |
| 2 | | 4 | 0,55 | 25 | 20 | 80 | 80 | 100 | 100 |
| 3 | argile lias. chaux et m.o. | 3 | 2,20 | 25 | 35 | 85 | 90 | 100 | 100 |
| 4 | | 4 | 1,45 | 50 | 40 | 50 | 60 | 80 | 90 |
| 5 | argile indus. et chaux | 4 | 0,25 | 0 | 0 | 60 | 50 | 80 | 95 |
| 6 | argile enrich. et chaux | 4 | 1,15 | 35 | 45 | 75 | 90 | 100 | 100 |

Tableau XXV . Variations des teneurs en carbone lors du brûlage sous oxygène de divers vases de la seconde série expérimentale.

| n° corresp. tableau 8 | couleur de l'échantillon | couleur de la poudre après grillage à | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------|-------------|------|-------------|------|
| | | 340°C | | 430°C | | 655°C | |
| | | 10mn | 30mn | 10mn | 30mn | 10mn | 30mn |
| 1 | gris très foncé à noir | gris foncé à peine + clair | | gris clair | | beige clair | |
| 2 | idem | idem | | idem | | idem | |
| 3 | gris foncé | gris moyen | | blanc grisé | | blanc | |
| 4 | idem | gris foncé | | beige clair | | jaune | |
| 5 | brun | brun | | brun rouge | | brique | |
| 6 | brun foncé | brun moyen | | brun clair | | orangé | |

Tableau XXVI . Décoloration des vases en fonction de la température de grillage. Mêmes échantillons que dans le tableau xxv.

De ces deux tableaux (XXIII et XXIV) nous retiendrons que ce sont les tessons noirs enrichis en matière organique avant leur cuisson qui perdent le plus facilement leur carbone, au cours du brûlage au laboratoire (dès 300°C).

Ceux composés d'argile industrielle en perdent une fraction notable à partir de 460°C seulement.

Le carbone le premier extrait semble être celui provenant du dégraissant organique carbonisé. Celui provenant de l'enfumage n'est extrait que difficilement à des températures plus élevées (échantillons composés d'argile industrielle).

Du tableau XXV nous avons tiré les courbes de la figure 28.

- 340°C - regroupement des points dans la zone 20-45% de carbone extrait.
100% des échantillons situés dans la zone 35-45% de carbone extrait sont enrichis en matière organique.
- 460°C - 60% des échantillons perdent entre 85-95% de carbone.
dont - 50% sont enrichis en matière organique.
- 655°C - forte proportion d'échantillons perdant environ 95% de carbone.

Nous pouvons faire le même type de remarques que pour les tableaux XXIII et XXIV.

Le tableau XXVI est comparé au tableau XXV. On voit bien une relation entre la décoloration et le pourcentage de carbone extrait de l'échantillon. Si l'on regarde plus spécialement l'échantillon 5 (argile industrielle et chaux), il semblerait que le carbone d'enfumage ne soit pas le plus facile à extraire, à de faibles températures, bien au contraire. Ce carbone ne semble se mobiliser qu'à partir de 430°C.

EN RESUME

- un échantillon noir perd une partie de son carbone dès 550°C, sous oxygène. Dans un échantillon clair on n'observe pratiquement pas de départ de carbone.

- dès 300°C 60% du carbone peut être extrait dans un échantillon riche en carbone (>3%) et enrichi en matière organique.

- à 700°C pratiquement tout le carbone est extrait dans la plupart des échantillons. La différence est faible par rapport au carbone extrait à 460°C, mais l'influence du carbone de l'argile est probablement plus importante à 700°C.

- le carbone d'enfumage semble difficilement extractible à de faibles températures et ne semble se mobiliser qu'à partir de 430°C.

2.e/ analyse thermogravimétrique .

Cette technique d'analyse permet de mesurer les pertes en poids des échantillons en fonction de la température, en atmosphère ambiante, et parfois de reconnaître, par la position des points d'inflexion, le type d'élément extrait.

Nous avons effectué quelques courbes thermogravimétriques pour compléter l'étude des variations de carbones en fonction de la températures, dans les vases expérimentaux.

Le principe et l'appareillage sont décrits page 101 (analyse des argiles).

Nous avons analysé 4 vases, et donc obtenu 4 courbes.

- la courbe de la figure 29 a été obtenue à partir d'un échantillon composé d'argile industrielle, de chaux et de matière organique ajoutée. La vitesse de montée en température était de 50°C/h. La courbe obtenue était très plate et nous avons agrandie l'échelle verticale. Toutes les petites variations ne sont pas significatives (faible vitesse et changement

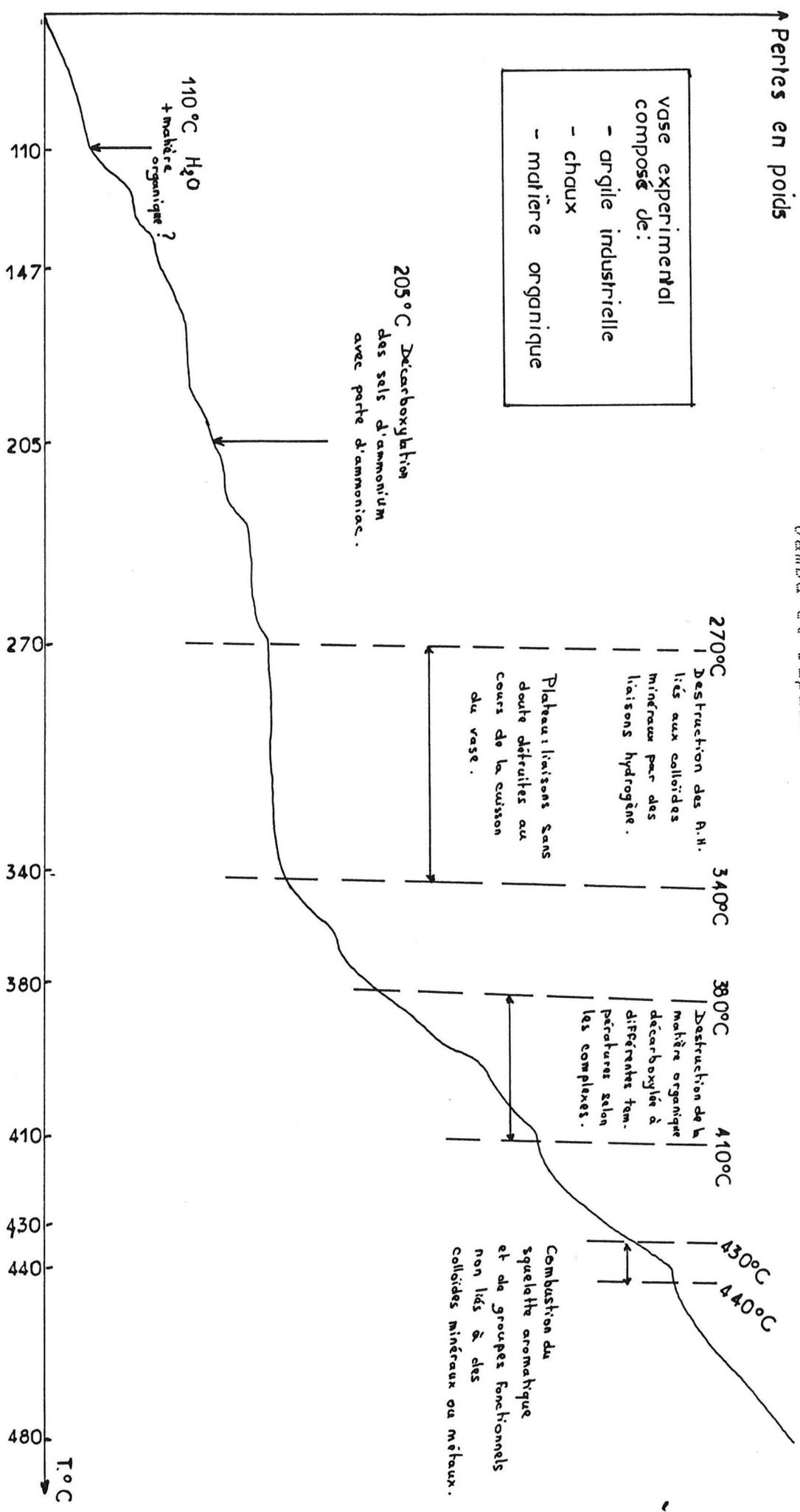


Figure 22 . Courbe thermogravimétrique d'un échantillon expérimental. Report sur cette courbe des différentes zones thermiques définies par Jambu et Dupuis (1975) .

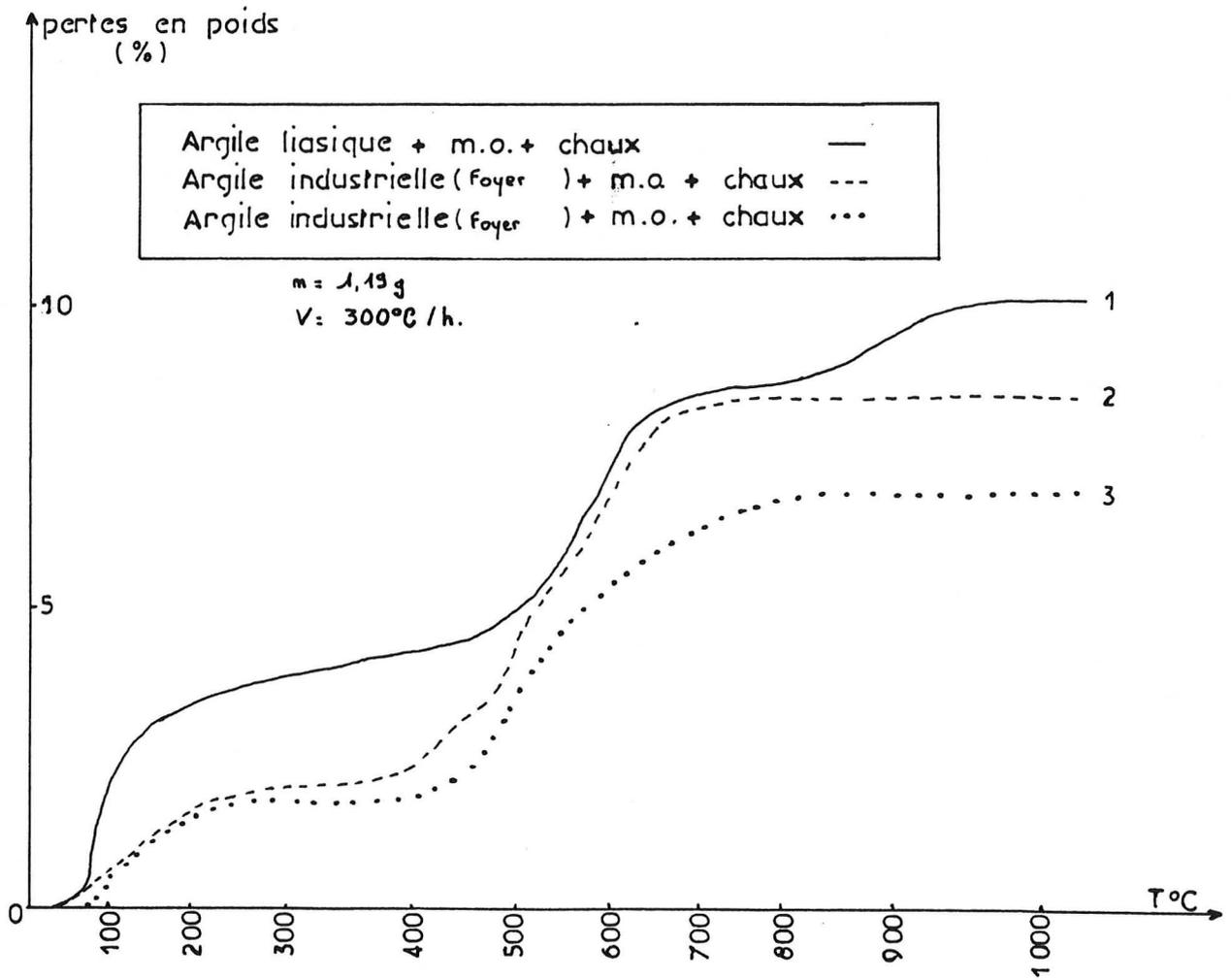


Figure 30 . Courbes thermogravimétriques de 3 vases expérimentaux, de composition ou de foyers différents.

d'échelle), mais nous avons simplement reporté sur cette courbe les zones de températures caractéristiques définies par Jambu et Dupuis (1975) décrites p.89.

- les courbes suivantes (figure 30) ont été effectuées sur 3 céramiques expérimentales dont les compositions sont les suivantes :

- 1) argile liasique, chaux, matière organique.
- 2) argile industrielle, chaux, m.o., foyer D.
- 3) argile industrielle, chaux, m.o., foyer C.

La montée en température était de 300°C/H.

On remarque que sur ces trois courbes de la figure 30 le point d'inflexion se situe entre 500°C et 600°C.

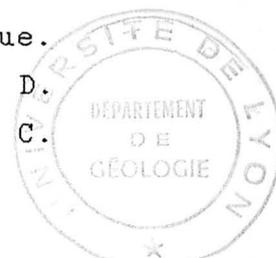
On peut noter également que pour des températures inférieures à 500°C l'échantillon composé d'argile liasique perd un peu plus de poids que les deux autres (environ 2% de plus). Il est possible que cette différence soit due au départ de matières organiques présentes à l'origine dans cette argile.

Donc à priori nous retrouvons ici les observations faites à partir des dosages de carbone sur des échantillons brûlés à différentes températures.

2.f/ conclusions .

De cette étude sur l'influence de la température de brûlage (sous courant d'oxygène, ou à l'air ambiant pour la thermogravimétrie) sur les teneurs en carbone de vases expérimentaux, nous retiendrons principalement les 3 points suivants :

- Le carbone le plus facilement extractible semble être celui provenant du dégraissant organique. Le carbone d'enfumage semble difficilement oxydé, notamment lorsque le temps de brûlage est court.
- Dans l'ensemble il semblerait que 460°C soit une température suffisante pour extraire une grande partie du carbone d'un



échantillon. Mais à cette température l'argile perd également une grande partie de son carbone (page 112).

- Dans certains cas un brûlage à une température plus faible (<400°C) peut être suffisant, et si cette température peut rester de l'ordre de 250-300°C, le carbone de l'argile ne sera pratiquement plus mobilisé. Mais bien souvent à ces températures les rendements sont trop faibles pour permettre une datation ¹⁴C. Il sera semble-t-il toujours intéressant de ne pas dépasser 400°C pour limiter la contribution de l'argile tout en conservant un rendement suffisant.

II.1.3/ Mesure de l'activité radiocarbone - influence de la température.

Le brûlage à différentes températures de petites quantités de poudre d'échantillon nous a permis d'avoir une idée des quantités de carbone extraites en fonction de la température et en fonction de la composition du vase. Il nous a donné une idée de la nature de ce carbone.

L'application du même type de traitement thermique sur de grosses quantités d'échantillon a permis la mesure de l'activité radiocarbone des différentes fractions obtenues. Nous avons également analysé l'influence des différents types de carbones présents dans la céramique sur l'activité du vase.

3.a/ mode opératoire.

Les vases analysés ont été broyés en totalité (environ 1Kg), seul un petit échantillon témoin a été conservé.

Ils ont été décarbonatés suivant le principe décrit dans l'annexe c, puis séchés après neutralisation du pH.

Le poids d'échantillon brûlé variait de 300g à 700g environ.

3.b/ appareillage.

Les échantillons ont été brûlés sous courant

d'oxygène, à différentes températures. Deux types d'appareillages ont été utilisés :

- en premier lieu l'appareillage déjà existant au laboratoire et ne permettant le brûlage qu'à une température variable, inconnue et n'excédant pas 450°C, sur de petites quantités d'échantillon (environ 100g). Ce système est décrit page ...

- nous avons ensuite mis en place un nouvel appareillage, basé sur le même principe de brûlage (courant continu d'oxygène) mais permettant de varier la température de brûlage. De plus le poids d'échantillon traité peut atteindre 700g.

Cet appareil, schématisé figure 31, est constitué :

- d'un gros tube de quartz (longueur = 100 cm
diamètre = 50 mm).
- d'un four tubulaire de type Thermolyne 21100, pouvant atteindre plus de 1000°C.

Ce banc de brûlage permet d'effectuer la montée en température sur l'échantillon maintenu sous vide d'air dans le tube de quartz, afin d'éviter la formation d'oxyde de carbone (CO) en cours de chauffage. Lorsque la température désirée est atteinte, le brûlage peut commencer, par introduction d'un courant continu d'oxygène pur.

Les parties de purification et de récupération du gaz obtenu restent les mêmes pour ces deux systèmes :

le gaz (CO_2) obtenu est purifié en passant à travers une solution sulfochromique. L'eau est piégée d'abord dans de l'acide phosphorique puis dans un piège à alcool refroidi à -70°C. Le gaz est capté dans des pièges à azote liquide maintenus à environ -80°C -100°C (température à laquelle l'oxygène n'est pas capté, à pression atmosphérique) par un chauffage interne et par un manchon de cuivre.

Lorsque le brûlage est terminé le courant d'oxygène est arrêté et le gaz restant dans le tube de brûlage est pompé à

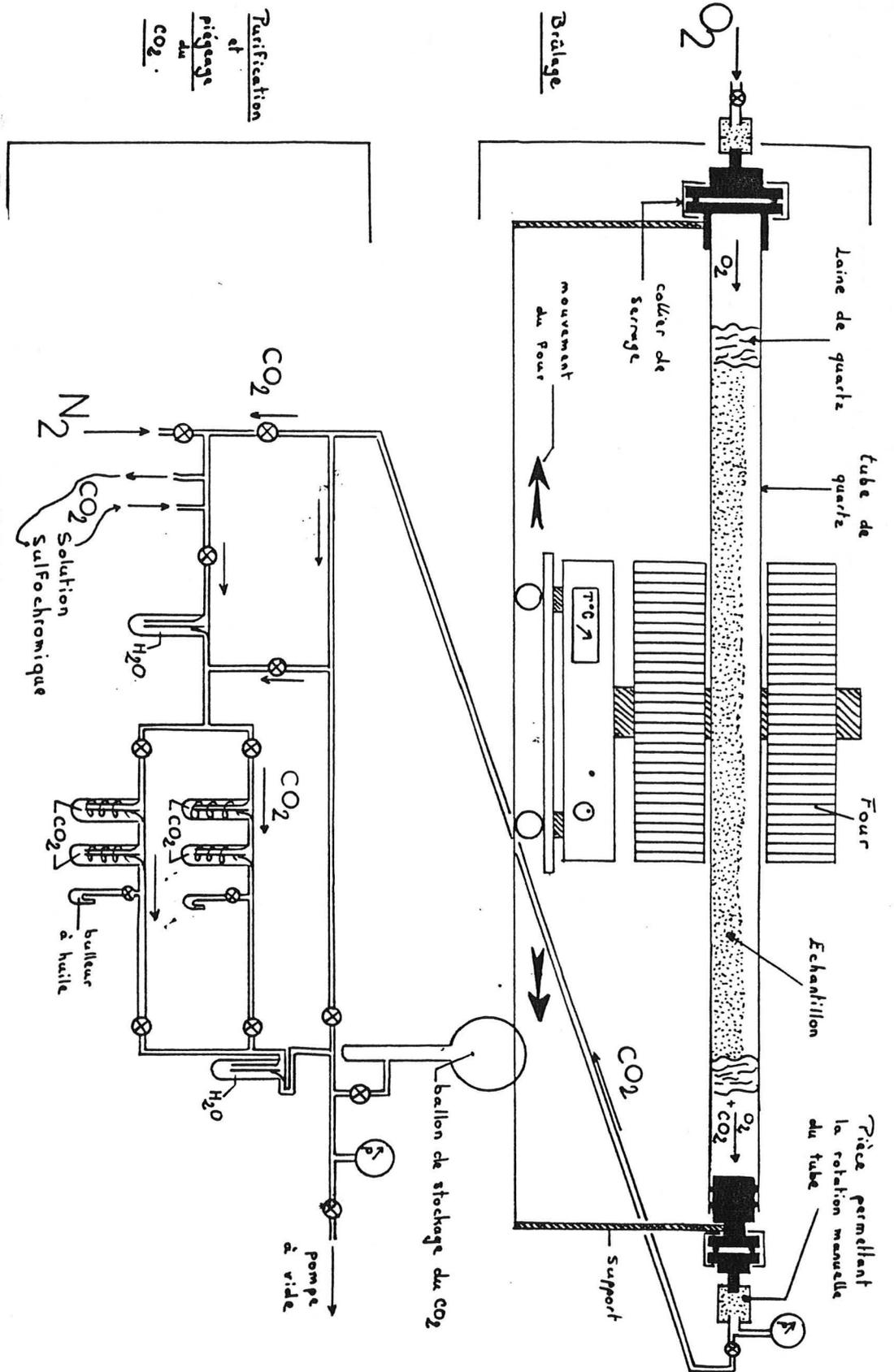


Figure 31. Schéma du nouveau banc de brûlage pour la datation des céramiques, mis au point au CDAT (Lyon).

travers les pièges à CO₂ de façon à récupérer la totalité du gaz obtenu.

Le même échantillon peut alors être brûlé à nouveau, à la même température (afin de vérifier le brûlage total du carbone extractible à cette température) ou à une température différente.

Le gaz obtenu est enfin transformé en benzène (page 15) pour être analysé dans des compteurs à scintillation liquide (page 15).

3.c/ Choix des échantillons .

- 1ère série expérimentale (page 43). Les vases étant clairs et peu riches en carbone nous nous sommes limités à l'analyse de 3 échantillons de compositions équivalentes (sans matière organique ajoutée) et de colorations très différentes. Ceci pour étudier les variations de l'influence du carbone d'enfumage, sur l'activité radiocarbone du vase, en fonction de sa coloration.

Ces vases ont été brûlés dans le premier système, donc à une seule température de 450°C environ.

- 2nde série expérimentale (page 56). 6 échantillons ont été choisis en fonction de leurs teneurs en carbone, de leur composition et du bois utilisé pour la cuisson primaire (actuel ou fossile, voir page 57).

L'utilisation du nouveau système de brûlage a permis de brûler ces échantillons à différentes températures. Nous avons étudié l'influence de la composition, la cuisson primaire et la température de brûlage au laboratoire, sur l'activité radiocarbone des échantillons.

- 3ème série expérimentale (page 69). Nous avons choisi 4 échantillons en fonction de leur coloration et de leur foyer de cuisson.

Le brûlage a été effectué à une seule température, définie à partir des résultats obtenus sur les échantillons des séries précédentes.

3.d/ choix des températures de brûlage .

Pour la première série la température était imposée par le système de brûlage et était de l'ordre de 450°C.

Pour la seconde série nous nous sommes servi des travaux de Jambu et Dupuis (décrits p.89) mais également des observations faites précédemment (II.1.2., p.121).

Les températures choisies étaient :

- 200-250°C
- 350-400°C
- 550-600°C (ces températures correspondent aux points d'inflexion des courbes thermogravimétriques, figures 29 et 30).
- 700°C (température à laquelle une très grande quantité de carbone est extraite des vases -page 121-).

3.e/ Résultats .

Les résultats obtenus sur les vases de la première série sont consignés dans le tableau XXVII, ceux de la seconde série dans le tableau XXVIII et enfin la troisième série dans le tableau XXIX.

Les activités radiocarbone des vases sont toujours comparées à celles du charbon de bois récupéré dans chacun des foyers, après la cuisson des vases.

3.f/ discussion des résultats .

Dans le tableau XXVII on remarque que les résultats sont inversés par rapport à ce que l'on pouvait attendre. En effet c'est l'échantillon composé d'argile industrielle qui est le plus vieilli par rapport au charbon de bois. Or cette argile n'apportant pas de carbone ancien on pouvait s'attendre à trouver pour cet échantillon une activité très proche de celle du bois de cuisson. C'est l'échantillon composé d'argile liasique (contenant initialement du carbone) qui présente

| composition du vase | coloration du vase | %Carbone (I.R.) | T° de brulage | activité radiocarbone (% NBS) |
|---------------------------------------|---------------------|-----------------|---------------|-------------------------------|
| argile indus. chamotte | brun. taches noires | 0,3 | 450°C | Ly 3468 : 86,4 ± 2,6 |
| argile enrich. chamotte | rouge. zones noires | 0,2 | 450°C | Ly 3466 : 94,0 ± 2,0 |
| argile trias. calcite | noir. taches brunes | 0,8 | 450°C | Ly 3467 : 105,8 ± 1,7 |
| charbon du foyer de cuisson des vases | | | | Ly 3506 : 135,0 ± 3,0 |

Tableau XXVII . activité ¹⁴C de quelques échantillons de la première série expérimentale, comparée à celle du charbon de bois du foyer.

| composition du vase | %Carbone (I.R.) | T° brulage | rendement (%C.extrait) | activité radiocarbone du vase (%NBS) | activité radiocarbone du charbon de bois (%NBS) |
|-------------------------------|-----------------|------------|------------------------|--------------------------------------|---|
| argile indus. chaux/sable | 0,6 | 550-600°C | 30 | Ly 3872 : 54,18 ± 1,06 | Ly 3769 : 60,8 ± 0,9 (4000 ± 110 BP) |
| | 3,0? | 350-400°C | 30 | Ly 3927 : 55,54 ± 1,59 | |
| argile enrich. chaux/sable | 1,2 | 550-600°C | 80 | Ly 3871 : 100,22 ± 1,45 | |
| | 2,0 | 350-400°C | 75 | Ly 3926 : 97,87 ± 1,06 | |
| | 2,2 | 200-250°C | 45 | Ly 3986 : 99,50 ± 1,53 | |
| argile lias. sable | 0,6 | 550-600°C | 100 | Ly 3870 : 35,65 ± 0,83 | |
| | | 350-400°C | 170 | Ly 3987 : 33,77 ± 1,16 | |
| argile lias. mat.organ. chaux | 1,5 | 550-600°C | 50 | Ly 3867 : 46,63 ± 0,83 | |
| | 2,3 | 350-400°C | 50 | Ly 3925 : 56,63 ± 0,81 | |
| | 5,9 | 200-250°C | 30 | Ly 3985 : 58,76 ± 1,47 | |
| argile lias. sable | 0,7 | 550-600°C | 100 | Ly 3869 : 70,26 ± 1,28 | Ly 3768 : 141,3 ± 1,6 (moderne) |
| | | 350-400°C | 100 | Ly 3923 : 72,93 ± 1,00 | |
| argile lias. mat.organ. chaux | 2,2 | 550-600°C | 70 | Ly 3868 : 80,09 ± 1,35 | |
| | 1,5 | 350-400°C | 45 | Ly 3924 : 103,66 ± 1,62 | |
| | 3,7 | 200-250°C | 45 | Ly 3984 : 91,50 ± 1,30 | |

Tableau XXVIII . activité ¹⁴C de divers échantillons de la 2ème série expérimentale brûlés à différentes températures, comparée à celle du bois du foyer.

l'activité la plus proche de celle du bois.

Cependant, c'est l'activité de l'échantillon le plus noir qui se rapproche le plus de celle du bois.

On peut donc retenir de ce tableau que :

- Il existe un phénomène de vieillissement par apport de carbone "mort" que nous ne pouvons expliquer par la contribution du carbone de l'argile de composition.

- Il existe bien une relation entre la coloration du vase et l'apport dans la céramique de carbone du combustible (échantillon plus noir ---> activité plus proche de celle du bois).

Du tableau XXVIII ont été tirés une courbe (figure 32) - rendement en fonction de la température - et un histogramme (figure 33) - activité du vase par rapport à celle du bois de cuisson -

rendement en fonction de la température (figure 32). Il s'agit du pourcentage de carbone extrait de l'échantillon pour différentes températures de brûlage.

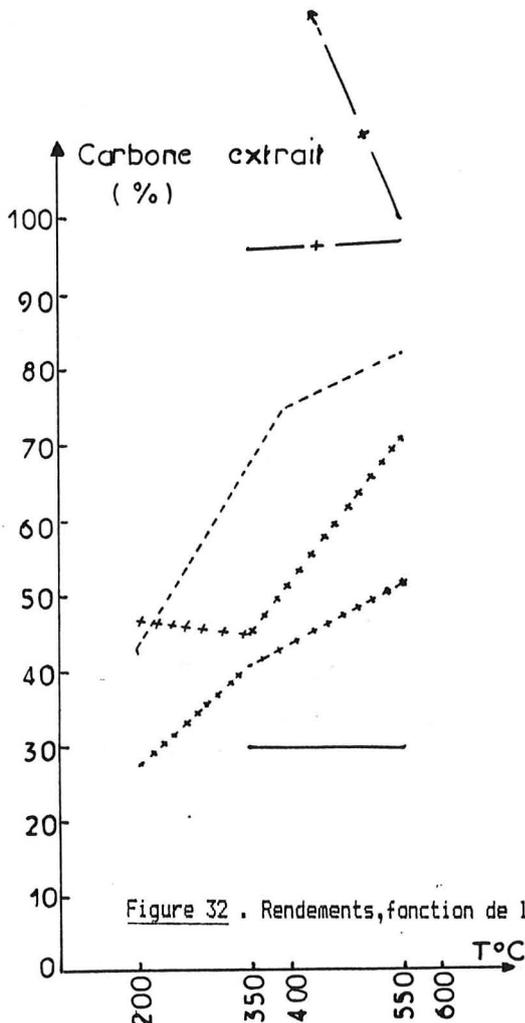


Figure 32 . Rendements, fonction de la Température.

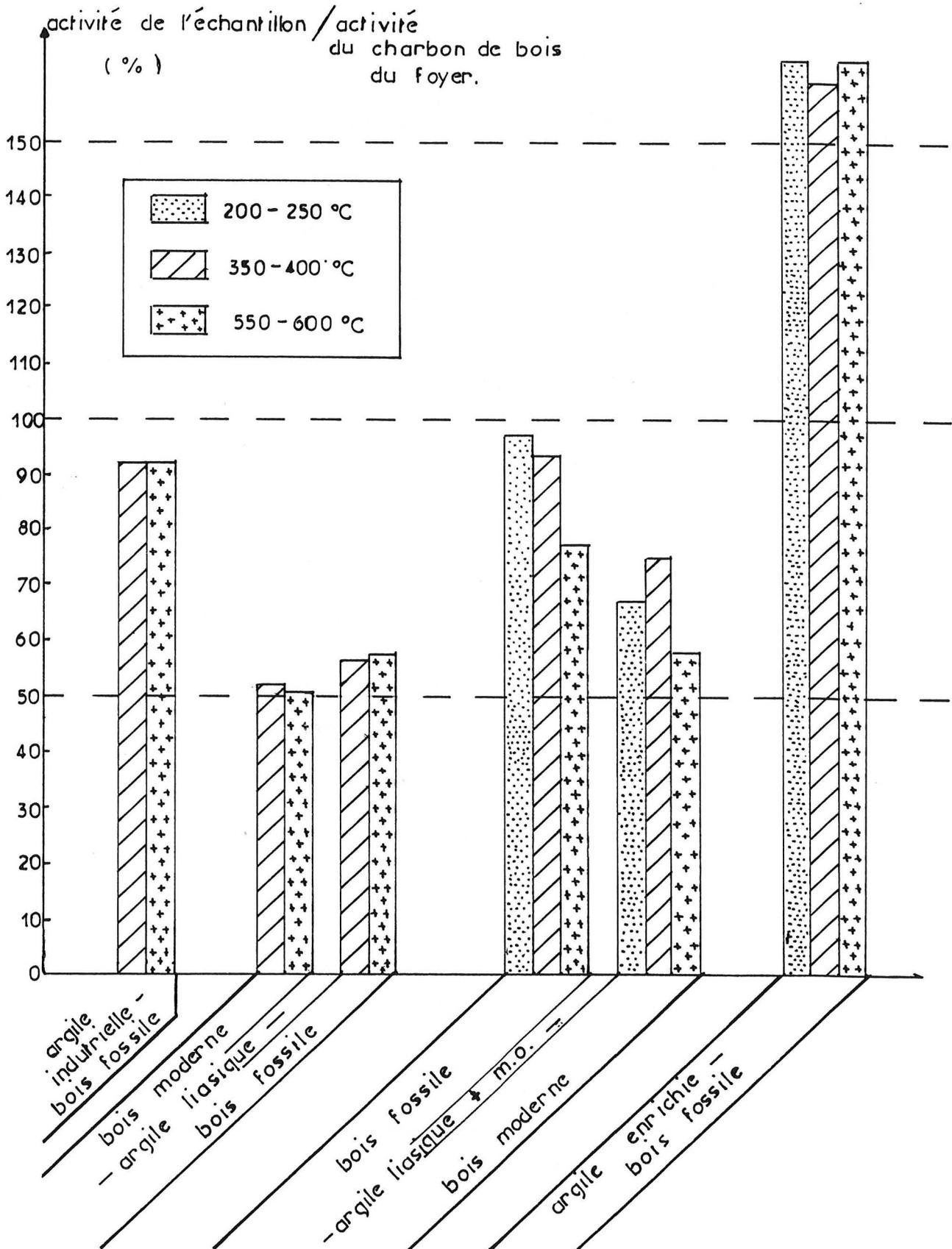
Les courbes obtenues à partir des échantillons composés d'argile liasique (et dégraissant minéral) sont **abérantes** puisqu'elles donnent des pertes de carbone très supérieures à 100%.

Si on fait abstraction de ces deux courbes, on remarque que plus l'échantillon est enrichi en matière organique plus les rendements sont élevés.

Pour les échantillons composés d'argile industrielle (et dégraissant minéral), les rendements sont les mêmes à 400°C et 600°C et restent de l'ordre de 30%.

| | |
|------------------------|------|
| Argile industrielle | — |
| Argile enrichie | ---- |
| Argile liasique | -+ |
| Argile liasique + m.o. | +++ |

Figure 33 . Représentation graphique du rapport de l'activité radiocarbone des échantillons expérimentaux et de celle du bois de cuisson.



En théorie le carbone présent dans ces échantillons ne provient que de l'enfumage. Celui-ci serait donc difficile à extraire dans sa totalité.

Les échantillons composés d'argile enrichie (et dégraissant organique), très riches en matières organiques, perdent dès 400°C une très grande partie de leur carbone.

Ceux composés d'argile liasique et matière organique (et dégraissant minéral), dont les teneurs en matières organiques sont plus faibles que dans l'argile enrichie (avant la cuisson), ont des rendements intermédiaires.

On peut donc penser que le carbone d'enfumage est relativement difficile à extraire (30% même à 600°C) alors que celui provenant de la matière organique ajoutée est beaucoup plus facilement extractible (dès 400°C).

activité de l'échantillon (figure 33). Sur ce diagramme l'activité de l'échantillon est comparée à celle du bois de cuisson et exprimée en pourcentage par rapport à cette activité du bois.

On remarque qu'aucun échantillon ne représente exactement l'activité du bois à 100%. C'est ce que nous attendions pour les échantillons composés d'argile industrielle. La "perte" d'activité de ces échantillons peut paraître faible (8-10%) mais cela représente cependant un vieillissement de l'âge de l'ordre de 700 à 800 ans. Ce léger vieillissement reste inexplicé, et nous proposons 2 hypothèses :

- fractionnement isotopique des atomes captés par la céramique lors de l'enfumage.
- réactions physico-chimique d'une partie des carbonates (dégraissant minéral) et recombinaison du carbone dans la céramique. Ce carbone ancien n'est alors plus extrait lors de l'attaque chlorhydrique.

Nous avons vérifié qu'il ne s'agissait pas du brûlage préférentiel de certains éléments carbonés du bois au cours de la cuisson. L'activité du bois fossile avant et après cuisson (bois et charbon de bois) reste la même :

| | |
|------------------------|--|
| <u>bois</u> | Ly 4282 : 61,08% \pm 0,70 3960 \pm 90 BP. |
| <u>charbon de bois</u> | Ly 3769 : 60,8% \pm 0,9 4000 \pm 110 BP. |

il n'y a donc pas fractionnement isotopique à ce niveau.

Les échantillons composés d'argile enrichie sont tous beaucoup plus actifs que le bois. Il s'agit sans doute d'une influence importante de la matière organique, actuelle et donc très active. Cette influence reste la même quelle que soit la température de brûlage. Nous avons remarqué que ces éléments organiques sont généralement présents dans les vases à l'état carbonisé.

Sur les échantillons composés d'argile liasique l'influence du carbone d'enfumage est équivalente pour les deux échantillons, mais on observe une baisse de l'activité radiocarbone de l'échantillon par rapport à celle du bois de brûlage, due au carbone ancien de l'argile.

En comparaison, les échantillons composés d'argile liasique et matière organique ont une activité plus élevée. L'influence du carbone d'enfumage existe toujours, mais le carbone de la matière organique est très important. La contribution de ce carbone très actif est très visible sur l'échantillon cuit avec le bois fossile. Par contre, c'est le carbone très peu actif de l'argile qui est mis en évidence dans l'échantillon cuit avec le bois moderne.

L'activité de l'échantillon cuit avec le bois fossile est très proche de celle du bois. Il s'agit probablement d'une coïncidence de l'influence relative des trois carbones provenant

- de l'argile (ancien, très peu actif),
- du combustible (ancien, peu actif),
- de la matière organique (récent, très actif).

Dans tous les cas la matière organique ajoutée est très influente, beaucoup plus que le carbone d'enfumage. Cela ne pose pas de problème pour la datation puisque cette matière

organique, lorsqu'elle est présente dans un tesson archéologique, est probablement toujours contemporaine de la fabrication du vase.

La contribution du carbone ancien de l'argile existe, mais en effectuant un brûlage à faible température elle peut dans certains cas être fortement réduite et masquée par du carbone ayant une autre origine.

En conclusion on peut dire que de faibles températures de brûlage sont préférables et doivent rester inférieures à 550°C.

Suite à ces observations, les 4 échantillons de la troisième série expérimentale ont été brûlés à 350-400°C (tableau XXIX).

| forme du vase | foyer | couleur du vase | %Carbone | T°brulage | activité radiocarbone (%NBS) |
|---------------|-------|------------------|----------|-----------|------------------------------|
| haut | I | gris très foncé | 0,40 | 350-400°C | Ly 4091 : 113,3 ± 3,0 |
| court | I | brun | 0,80 | 350-400°C | Ly 4093 : 111,5 ± 3,3 |
| haut | II | brun très foncé | 0,50 | 350-400°C | Ly 4090 : 115,2 ± 2,9 |
| haut | II | gris, brun foncé | 0,60 | 350-400°C | Ly 4092 : 107,6 ± 2,4 |

Tableau XXIX . activité ¹⁴C de 4 échantillons de la troisième série expérimentale (bois moderne).

On remarque que les activités des 4 vases analysés sont très proches entre elles, avec cependant toujours un vieillissement sensible par rapport à l'activité du bois (actuel). Ce vieillissement peut avoir pour origine les quelques

débris carbonisés de la matière organique ancienne qui a été ajoutée (Montpertuis ou les Moussons), même si celle-ci était présente en quantités extrêmement faibles (chapitre II, page 69).

II.1.4/ Analyse spectrométrique .

Nous avons effectué un échantillonnage de gaz après chaque brûlage, sur quelques échantillons. Ces petites quantités ont été analysées en spectrométrie de masse isotopique, dans le but d'observer d'éventuelles variations des rapports isotopiques, en fonction de la température de brûlage, c'est à dire un fractionnement.

Les résultats ne sont pas exploitables car très peu de mesures ont pu être effectuées, le gaz étant beaucoup trop chargé d'impuretés et leur purification risquait justement de provoquer des fractionnements isotopiques. Cette question ne pourra être résolue qu'avec la mesure par accélérateurs. Le fractionnement ne peut en tout cas n'être que de quelques pourcents soit très inférieur aux autres variables.

II.2) Conclusions .

Les dosages de carbone ont permis de mettre en évidence deux éléments importants :

- 1 - la teneur en carbone d'un vase est très souvent liée à sa couleur.
- 2 - la présence d'un dégraissant organique augmente fortement la teneur en carbone d'un vase cuit en atmosphère "étouffée".

De l'étude thermique du carbone présent dans les vases expérimentaux nous avons tiré 4 remarques :

- 1 - le carbone d'enfumage n'est pas le plus facilement extractible par brûlage sous courant d'oxygène.

- 2 - le carbone provenant du dégraissant organique est au contraire très facilement extractible, même à de faibles températures de brûlage.
- 3 - 460°C semble une température dans l'ensemble suffisante pour extraire une quantité assez importante de carbone pour effectuer un dosage d'activité radiocarbone.
- 4 - le brûlage à une température plus faible serait préférable, mais ne pourra être réalisé que dans la mesure où la quantité de carbone extraite reste suffisante pour effectuer une datation.

Le dosage radiocarbone des échantillons a permis de compléter les observations précédentes :

- 1 - l'influence du carbone provenant de la matière organique, sur l'activité radiocarbone d'un vase, est très supérieure à celle du carbone d'enfumage.
- 2 - l'influence du carbone ancien de l'argile sur l'activité radiocarbone du vase est relativement importante, mais elle peut être réduite en effectuant un brûlage à température modérée.
- 3 - de faibles températures de brûlage sont préférables et doivent rester inférieures à 550°C.

EN RESUME :

en effectuant une datation radiocarbone sur un échantillon très foncé (gris ou noir), contenant des vestiges de dégraissant organique carbonisé, et brûlé, sous courant d'oxygène, à des températures de l'ordre de 300-400°C (rendements généralement suffisants), l'âge obtenu devrait se rapprocher au maximum de l'âge réel du vase.

Cependant il faudra toujours s'attendre à un vieillissement plus ou moins important de cet âge, provoqué peut être par la présence de carbone provenant des carbonates présents dans la pâte céramique (dégraissant, argile...), et mobilisé au cours de la cuisson primaire du vase.

3ème partie : analyse du carbone de quelques échantillons
archéologiques.

Les résultats obtenus au cours de l'étude, sur des céramiques expérimentales, des diverses origines du carbone présent dans les tessons, de leurs influences relatives sur l'activité radiocarbone, ainsi que celle de la température de brûlage au laboratoire, ont été appliqués à l'analyse de tessons de poteries archéologiques.

Contrairement aux vases expérimentaux, nous ne connaissons pas les composantes de fabrication de ces échantillons archéologiques.

L'étude a porté principalement sur :

- la préparation chimique des échantillons avant leur datation,
- l'influence de la température sur les âges radiocarbone de ces tessons, et la recherche de la température optimale de brûlage au laboratoire,
- et d'une façon générale, les conditions optimales pour l'application de la datation ^{14}C aux tessons de poteries.

III.1) Description des échantillons .

6 séries d'échantillons archéologiques, de provenances très variées, ont été analysées. Pour certains d'entre eux, la datation radiocarbone a été effectuée en tout début de travail (essais préliminaires, page 36), ce sont les échantillons de Jugy-en-Bizier, Chassey et 2 échantillons de la série de Mauritanie.

La plupart des échantillons sont des tessons de poteries. Un échantillon céramique particulier a également été analysé, il s'agit d'un moule de métallurgiste.

III.1.1/ Tessons de poteries .

1.a/ Les échantillons du site de Jugy en Bizier .
(Bourgogne).

Ces échantillons nous ont été fournis par M. Jeannet (Charnay-lès-Macon) et proviennent d'un site d'âge connu par des os et des charbons de bois, associés aux tessons.

Ils sont de couleur brun-rouge, foncés en coupe.

1.b/ Les échantillons du site de Chassey
(Bourgogne).

Ces échantillons nous ont été fournis par J.P. Thevenot (Direction Régionale des Antiquités Préhistoriques de Bourgogne). Ils proviennent de 3 couches archéologiques très bien définies, d'âges connus par des os associés aux tessons.

Ils sont de couleur foncée (bruns) et noirs en coupe.

1.c/ Les échantillons du site de Fort-Harrouard
(Eure et Loire).

Ces échantillons nous ont été fournis par J.P. Mohen (Musée des Antiquités Nationales de St Germain-en-Laye), et proviennent d'un site du bronze moyen-bronze final.

Ils sont de couleur très foncée (2 faces brun foncé, coupe noire).

1.d/ Les échantillons de Mauritanie .

Ces échantillons nous ont été fournis par S. Amblard (Centre d'Archéologie Africaine, Paris) et s'inscrivent dans l'étude des périodes d'occupation de divers villages. Ces périodes présumées sont, d'après l'industrie rencontrée, situées entre 2000 et 4000 BP. Nous ne disposons pas de matériel de datation associé. Ces tessons ont été ramassés exclusivement en surface, et proviennent de 10 zones de prélèvement :

- | | | |
|-------------------|-------------------------|-----------------|
| - Kneivissa I | - Oued chebbi enclos 10 | - Trig Areïchat |
| - Kneivissa V | - Oued chebbi enclos 52 | - Tarf Oujaf |
| - Kneivissa V.E/V | - Oued chebbi enclos 66 | - Tarf Douéré |
| | | - Guelb Ereidh |

Ils sont d'aspect semblable, 2 faces brunes, coupe brune à noire, le dégraissant est végétal.

1.e/ Les échantillons de Hong-Kong .

Ces échantillons nous ont été fournis par W.Meacham (The Hong Kong Archaeological Society). Leur âge supposé est néolithique moyen et ancien. Nous ne possédions pas de matériel de datation associé et avons deux échantillons :

- Care village site, Middle neolithic, HK94 P1, dans lequel nous avons distingué 2 lots : 1 lot dont les faces sont rouges et la coupe brune et 1 lot dont les faces sont rouges ou grises et la coupe noire et très friable.
- Tai Kai Wan, HK13 P1, néolithique ancien, les faces sont brunes, la coupe noire.

III.1.2/ Moule de métallurgiste .

Un moule de terre cuite, de type monocomposant (chape externe et zone de moulage en une seule pièce) provenant d'un site de Lyon (Rhône) nous a été fourni par C.Thollon-Pommerol. L'âge présumé de ce moule est du 1er ou 2ème siècle après J.C. (Gallo-Romain). Nous ne possédions pas de matériel de datation associé.

La partie externe du moule est de teinte assez claire (brun-rouge), la partie interne (zone de moulage) est noire.

III.1.3/ Remarque .

Le but essentiel de ce travail était de déterminer une éventuelle application de la méthode de datation par le ^{14}C aux céramiques. En effet, il s'agit, pour les tessons de poteries notamment, d'un matériel très fréquent dans les sites néolithiques, parfois même du seul matériel archéologiquement fiable (page 10.).

Nous nous sommes particulièrement attachés aux problèmes techniques de cette datation, à partir d'un matériel

de base (le tesson), hors de son contexte.

Sur quelques échantillons (trop peu nombreux il est vrai), nous avons simplement testé les hypothèses de préparation et de méthodologie, mises au point à partir du matériel expérimental essentiellement, en comparant les dates obtenues, en fonction de divers paramètres physico-chimiques, à celles attendues par les archéologues.

- pourquoi ces échantillons -

1 - Les sites de Jugy-en-Bizier et de Chassey ont été choisis car il s'agit de sites bien étudiés dans lesquels des tessons relativement noirs étaient associés de façon certaine à des charbons de bois ou des ossements. Ces tessons nous ont permis d'effectuer quelques essais préliminaires afin de déterminer les problèmes techniques de base que posait leur datation.

2 - Les échantillons de Mauritanie présentaient l'intérêt d'être une série, c'est à dire qu'il s'agissait de tessons de provenances variées au sein d'une zone bien étudiée (par l'industrie lithique, S. Amblard, 1984) et homogène. De plus les tessons étaient très semblables entre eux, les possibilités locales en matériaux argileux limitées, et la probabilité d'avoir à faire à des céramiques de compositions très comparables, élevée. L'intérêt de l'étude d'une série apparemment homogène résidait dans la possibilité alors offerte de comparer des dates obtenues sur des tessons dont les caractéristiques (composition, gisement...) étaient très semblables.

3 - L'échantillon de Fort-Harrouard provenait d'un site bien étudié, d'âge connu (bronze moyen-bronze final), contenant des tessons noirs. De plus, situé dans une région relativement humide, le matériel archéologique s'est trouvé soumis à l'activité géochimique d'un sol probablement très actif. Nous avons donc la possibilité, avec ce site et celui de Mauritanie, de comparer la datation de tessons provenant de 2 zones climatiques très différentes (zone désertique-zone humide).

De plus nous espérons obtenir des moules de bronzier, de ce même site, afin de comparer la datation sur deux matériaux céramiques de types différents (tesson - moule). Nous n'avons pu obtenir ce matériel et l'étude des tessons de poterie uniquement, nous a permis malgré tout une approche intéressante du problème de leur pollution par les matières humiques.

4 - Le moule de métallurgiste. C'est le matériau, et non pas le contexte, qui nous a intéressés : la partie noire centrale est elle beaucoup plus carbonée (par une cuisson "étouffée" due à la protection assurée par la partie externe) que la partie claire, externe, qui a subi une "cuisson" probablement oxydante (au cours du séchage du moule, à haute température, ou au cours du coulage du métal)?

D'autre part il est probable que la partie externe soit moins étanche et plus sensible à la pollution par les matières humiques du sol que la partie interne noire (page 32).

Nous avions espéré dater ces deux parties séparément afin de voir si elles donnent le même âge. Nous n'avons malheureusement pas pu vérifier cette hypothèse, par manque de matériel, et nous avons effectué une datation commune.

5 - Les échantillons de Hong-Kong proviennent de sites bien datés, néolithique moyen ou ancien. Leur analyse a été faite dans le but bien précis de comparer les âges obtenus sur différentes fractions thermiques d'extraction du carbone, et de tenter de reconnaître en particulier l'influence du carbone ancien de l'argile.

Ces mêmes échantillons sont actuellement analysés, dans le même but, au laboratoire de radiocarbone de Dallas, Etats-Unis (Dr H.Haas).

Toutes ces analyses sont, c'est évident, insuffisantes, mais d'un point de vue technique, elles nous ont permis de faire une approche intéressante du problème de la datation des céramiques par le ^{14}C , en appliquant une technologie, élaborée sur du matériel expérimental, à des céramiques archéologiques provenant de sites bien étudiés.

III.2) Déroulement des analyses .

Ces tessons archéologiques ont été analysés de la même façon que les vases expérimentaux (chapitre III 2ème partie)

L'étude a été divisée en trois parties :

- 1 - analyse particulière de l'échantillon de Fort Harrouard pour mettre au point l'extraction des matières humiques polluantes.
- 2 - dosages des teneurs en carbone des tessons après leur préparation chimique.
- 3 - mesure de l'activité radiocarbone des tessons, influence de la température de brûlage, au laboratoire, sur l'âge obtenu.

III.2.1/ Analyse particulière des matières organiques de l'échantillon de Fort Harrouard

En même temps que nous analysons les matières organiques des argiles (chapitre III 1ère partie) , nous avons traité cet échantillon archéologique et comparé les résultats obtenus. Les effets de divers traitements physico-chimiques ont été mis en évidence, notamment l'extraction basique des composés humiques.

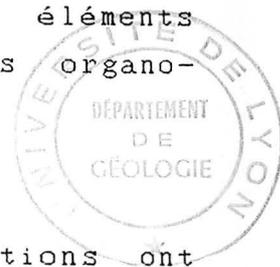
L'échantillon, sous forme de poudre, a d'abord subi divers traitements chimiques, puis les différentes fractions obtenues au cours de ces traitements ont été analysées par des méthodes physico-chimiques variées.

1.a/ traitements chimiques

Le mode opératoire est identique à celui utilisé sur les argiles (page 17), c'est à dire :

- décarbonatation par attaque acide HCl.
- extraction basique à pH11 puis à pH13

- attaques acides HCl-HF (destruction des éléments minéraux, libération de certaines liaisons organo-minérales).
- dernière extraction basique à pH13



Au cours de ce traitement différentes fractions ont été prélevées :

- résidu solide après attaque HCl ----- S1
- jus d'extraction à pH11 ----- L1
- jus d'extraction à pH13 ----- L2
- résidu solides après les deux extractions ----- S2
- résidus solide après attaque acide (HCl-HF) ----- S3
- jus d'extraction pH13 ----- L3
- résidu insoluble ----- S4

puis analysées par différentes méthodes physico-chimiques.

1.b/ analyses physico-chimiques des différentes fractions

- Techniques utilisées .

Nous avons effectué deux types d'analyse,

- 1 - analyse du carbone total. Dosage des teneurs en carbone des fractions solides par mesure de la pression de CO₂ (annexe b).

Dosage des teneurs en carbone des fractions liquides par spectrométrie d'émission atomique U.V. (spectromètre équipé d'une torche à plasma).

- 2 - analyse des matières humiques, par absorption moléculaire U.V. sur les fractions liquides, par analyse thermogravimétrique et spectroscopie Infra-Rouge sur les fractions solides.

DOSAGES DE CARBONE .

Principes et modes opératoires sont décrits page 116

| fraction analysée | teneur en carbone | |
|-------------------|--------------------------------|-----------------|
| | P.CO ₂ (% poids) | plasma (ppm) |
| S1 | 0,5 | - |
| S2 | 0,5 | - |
| L1 | - | 17 |
| L2 | - | 265 |
| S4 | 3,0 | - |

Dosages des teneurs en carbone des fractions solides (pression CO₂) et des jus d'extraction (Plasma).

Remarques :

- On ne décelle pas de variation des teneurs en carbone sur les fractions solides avant et après les extractions basiques (S1 et S2) mais on détecte du carbone dans les jus d'extraction, donc comme nous l'avons déjà observé à partir de l'analyse des argiles (page 100), la méthode de dosage sur les solides n'est pas suffisamment sensible.

- Les quantités de carbone présentes dans le jus d'extraction à pH13, après extraction à pH11, restent très importantes. Donc par attaque à pH13 on élimine une partie beaucoup plus importante des matières humiques.

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION U.V.

Principe et mode opératoire sont décrits page 108.

Nous avons obtenu, à partir des jus d'extraction, des courbes (figure 34) qui ne permettent pas de déterminer le type d'éléments organiques présents (absence de pic distinct), mais qui permettent de mettre à nouveau en évidence l'efficacité des deux extractions (pH11 et pH13).

A pH13 on extrait une quantité non négligeable de composés organiques sur un échantillon qui a déjà subi une extraction à pH11.

Les substances organiques présentes dans l'échantillon de Fort Harrouard ont une origine particulière puisque le dégraissant utilisé pour la confection des céramiques était de la crotte de chèvre. Il est d'ailleurs fort probable qu'il en soit de même pour le combustible. De plus le site est composé d'un sol très actif donnant beaucoup de matières organiques (Normandie). Il est donc probable que les composés organiques extraits de ces tessons soient sensiblement différents de ceux extraits de l'argile, mais les observations restent globalement les mêmes pour ces deux matériaux.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE :

Principe et mode opératoire sont décrits page 101

Nous avons obtenu 3 courbes (figure 35), l'une effectuée sur l'échantillon brut (courbe 1), l'autre sur le résidu solide S2 (attaque HCl, extractions pH11 et pH13 - courbe 2 -) et la dernière sur le résidu insoluble S4 (courbe 3).

Les pertes en poids (en %) sont résumées dans le tableau XXX. Les zones de températures étudiées sont les mêmes que pour les argiles (page 107).

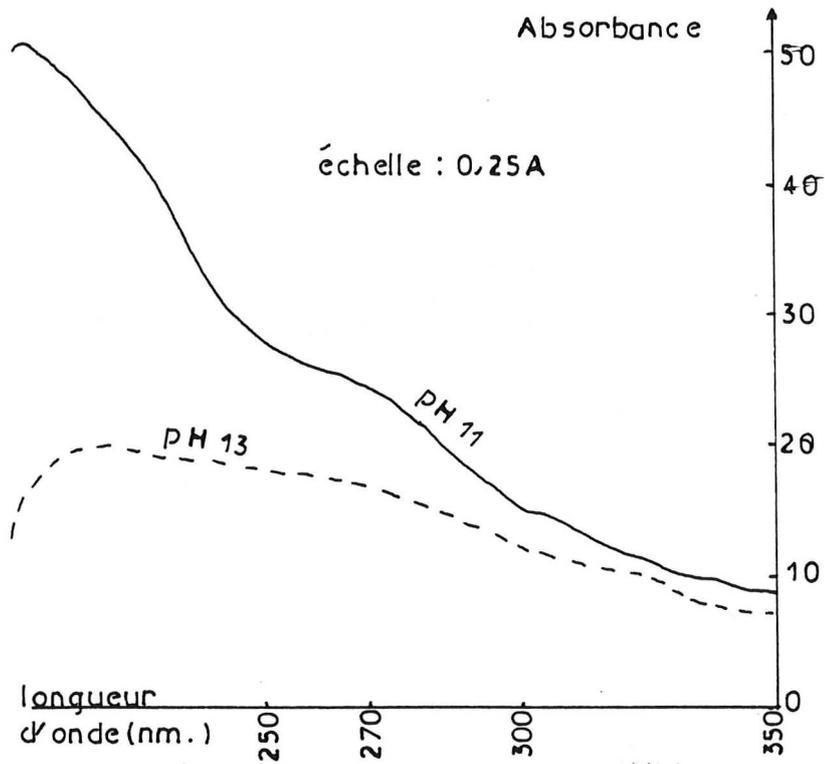


Figure 34 . Spectres d'absorption U.V. des jus d'extraction basique à pH11 et pH13 de l'échantillon de Fort-Harroard.

| courbe | % poids perdu entre | | total perdu 180-530°C |
|--------|---------------------|-----------|--------------------------|
| | 180-340°C | 340-530°C | |
| 1 | 0,75 | 1,40 | 2,15 |
| 2 | 0,40 | 0,85 | 1,25 |
| 3 | 2,20 | 1,40 | 3,60 |

Tableau XXX . % de poids perdu en fonction de la température.

remarques :

- pour les courbes 1 et 2 on retrouve bien le point d'inflexion vers 530°C (argiles p.107).
- Pour ces deux courbes, sur le poids total de masse perdue,
 - 30-35% partent dans la zone de températures de 180°C à 340°C.
 - 65-70% partent dans la zone de températures de 340°C à 530°C.
- pour la courbe 3 ces valeurs sont inversées. A cet état, l'échantillon est constitué d'une grande partie de composés organiques non extractibles à pH13 (L3), mais facilement oxydables. Ces composés étaient, dans les deux autres fractions (brut et S2), liés aux composés minéraux et n'étaient alors ni extractibles ni oxydables (ou très difficilement).

SPECTROSCOPIE I.R. .

principe et mode opératoire décrits page 111.

Nous avons obtenu 4 courbes à partir de la fraction S2 (HCl et extractions basiques à pH11 et pH13) que nous avons soumise à différents traitements :

- S2 puis évaporation à sec à 100-110°C (courbe 1)

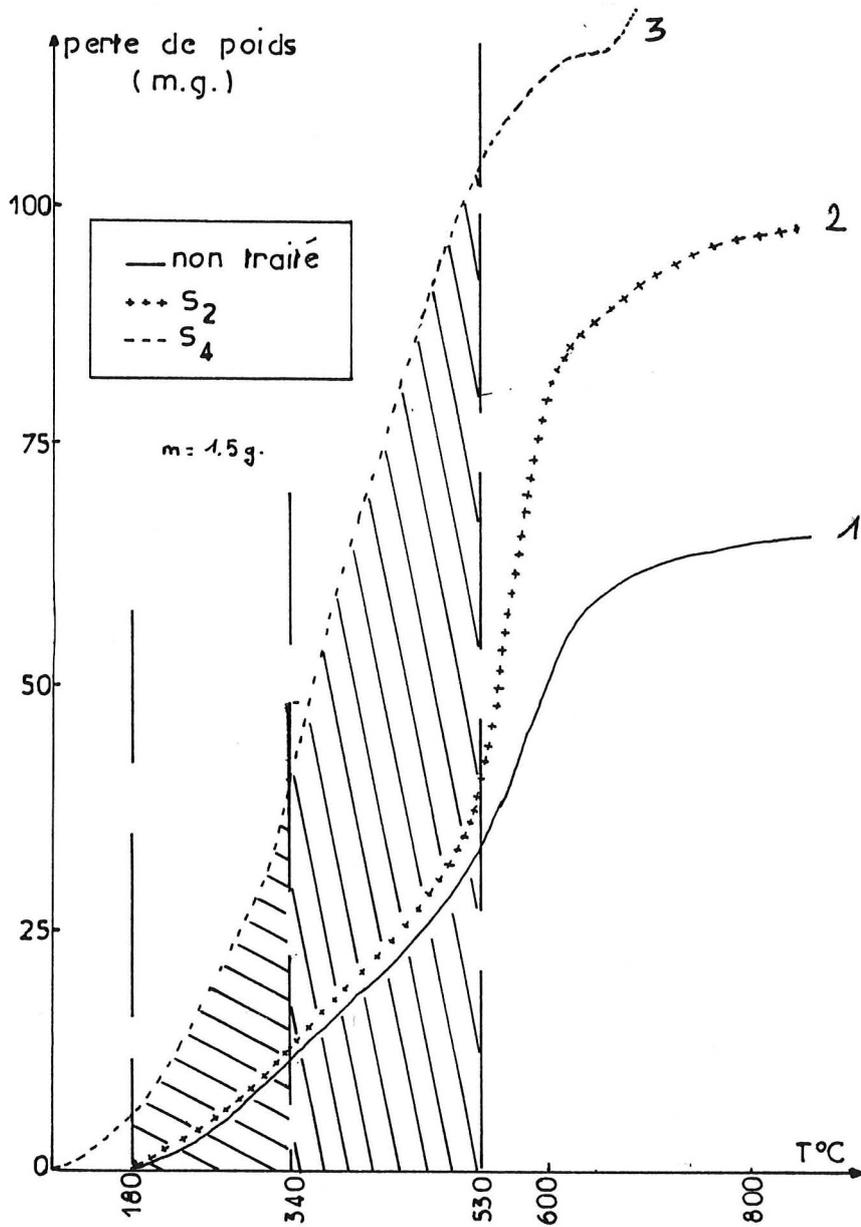


Figure 35 . Courbes thermogravimétriques effectuées sur 3 fractions chimiques de l'échantillon de Fort-Harrouard. (Naturel (non traité), "S2" = après décarbonatation et extractions basiques à pH11 et pH13, "S4" = "S2" + attaques acides HCl-HF + dernière extraction basique à pH13).

- S₂ 20 heures à l'étuve (90°C) (courbe 3)
- S₂ puis attaque HCl 6N puis évaporation à sec (courbe 2)
- composés noirs précipités à pH1 dans les jus d'extraction (L1 et L2) (courbe 4)

Ces 4 courbes (figure 36) nous ont simplement permis de mettre en évidence certains changements dans la structure, ou les liaisons, des composés organiques présents dans cet échantillon de Fort Harrouard, qui a subi les deux traitements chimiques qui sont à la base de toute datation radiocarbone.

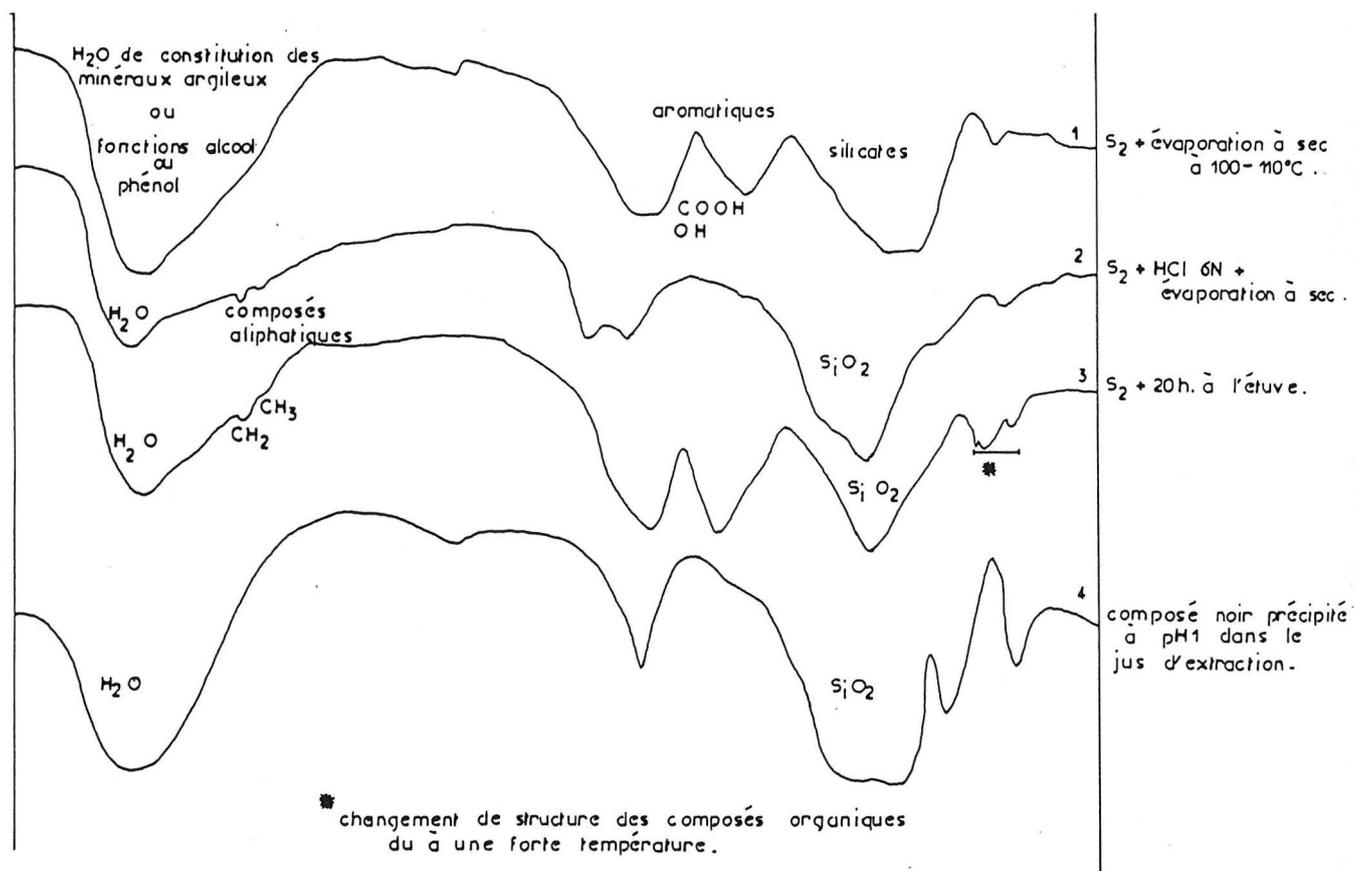


Figure 36 . Courbes I.R. de l'échantillon de Fort Harrouard.

CONCLUSION .

Par l'étude de cet échantillon, comparée à celle des argiles, nous avons mis en évidence la plus grande efficacité de l'extraction à pH13. La faible efficacité relative de l'extraction à pH11 peut expliquer le rajeunissement de l'âge de

l'échantillon 9 de Chassey (tableau III). Cette extraction a pu être insuffisante sur un échantillon peut être très pollué.

Nous avons également utilisé ces résultats pour mettre au point une méthode d'extraction des composés humiques dans les échantillons de type poteries, décrite dans l'annexe c (traitement des échantillons).

III.2.2/ dosages des teneurs en carbone .

2.a/ mode opératoire .

Les échantillons, en poudre, ont été analysés après attaque acide (décarbonatation) puis après extraction basique (matières humiques). Les échantillons de Mauritanie n'ont pas subi l'extraction basique car il s'agissait de gisements de surface, dans une région désertique, c'est à dire de matériel non soumis à l'action biologique du sol. Les traitements chimiques sont décrits dans l'annexe c.

Les dosages ont été effectués au laboratoire de Solaise (annexe a).

2.b/ résultats .

les résultats sont consignés dans le tableau XXXI.

2.c/ discussion des résultats .

Nous pouvons faire 3 remarques :

- Tous les échantillons ont des teneurs en carbone très faibles (inférieures à 1%). On note cependant que les échantillons les plus foncés sont les plus carbonés.
- Il semblerait que les extractions basiques, effectuées à pH13, soient sans effet sur les teneurs en carbone des échantillons. Mais nous avons vu, sur les argiles (page 100) et sur l'échan-

| série | nom de l'échantillon | couleur de la poudre | %C.après HCl | %C.après extraction pH13 | poids de l'échantillon (g) |
|----------------|----------------------|----------------------|--------------|--------------------------|----------------------------|
| Fort Harrouard | | gris très foncé | 0,70 | 0,70 | 1300 |
| Hong Kong | HK94 P1 1- | brun clair | 0,30 | 0,30 | 1050 |
| | 2- | brun très foncé | 0,70 | 2,40 ? | 600 |
| | HK13 P1 | gris très foncé | - | 1,15 | 645 |
| Moule métall. | chape | brun | 0,10 | - | 500 |
| | moulage | noir | 0,50 | - | 300 |
| Mauritanie | Kneivissa I | brun-gris foncé | 0,60 | - | 1050 |
| | Kneivissa V | gris | ? | - | 1800 |
| | Kneivissa V.E/V | brun rouille | 0,10 | - | 820 |
| | Qued Chebbi 10 | brun foncé | 0,30 | - | 810 |
| | Qued Chebbi 52 | - | ? | - | 1000 |
| | Qued Chebbi 66 | gris moyen | 0,60 | - | ? |
| | Trig Areïcha | gris | 0,60 | - | 2750 |
| | Taïf Oujaf | gris | 0,80 | - | 1100 |
| | Tarf Douéré | gris très foncé | 0,70 | - | ? |
| | Guelb Ereïdh | gris moyen | ? | - | 850 |

Tableau XXXI . Dosage des teneurs en carbone des échantillons archéologiques.(I.R), après les traitements chimiques de laboratoire nécessaire avant toute datation.

tillon de Fort Harrouard (page 154), que les variations peuvent être trop faibles pour être décelées par cette méthode de dosage.

- Les résultats obtenus sur l'échantillon de Hong Kong (HK 94 P1) sont aberrants.

III.2.3/ Dosages radiocarbone .

La datation de tous les échantillons archéologiques décrits pages 147 à 150 a été effectuée en 4 étapes :

- 1 - datation de 6 échantillons en tout début d'étude.
- 2 - datation de 4 échantillons après brûlage à différentes températures. Comparaison des résultats à ceux obtenus sur les échantillons expérimentaux (chapitre III, 2ème partie). Détermination d'une température optimale de brûlage.
- 3 - datation d'un échantillon avant et après extraction basique.
- 4 - expérimentation de la datation en routine de quelques échantillons restant après brûlage à une température définie à partir des résultats obtenus en 2.

Les brûlages ont été effectués dans le nouveau système décrit page 135 (four à température variable), sauf pour les 6 échantillons de la première étape qui ont été brûlés dans l'ancien banc (becs bunsen). Les temps de brûlage étaient de 1 heure, à la température choisie.

3.a) premières datations .

6 échantillons ont été datés avant que ne soit entreprise toute étude systématique des phénomènes de carbonisation des tessons de poterie, et de brûlages au laboratoire. Ces datations ont été effectuées dans le but de cerner les différents problèmes techniques posés par ce type d'échantillons lors de leur datation.

Les échantillons : ils s'agissait de 2 échantillons de la série de Mauritanie - Kneivissa V
- Oued Chebbi enclos 52

de 3 échantillons du site de Chassey - couche 7
- couche 8
- couche 9

datés en parallèle avec des os provenant des mêmes couches,

et de l'échantillon du site de Jugy-en-Bizier, daté en parallèle avec des charbons de bois et des os du même niveau.

traitement des échantillons : les tessons ont été broyés puis décarbonatés (HCl 8%), et ont subi une extraction basique par une solution de pyrophosphate de soude (pH11).

brûlage des échantillons : il a été fait dans le premier système de brûlage (page 87), sous courant d'oxygène à une température ne dépassant pas 450°C.

résultats : voir le tableau III (chapitre I).

discussion des résultats : ils sont dans l'ensemble très satisfaisants. Seul un échantillon du site de Chassey (couche 9) donne un âge beaucoup trop récent que nous n'expliquons pas, les extractions ayant été faites de façon identique pour tous les échantillons. Il est possible que cette attaque chimique ait été insuffisante sur un échantillon particulièrement pollué (extraction à pH11 uniquement).

A priori, la température de brûlage (450°C) ne semble pas perturber notablement l'âge obtenu sur les tessons, par une contribution partielle notamment du carbone ancien de l'argile, à moins que celle-ci ne contienne pas de matière organique d'âge ancien. Cela semble peu probable, ces échantillons provenant de

régions très différentes. De plus en ce qui concerne les sites Mauritanien, cette région n'a pas été toujours de type désertique, et à certaines époques la végétation a pu être relativement importante (paysage palustre très vert -S. Amblard, 1984-). Les sols argileux alors existant ont probablement subi les phénomènes d'humification, à partir des végétaux présents. Il est fort probable donc que les argiles utilisées par les potiers néolithiques aient contenu du carbone ancien

3.b) Influence de la température de brûlage .

b.1/ Conduite des analyses .

L'analyse a été menée en deux parties :

1 - L'analyse de deux échantillons que nous possédions en grande quantité, ce qui nous a permis de diviser chaque échantillon en 3 parties et de brûler chacune d'elle à une température différente.

2 - L'analyse des deux échantillons de Hong Kong, chacun ayant subi successivement les différentes températures de brûlage.

Le but étant toujours de définir la température optimale de brûlage, sous oxygène, des échantillons de type poterie, en vue de leur datation radiocarbone.

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux des vases expérimentaux.

Les échantillons : 1 - il s'agissait de 2 échantillons de la série de Mauritanie
- Tarf Oujaf
- Trig Areïchat

2 - les deux échantillons de Hong Kong
- Care Village Site. HK94 P1
- Tai Kai wan.

traitement des échantillons : ils ont été décarbonatés (HCl8%) et les deux échantillons de Hong Kong ont subi une extraction basique (pH13), décrite dans l'annexe c.

brûlage des échantillons : ils ont été brûlés dans le nouveau système (page 135) sous courant d'oxygène. Les températures ont été choisies en fonction des résultats obtenus sur les échantillons expérimentaux (page 145) elles étaient :

- inférieure ou égale à 200°C : (quantités de carbone extrait parfois insuffisantes pour effectuer une datation).
- de 300-400°C (apparemment, température optimale de brûlage).
- de 550-600°C (extraction de tout le carbone de la céramique).

résultats : l'échantillon de Hong Kong "HK94 P1" a été divisé en deux parties de colorations légèrement différentes (page 149). Sur l'échantillon clair, la quantité de carbone extraite à 600°C était très faible et ne permettait pas la datation de cette fraction thermique. Nous avons alors choisi de remplacer cette température par une température inférieure à 400°C (beaucoup de carbone déjà extrait) pour le brûlage de l'échantillon foncé. Mais comme les quantités de carbone obtenues à 400°C ont été faibles également, nous avons dû mélanger le CO₂ obtenu à cette température sur les parties claires et foncées.

L'échantillon de Hong Kong "HK13 P1" a été brûlé uniquement à deux températures, 200 et 400°C.

Les résultats sont consignés dans le tableau XXXII.

b.2/ discussion des résultats : - les rendements

à partir du tableau XXXII nous avons tiré deux figures de rendement, sous forme de courbe (figure 37) et sous forme d'histogramme (figure 38).

- Sur les 4 courbes de la figure 37, tracées à partir d'un nombre de points très faible, 3 sont d'allure identique et à peu près parallèles. Elle nous montrent qu'une grande partie du carbone de la céramique est extrait à 400°C.

| échantillon | %C | poids brulé (g) | température max. (°C) | rendement (%) | âge radiocarbone (années BP) |
|------------------------|------|--------------------|--------------------------|------------------|---|
| Trig Areïcha | 0,60 | 600 | 200 | 45 | Ly 4054 : 2699 ± 170 |
| | | 480 | 400 | 80 | Ly 4055 : 2780 ± 155 |
| | | 500 | 700 | 85 | Ly 4056 : 2663 ± 132 |
| Taïf oujaf | 0,80 | 350 | 200 | 15 | CO ₂ insuffisant |
| | | 400 | 400 | 55 | Ly 4057 : 2221 ± 155 |
| | | 350 | 200 + 700 | >70 | Ly 4058 : 2190 ± 147 |
| clair HK94 P1 | 0,30 | 500 | 200 | 60 | Ly 4069 : 5980 ± 400 |
| | | | 400 | 45 | Ly 4071 : 7180 ± 600 |
| | | | 600 | 5 | CO ₂ insuffisant |
| foncé | 2,40 | 330 | 200 | 50 | Ly 4070 : 5560 ± 400 mélangé à Ly4071. |
| | | | 300 | 15 | |
| | | | 400 | 5 | |
| Taï Kai Wan HK13 P1 | 1,15 | 645 | 200 | 40 | Ly 4151 : 7157 ± 145 |
| | | | 400 | 36 | Ly 4152 : 9660 ± 186. |

Tableau XXXII . Datations radiocarbone de quelques échantillons archéologiques, en fonction de la température de brûlage.

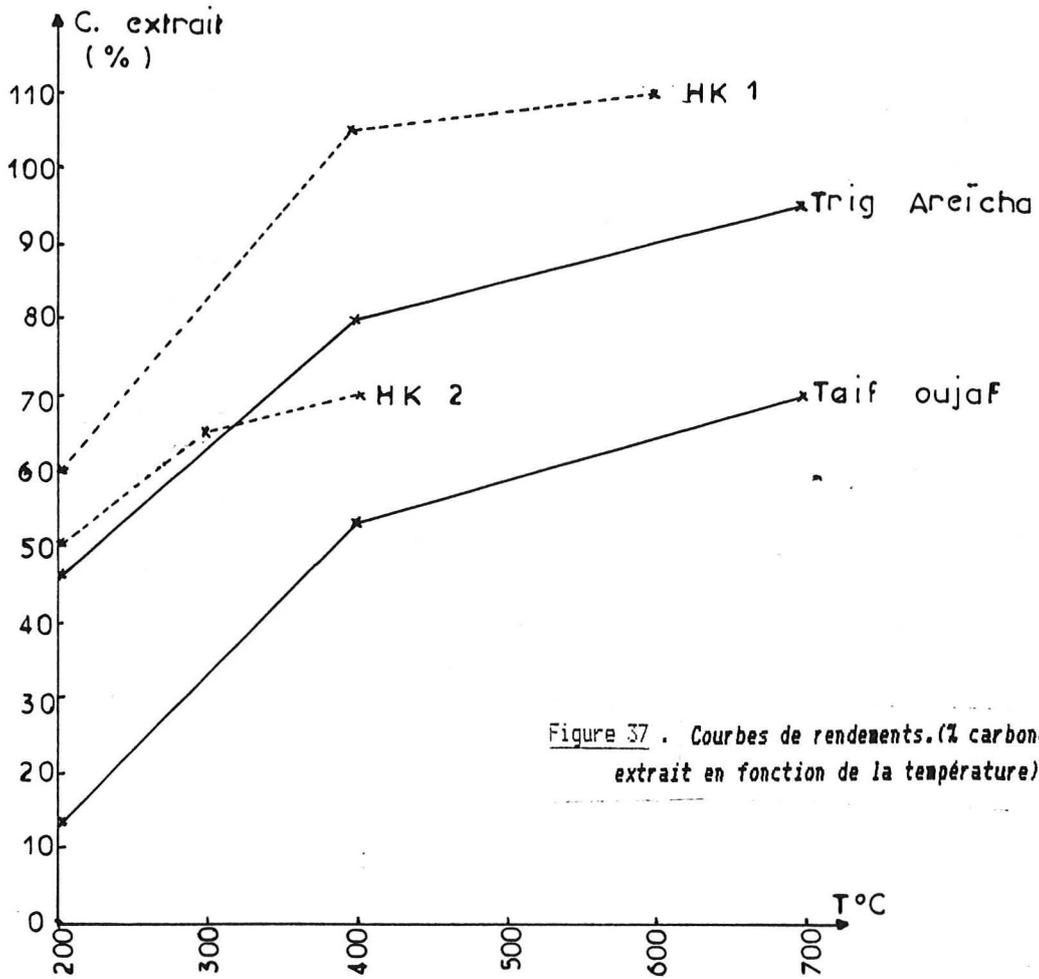


Figure 37 . Courbes de rendements. (% carbone extrait en fonction de la température).

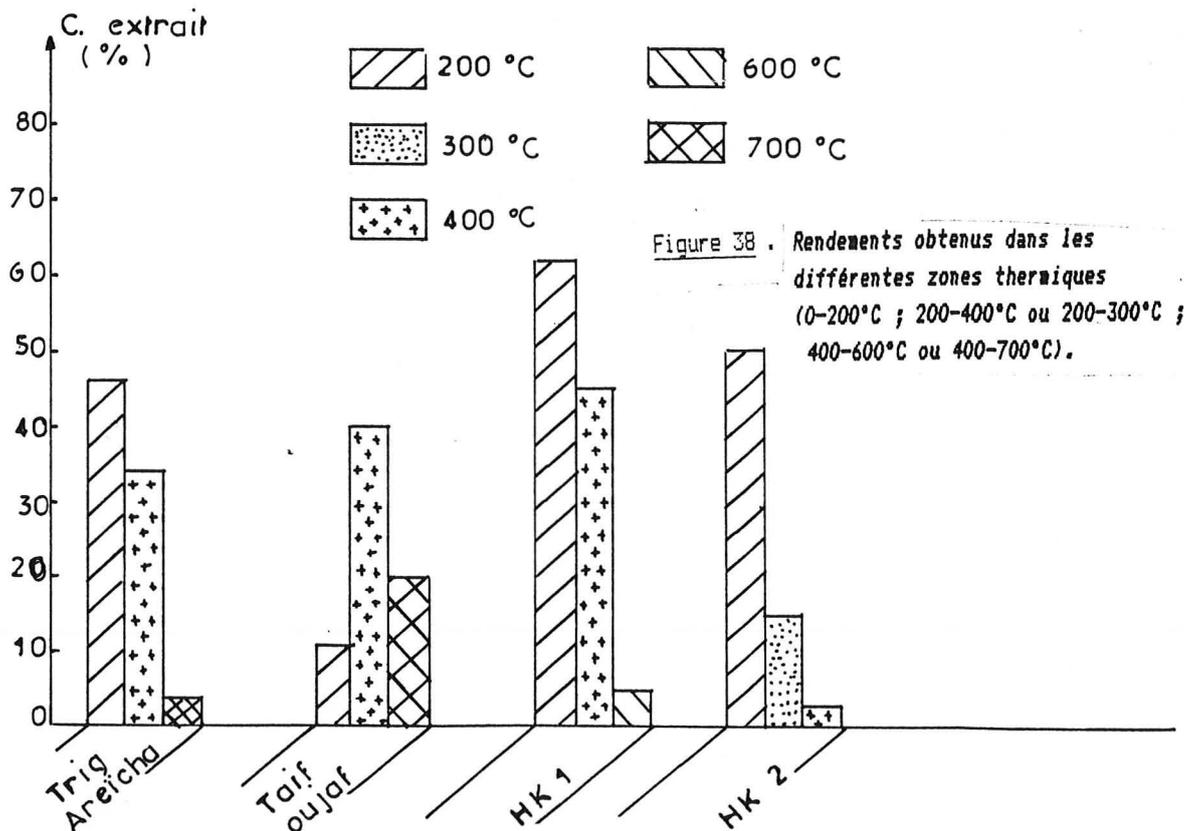


Figure 38 . Rendements obtenus dans les différentes zones thermiques (0-200°C ; 200-400°C ou 200-300°C ; 400-600°C ou 400-700°C).

- Sur l'histogramme (figure 38), qui représente le pourcentage de carbone extrait dans chaque zone de température (0-200°C, 200-400°C, 400-700°C ou 400-600°C), on remarque que :

- dans 3 cas sur 4 le plus grand pourcentage de carbone est extrait dès 200°C.
- Une partie encore importante est extraite entre 200°C et 400°C.
- Pour la zone foncée de l'échantillon "HK94 P1" les dépôts sont les plus importants dans cette tranche de températures. Le total des rendements pour cet échantillon foncé est légèrement plus faible que pour l'échantillon clair, ce qui nous montre qu'à 600°C on extrait un carbone non oxydable à des températures inférieures ou égales à 400°C.

Cependant à 200°C les quantités de carbone extrait restent souvent insuffisantes pour effectuer une datation par scintillation liquide.

- les datations

- échantillons de Mauritanie : on observe de légères variations des âges obtenus, sur les diverses fractions extraites en fonction de la température, mais ils se situent toujours dans la marge statistique les uns des autres.

- échantillons de Hong Kong :

- "HK94 P1" -

les marges d'erreur sont très importantes du fait de la faible quantité de CO₂ recueillie pour chaque fraction, et les plages de temps obtenues ne se recouvrent que si l'on prend un double intervalle statistique, ce qui est une forte présomption pour que les âges réels des fractions soient différents.

Pour les températures de 200°C et 300°C les âges sont équivalents et correspondent à la période attendue.

Pour la fraction extraite entre 300°C et 400°C l'âge obtenu est beaucoup plus ancien, et la marge d'erreur est très grande, la quantité de CO₂ ayant été beaucoup trop faible. Ce vieillissement est très probablement dû à un apport de carbone très ancien, sans doute celui de l'argile qui ne se manifestait pas ou très peu avec les températures précédentes (200-300°C).

- "HK13 P1" -

On retrouve pour cet échantillon un vieillissement important de l'âge du tesson pour la fraction thermique de 400°C. De plus les âges obtenus sur les deux fractions ne se recoupent pas du tout (même à 3σ). Les âges réels de ces deux fractions sont donc différents. L'âge obtenu sur la fraction à 200°C correspond à la période attendue (néolithique ancien), celle à 400°C est vraiment trop ancienne. A cette température on retrouve la contribution probable du carbone ancien de l'argile.

- Conclusion partielle -

La température de brûlage ne semble donc pas très influente sur les échantillons de Mauritanie, contrairement à ce que l'on observe sur les échantillons de Hong Kong. A 400°C on voit apparaître un vieillissement important, et malgré des marges statistiques très étendues (pour HK94 P1), les âges ne se recoupent pas.

Cette température (400°C) peut être critique pour certains échantillons, mais si on effectue un brûlage à 400°C directement, les fractions thermiques inférieures (0-400°C) interviennent et l'influence du carbone de l'argile, extrait vers 400°C, sera considérablement réduite. En effet, les rendements sont importants dès 200°C, et même si les quantités de CO₂ obtenues sont encore souvent insuffisantes pour permettre la datation par scintillation liquide, la quantité de

carbone extrait à cette température peut être prédominante par rapport à celui, moins actif, extrait à 400°C.

b.3/ Détermination d'une température optimale de brûlage

En combinant les résultats obtenus sur ces 4 échantillons archéologiques, et ceux obtenus sur les échantillons expérimentaux (page 145), nous avons déterminé une température de brûlage qui nous semble la plus favorable à une datation, sur des échantillons de type tessons de poterie.

Nous avons vu que pour des températures très basses (de l'ordre de 200°C) les quantités de gaz obtenues sont souvent trop faibles. D'autre part à partir de 400°C le carbone de l'argile peut pour certains échantillons provoquer une baisse de son activité radiocarbone.

La température de brûlage la plus adaptée semblerait être de l'ordre de 300-350°C .

Sur certains échantillons cette température ne permet pas d'obtenir des quantités suffisantes de gaz CO₂, et la température peut alors être sensiblement augmentée, jusqu'à 350-400°C . A cette température (400°C) on a une contribution du carbone ancien de l'argile, mais qui reste vraisemblablement encore en très faible quantité par rapport au carbone extrait à des températures inférieures. Les datations doivent donc rester valables.

Cette température que nous avons choisie, à la suite de diverses analyses, pour effectuer la datation "en routine" de plusieurs échantillons archéologiques, ne doit cependant pas être considérée comme absolue. Les analyses effectuées restent relativement peu nombreuses et un grand nombre d'autres serait utile pour vérifier les propositions de méthodologie faites dans ce travail.

En effet, le matériel céramique est un produit "artificiel" qui peut donc être très différent d'un tesson à un autre. Les variations peuvent intervenir au niveau des composants, c'est à dire de l'argile (qui peut varier au sein d'une même aire limitée -Adan-Bayewitz, Perlman, 1985-) et du dégraissant, ou de leur comportement à la cuisson (soit à cause de leurs natures ou d'une cuisson très différente).

Après leur cuisson et leur utilisation, au cours de leur séjour dans le sol les tessons sont soumis à différentes pollutions dues notamment à la nature du sol, mais également au climat de la région d'enfouissement. En fonction de ces divers paramètres, le tesson sera plus ou moins sensible à ces pollutions.

En fonction de tous ces facteurs, on se retrouve face à des tessons qui sont plus ou moins pollués d'une part, mais surtout dont les teneurs en carbone originel sont très variables. On risque donc d'observer des variations au cours de l'extraction du carbone pour la datation, tant au niveau de la quantité mais également de l'origine.

Il faudrait donc, avant de généraliser cette conclusion concernant la température optimale de brûlage, effectuer d'autres analyses, tant sur du matériel expérimental (variations connues des éléments de fabrication) que sur du matériel archéologique (composants de fabrications variables, conditions de gisement et zones climatiques différentes...).

D'autre part, l'utilisation de températures de brûlages encore plus basses (<300°C) devrait être possible en utilisant la datation par accélération de particules (voir page 16) puisqu'elle permet la mesure de l'activité radiocarbone sur des quantités très faibles de gaz CO₂.

Nous pensons cependant que cette température (350-400°C) doit contribuer, compte tenu des limites imposées par les compteurs à scintillation liquide, à une approche maximale de l'âge réel du tesson.

3.c) Influence de l'extraction basique .

Après avoir étudié l'échantillon de Fort Harrouard, dans le but de mettre en évidence le traitement chimique utile avant toute datation (**page 152**), nous avons choisi de dater cet échantillon, décarbonaté, avant et après l'extraction basique à pH13, décrite dans l'annexe c.

Nous avons voulu vérifier ici l'efficacité de cette extraction sur un échantillon très enrichi en éléments organiques.

brûlage de l'échantillon : il a été effectué dans le nouveau banc de brûlage (figure 31) à une température de 300-350°C (température suffisamment élevée pour obtenir la quantité nécessaire de gaz, et assez faible pour limiter l'influence du carbone de l'argile de composition).

résultats : tableau XXXIII.

discussion des résultats : La première datation, obtenue sur l'échantillon décarbonaté uniquement, est trop récente de 1000 ans environ, par rapport à l'âge supposé (Bronze moyen-bronze final, environ 3500 BP). Celle obtenue après l'extraction basique donne un âge qui serait trop vieux de 300 ans environ.

Nous mettons donc en évidence l'influence très marquée de la matière organique secondaire, apportée dans l'échantillon au cours de son séjour dans le sol, et l'efficacité de l'extraction basique à pH13. Mais la seconde date nous rappelle qu'il peut résider dans le tesson un carbone ancien, d'origine encore mal déterminée (argile ou décomposition des carbonates -voir page 142-).

| traitement chimique | âge radiocarbone (années BP) |
|---|---------------------------------|
| décarbonatation (HCl 8%) | Ly 4065 : 2190 ± 400 |
| décarbonatation (HCl 8%) extraction basique (pH13) | Ly 4066 : 3890 ± 220 |

Tableau XXXIII . datations radiocarbone de l'échantillon de Fort Harrouard avant et après extraction basique à pH13.

| échantillon | %C | poids brulé (g) | température maxi. (°C) | rendement (%) | âge radiocarbone (années BP) |
|---------------------|------|--------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------|
| Kneivissa I | 0,60 | 660 | 350 | 60 | Ly 4059 : 5373 ± 187 |
| Kneivissa V.E/V | 0,10 | 670 | 350 | 90 | Ly 4060 : 223 ± 234 |
| Qued Chebbi 10 | 0,30 | 650 | 400 | 80 | Ly 4062 : 1190 ± 190 |
| Qued Chebbi 66 | 0,60 | 600 | 400 | 100 | Ly 4063 : 2870 ± 125 |
| Taif Douéné | 0,70 | 600 | 400 | 66 | Ly 4061 : 2612 ± 154 |
| Guelb Ereidh | - | 540 | 400 | - | Ly 4064 : 2627 ± 126 |
| clair moule G.R. | 0,10 | 370 | 400 | 100 | Ly 4067 : 1095 ± 187 |
| foncé | 0,50 | 400 | 400 | 75 | |

Tableau XXXIV . Datation radiocarbone de tessons archéologiques.

| échantillon | âge radiocarbone (années BP) |
|-----------------------|---------------------------------|
| Qued Chebbi enclos 10 | Ly 4062 : 1190 ± 190 |
| enclos 52 | Ly 3334 : 2740 ± 160 |
| enclos 66 | Ly 4063 : 2870 ± 125 |
| Kneivissa I | Ly 4059 : 5373 ± 187 |
| V | Ly 3367 : 2760 ± 140 |
| V.E/V | Ly 4060 : 223 ± 234 |

Tableau XXXV . Comparaison des âges radiocarbone de différentes zones de prélèvement dans un même village ou dans des villages très proches.

3.d/ Exemple d'utilisation en routine de la datation radiocarbone sur des tessons archéologiques .

Les échantillons ont été datés après brûlage sous oxygène à la température optimale définie page 170.

Il s'agissait des derniers échantillons de la série de Mauritanie et du moule de métallurgiste du site de Lyon (voir pages 148 et 149).

traitement des échantillons : ils ont tous subi une décarbonatation par attaque HCl 8% et, sauf pour les échantillons de Mauritanie, une extraction basique à pH13 (annexe c.).

brulage des échantillons : ils ont été brûlés dans le nouveau banc de brûlage (figure 31) à 300-350°C pour les premiers, puis les quantités de CO₂ étant légèrement trop faibles, nous avons brûlé les suivants à 350-400°C en veillant bien à ne pas dépasser cette température.

résultats : tous les résultats sont inscrits dans le tableau XXXIV.

discussion des résultats : - Mauritanie -

Sur 10 échantillons, 7 ont des âges qui se situent dans la fourchette initialement indiquée par S.Amblard : 2000 - 4000 BP. Sur les 3 échantillons dont les âges sont situés tout à fait à l'extérieur de cette fourchette, 2 proviennent d'un même village. Il semblerait que pour les villages de Oued Chebbi (3 échantillons, 3 zones de prélèvement) et Kneivissa (3 villages très proches), les phases d'occupation soient assez complexes (tableau XXXV).

Nous avons demandé à S.Amblard, qui travaille depuis plusieurs années sur les sites mauritaniens, son avis sur ces

résultats. Il en ressort que :

- l'échantillon Kneivissa V.E/V, qui donne un âge très récent, correspond à un petit vase isolé, ramassé comme les autres en surface, qui a très bien pu y être déposé tardivement et donc n'avoir pas de rapport direct avec l'époque d'occupation du site.

- l'échantillon de Oued Chebbi enclos 10 a été prélevé à la périphérie du village. La caractéristique de ces villages mauritaniens est de se présenter sous forme d'enclos délimités par de petits murs de pierre sèche, accolés les uns aux autres. Il est alors fort probable que les enclos périphériques soient d'occupation sensiblement plus tardive que celle des enclos situés au centre du village. Cela peut donc expliquer l'âge plus récent obtenu sur cet enclos 10, les enclos 52 et 66 étant situés au centre du village, et donc d'occupation possible plus ancienne.

- La date très ancienne de l'échantillon de Kneivissa I reste totalement inexpiquée par rapport au contexte archéologique de ce village. En effet, des datations effectuées sur des charbons de bois, des ossements ou des coquilles (J.P. Rosé) ont donné des dates maximales de 3850 ± 250 (S.Amblard, communication orale). Notre datation est donc trop ancienne de 1500 ans environ par rapport à ces datations.

Il faut noter d'autre part que des datations sur céramiques ont été effectuées sur des sites du Niger, et ont donné des âges de l'ordre de 9700BP (S.Amblard, communication orale). Donc, même si l'âge de cet échantillon ne concorde pas avec le contexte archéologique direct du site, il n'en est pas moins cohérent, dans la mesure où la présence de céramiques très anciennes a déjà été mise en évidence dans d'autres régions d'Afrique Occidentale.

- moule gallo-romain -

L'âge obtenu sur cet échantillon est trop récent par

rapport à l'âge attendu. Les extractions basiques ont été faites de la même façon que sur les autres échantillons et nous ne pensons pas que ce rajeunissement provienne d'une extraction insuffisante, la différence d'âge étant d'ailleurs beaucoup trop importante pour être expliquée de cette façon.

Cet échantillon provenait d'une fosse dépotière, dans une zone ayant subi de nombreux remaniements, et qui contenait peu de matériel, essentiellement des débris de moules mais également de rares tessons de poterie (une dizaine environ). La typologie des tessons correspond à l'époque Gallo-Romaine, celle des moules également. Mais rien ne permet de dire, compte tenu des faibles connaissances actuelles sur l'évolution de la typologie des moules, qu'elle ne correspond pas également à l'époque moyenâgeuse, même si peu de moules de ce type ont été retrouvés dans les sites du haut moyen-âge (période correspondant à la date que nous avons obtenue)
-P.Andrieux, communication orale -

Etant donné les conditions de gisement, et les nombreux remaniements de la zone considérée (on y retrouve jusqu'à des murs de l'époque moderne), cette datation ne peut être valablement remise en cause, il se pourrait même qu'elle apporte une indication intéressante sur l'évolution au cours du temps de la typologie des moules de métallurgistes.

III.3/ Conclusions .

La datation radiocarbone de ces divers échantillons archéologiques nous a permis, en accord avec les résultats obtenus sur les échantillons expérimentaux (chapitre III, 2ème partie), de déterminer une température optimale de brûlage des échantillons de type céramique.

Les remarques essentielles que l'on peut faire, à partir de ces analyses, sont les suivantes :

1 - les teneurs en carbone des échantillons archéologiques sont assez faibles, inférieures à 1%, mais on retrouve la concordance entre la couleur et la teneur en carbone, le plus foncé étant généralement le plus carboné. Nous avons donc bien à faire à des vases cuits en atmosphère "étouffée" et non à des vases colorés uniquement par des oxydes (Titane fer, manganèse).

2 - l'efficacité de l'extraction basique à pH13 des éléments organiques polluants, effectuée sur la plupart des échantillons, a été mise en évidence de deux façons :

- par l'analyse des jus d'extraction obtenus sur l'échantillon de Fort Harrouard (présence importante de composés organiques).
- par la datation du même échantillon avant et après extraction.

Cette extraction est très importante et efficace.

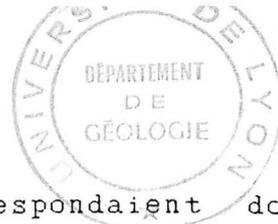
3 - les rendements, c'est à dire les pourcentages de carbone extraits au cours du brûlage de l'échantillon, sont importants dès 200°C, mais à cette température les quantités de carbone extrait sont encore trop faibles pour permettre une bonne datation par scintillation liquide.

A 400°C les quantités de carbone extrait sont suffisantes pour effectuer une datation dans d'assez bonnes conditions, mais nous savons qu'à partir de cette température le carbone de l'argile commence à se mobiliser.

La température optimale doit donc se situer entre ces deux extrêmes, et nous avons choisi 300-350°C ou 350-400°C, en fonction des teneurs en carbone des échantillons.

4 - les datations, qui ont été effectuées à différentes températures sur 6 échantillons, puis à 300-400°C sur les autres, nous amènent à faire trois remarques :

- les variations de températures sont de faible influence sur les datations des échantillons de Mauritanie. Ils s'agissait d'échantillons contenant



un dégraissant végétal et qui correspondaient donc au type de matériel présentant les meilleures conditions pour une datation (voir conclusions page 146).

Pour les échantillons de Hong Kong, l'âge obtenu à 400°C est plus ancien que ceux des fractions thermiques inférieures. A cette température on commence à mobiliser le carbone de l'argile. Mais sa contribution peut rester très négligeable par rapport au carbone extrait de la céramique à des températures inférieures (voir rendements page 165), ce qui peut expliquer les faibles variations des âges sur les échantillons de Mauritanie, qui ont subi directement le brûlage à 400°C, sans extraction préalable des autres fractions thermiques.

- les âges obtenus par la datation en routine de quelques échantillons, après brûlage à 300-400°C concordent assez bien avec les âges attendus.
- finalement, sur les 18 échantillons analysés, seulement 2 donnent des âges très différents de ceux attendus, que nous n'expliquons pas clairement du point de vue archéologique dans le site. D'un point de vue archéologique général, ils ne sont pas aberrants, et la technique ne peut donc être totalement remise en cause sur ces deux exemples très flous (- Kneivissa I (trop ancien) - moule de métallurgiste (trop récent)), bien qu'elle soit à vérifier par de nombreuses autres analyses.

On peut donc penser que la datation radiocarbone, sur des échantillons de type céramique, et notamment les tessons de poteries, est tout à fait possible, et, en prenant les précautions nécessaires de préparation et de brûlage, qu'elle soit très satisfaisante, même si, comme nous l'avons vu, il existe probablement toujours une contribution minime mais réelle

d'un carbone ancien, carbone de l'argile et/ou carbone mobilisé au cours de la cuisson primaire, à partir des carbonates.

Tous les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 39.

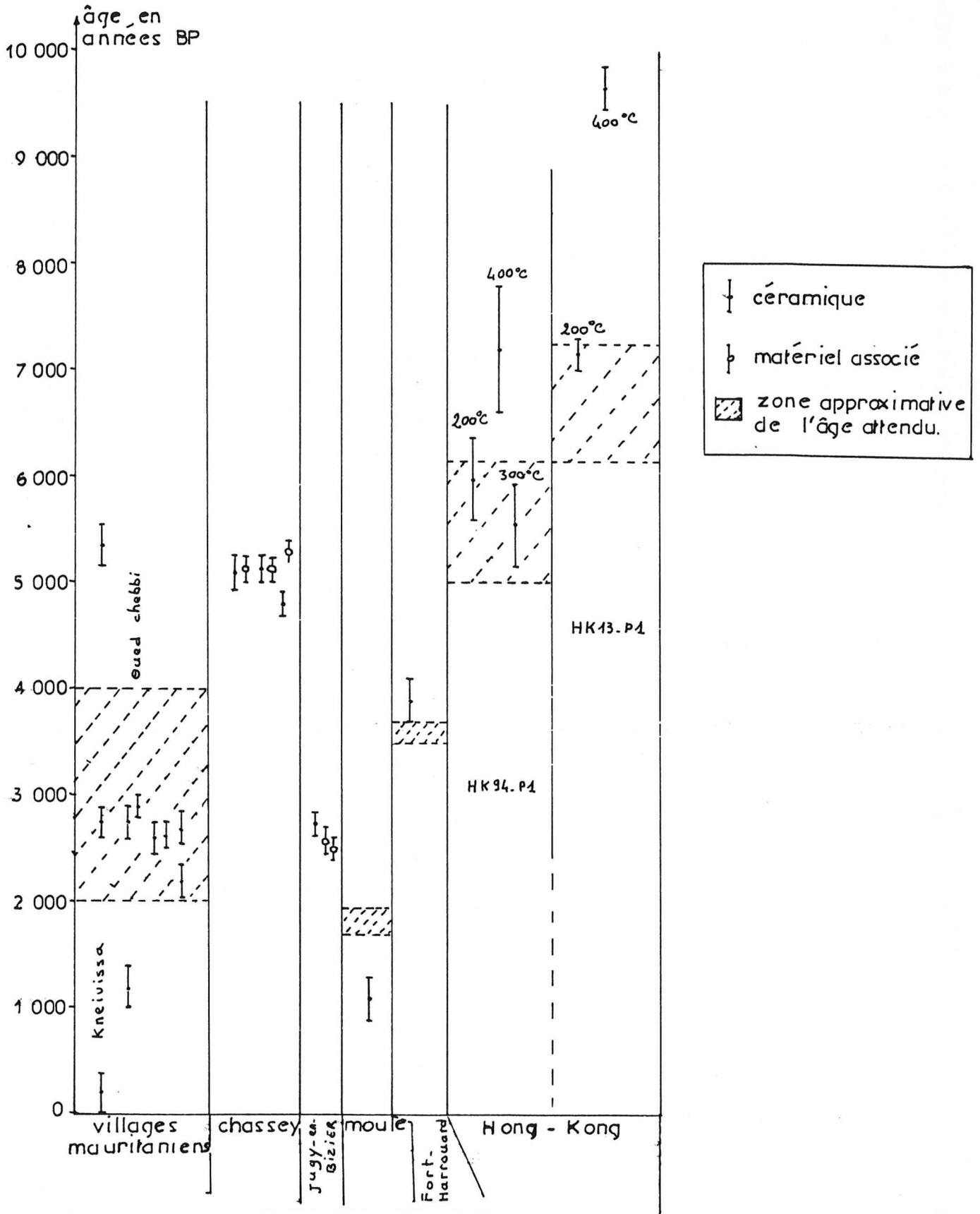


Figure 39 . Synthèse des datations radiocarbone des échantillons archéologiques.

CONCLUSION

Tout au long de cette étude nous avons cherché à comprendre les phénomènes de carbonisation, et de décarbonisation, des céramiques, dans le but de rendre leur datation par le ^{14}C aussi fiable que pour des échantillons classiques (os, charbon de bois).

Jusqu'à présent quelques datations sur tessons avaient été effectuées par divers auteurs, mais sans qu'aient été vraiment analysées les raisons des bonnes ou mauvaises concordances avec les dates attendues, ni qu'une méthodologie particulière ait été recherchée.

- Expérimentations .

Le problème essentiel posé par ce type de matériel provient de la diversité des origines du carbone qu'il contient. Nous savons qu'il peut provenir des matériaux de composition des pâtes céramiques (argile et dégraissant) mais également du combustible utilisé pour la cuisson du vase, et, dans certains cas, des matières humiques du sol (au cours de l'enfouissement de l'échantillon dans les couches archéologiques).

La connaissance du comportement, au cours de la fabrication du vase (particulièrement sa cuisson), du carbone présent dans les divers composants et l'influence relative qui en résulte à la datation, est donc indispensable à la compréhension des problèmes posés par les céramiques lors de leur datation par le ^{14}C . Aussi avons nous mené cette étude à partir d'échantillons expérimentaux, dont nous connaissions parfaitement les composants (argile et dégraissants) et les conditions de cuisson.

Comme il faut que l'échantillon contienne suffisamment de carbone pour que sa datation soit réalisable, nous avons

cherché en priorité, au cours des expérimentations, à obtenir des cuissons enfumantes donnant des vases très noirs, et ce but a été atteint par la cuisson primaire dans des foyers en fosse profonde de forme carrée.

- Analyses .

Un des problèmes pratiques de la datation des tessons étant leur faible teneur en carbone, nous avons dû travailler sur des échantillons pesant au minimum 1 Kg.

- 1 - Les premières analyses ont été faites dans le but de déterminer l'influence des différents facteurs de fabrication sur la teneur en carbone des vases. Nous avons observé que :
- la couleur est fonction de la teneur en carbone (vase plus noir = vase plus carboné).
 - l'atmosphère de cuisson a une influence importante sur la teneur en carbone du vase (cuisson oxydante, majorité très inférieure à 1% de carbone, cuisson enfumante, majorité supérieure à 1% de carbone).
 - la présence d'un dégraissant organique augmente fortement les teneurs en carbone des vases (majorité des vases contenant plus de 2% de carbone).

Nous avons ainsi mis en évidence la présence, dans ces vases expérimentaux, de carbone provenant du combustible (enfumage) et du dégraissant organique. Ces deux éléments sont d'âge contemporain à la fabrication du vase et donc de bons éléments de datation.

- 2 - La céramique contient également du carbone provenant de l'argile de fabrication, et qui, étant beaucoup plus ancien, contribuera au vieillissement de l'âge. Des analyses d'argile ont donc été effectuées mais on constate que l'on ne peut reconnaître directement le carbone provenant de l'argile. Nous avons alors cherché à limiter son influence sur la datation par une extraction thermique différentielle.
- nous avons remarqué que le carbone contenu dans un tesson noir

- est beaucoup plus facile à extraire que dans un tesson clair.
- de plus, dès 300°C, 60% du carbone est extrait des échantillons très carbonés (>3% de carbone) et qui contiennent un dégraissant organique.
 - à 700°C pratiquement tout le carbone est extrait du vase, mais nous savons, par la même analyse menée sur l'argile seule, que dès 400°C, celle-ci perd une grande partie de son carbone.

Il semblerait donc que la température de brûlage de ces échantillons ne doive pas dépasser 400°C, pour limiter l'influence du carbone ancien de l'argile.

- 3 - Ces analyses ont été complétées par la mesure de l'activité radiocarbone de divers vases expérimentaux, certains cuits avec un combustible actuel (activité de l'ordre de 140%) et d'autres cuits avec un combustible fossile (activité de l'ordre de 60%).

Nous avons fait les observations suivantes :

- l'influence du carbone d'enfumage (provenant du combustible) existe puisque les vases cuits avec le bois fossile ont des activités très faibles par rapport à leur date réelle de fabrication.
- l'influence du carbone provenant du dégraissant organique, sur l'activité radiocarbone du vase, peut être très dominante par rapport à celle du carbone d'enfumage.
- l'influence du carbone ancien de l'argile peut être réduite en modérant la température de brûlage (<400°C).
- il existe une pollution par un carbone ancien qui pourrait provenir de la mobilisation, lors de la cuisson du vase, du carbone des carbonates présents dans la pâte céramique. Il s'agit d'une pollution relativement faible mais que nous ne contrôlons pas du tout.

Nous retenons donc de l'analyse des vases expérimentaux que la datation radiocarbone d'une céramique sera plus proche de son âge réel si elle est effectuée sur un tesson de couleur très foncée, contenant des vestiges de dégraissant organique carbonisé, et si la température de brûlage au laboratoire reste modérée, de l'ordre de 300-400°C.

- 4 - Il existe une pollution des tessons qui n'a pu être étudiée sur les échantillons expérimentaux par du carbone récent provenant des matières humiques du sol.

Par l'étude d'une argile et celle d'un tesson archéologique particulier, nous avons mis au point un traitement chimique efficace, et indispensable sur certains échantillons, permettant l'élimination quasi-totale de cette pollution secondaire.

- On effectue sur l'échantillon, après décarbonatation, une extraction basique à pH13, en maintenant bien ce pH tout au long du traitement.

Les carbonates sont éliminés comme pour les autres échantillons datés par le ^{14}C , par une attaque acide HCl8%. La présence parfois importante de carbonates nécessite pour les tessons une attaque très surveillée, à partir d'une quantité relativement importante d'acide (300ml pour 100g) et avec un temps de réaction suffisamment long (1 à 2 heures sous agitation magnétique, puis une nuit à chaud).

- 5 - Nous avons alors pu analyser des échantillons archéologiques, en cherchant la température optimale de brûlage, au laboratoire, des tessons de poterie.

Nous avons, pour ce faire, mis au point un nouveau banc de brûlage permettant de brûler de grosses quantités de poudre d'échantillon, et de varier les températures.

Deux types d'analyses ont été effectués :

- 1-brûlage de différents échantillonnages d'un même échantillon à des températures différentes et comparaison des activités radiocarbone obtenues.
- 2-brûlage d'un même échantillon successivement à différentes températures (200 à 600°C) et mesure de l'activité radiocarbone de chaque fraction thermique obtenue.

Les résultats se résument en 2 points :

- pour des températures inférieures à 300°C les rendements sont insuffisants et les quantités de carbone recueillies trop faibles pour effectuer une bonne datation avec des compteurs à

scintillation liquide.

- on observe un vieillissement de la fraction thermique à 400°C par rapport aux fractions inférieures (1) , mais aucune variation notable pour un échantillon brûlé directement à 400°C (2).

On extrait donc bien à 400°C le carbone ancien de l'argile, résiduel dans le vase. Mais les quantités de ce carbone sont très négligeables par rapport aux quantités extraites à des températures inférieures, qui correspondent probablement en majorité au carbone du dégraissant végétal et du combustible (enfumage).

- En conclusion :

Les résultats des datations effectuées sur ces échantillons archéologiques permettent d'envisager l'application de la datation par le ^{14}C aux tessons de poteries dans des conditions satisfaisantes. Elle sera plus fiable sur des échantillons très foncés, dont le dégraissant est végétal, et dans la mesure où la température de brûlage au laboratoire ne dépassera pas 400°C.

Il pourra cependant rester une faible pollution par un carbone très ancien provenant de l'argile ou des carbonates primaires. Mais il semble que l'on pourrait réduire cette pollution par l'utilisation d'une température de brûlage encore plus basse (<250°C). A ces températures, les rendements sont trop faibles pour permettre la datation d'un échantillon de 700g environ par les compteurs à scintillation liquide et nous espérons que l'utilisation future des compteurs par accélération de particules permettra de réduire à la fois la quantité d'échantillon nécessaire et la température de brûlage, et donc d'améliorer encore la datation par le ^{14}C des tessons de poteries.

- perspectives .

Les résultats sont encore très peu nombreux, et il

serait intéressant de dater un grand nombre d'échantillons archéologiques afin de confirmer ou de rejeter ces conclusions.

Le problème pour ce genre de travail reste toujours le temps très long de préparation des échantillons et la quantité très importante de matériel nécessaire.

Il serait intéressant d'autre part de vérifier l'hypothèse de la pollution par du carbone ancien provenant des carbonates primaires (mobilisation de ce carbone au cours de la cuisson primaire des céramiques). Il faudrait pour cela fabriquer quelques vases expérimentaux ne contenant pas de carbonates, sous aucune forme.

Le gros espoir pour la datation des tessons de poteries réside dans l'utilisation des compteurs par accélération de particules. Lorsque celle-ci sera rendue plus aisée, tant au point de vue financier qu'à celui de la disponibilité du matériel, de nombreuses analyses seront à envisager :

- dosages des activités radiocarbone de différentes fractions thermiques beaucoup plus basses que celles déjà analysées.

- dosage des activités radiocarbone des diverses fractions solides ou liquides récupérées lors des extractions basiques et même au cours de la décarbonatations des tessons.

Cette expansion des expérimentations reste la recherche la plus prometteuse, et déjà les données acquises par notre expérience de terrain et les analyses de laboratoire permettent une meilleure garantie des résultats que l'on peut obtenir par la méthode classique. En effet, malgré sa mise en oeuvre parfois fastidieuse en raison du poids d'échantillon nécessaire, la datation par scintillation liquide ou compteur proportionnel est dès maintenant applicable avec plus de sécurité. On devrait donc maintenant pouvoir dater un certain nombre de sites archéologiques dépourvus d'autre matériel de datation que les tessons, ou bien vérifier des datations déjà obtenues par ces autres matériaux.

ANNEXE a.

Dosages des teneurs en carbone
effectués au laboratoire de microanalyse de Solaise (Rhône).

Principe :

Les échantillons, sous forme de poudre et en très petites quantités (10 mg maximum) sont brûlés à 1050°C sous oxygène pur. A cette température tout le carbone est pyrolysé et se combine à l'oxygène pour former du CO₂.

La mesure de la surface du pic de CO₂ obtenu par la spectrométrie I.R. permet de connaître le poids de carbone brûlé. Le poids initial d'échantillon étant parfaitement connu, on obtient le pourcentage en poids de carbone dans l'échantillon.

Appareillage : figure 1

Préparation de l'échantillon :

L'échantillon est introduit dans le système de brûlage à l'intérieur d'un godet d'argent. La pesée de l'échantillon se fait donc en 2 étapes, sur une balance de précision :

- pesée du godet d'argent, vide.
- pesée du produit dans le godet ouvert.

On ajoute alors une petite quantité de catalyseur,



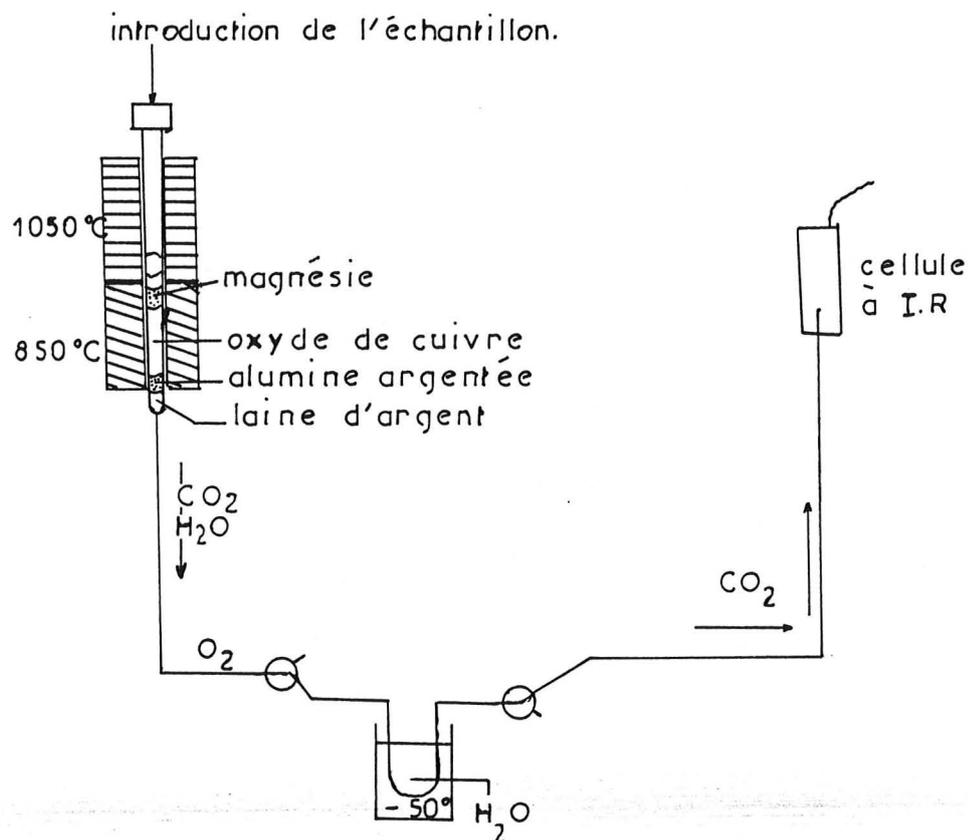


Figure 1 . Schéma de l'appareillage utilisé pour le dosage de carbone par analyse du spectre Infra-Rouge du CO₂.

- 1er four, 1050°C : brûlage de l'échantillon (dans godet d'argent).
- 2ème four, 850°C : différents pièges à impuretés.
 - magnésie : piègeage du fer
 - oxyde de cuivre : catalyseur de réaction d'oxydation.
 - alumine argentée : piègeage du chlore, du bore et de l'iode.
 - laine d'argent : piègeage du soufre.
- à la sortie des fours, courant d'oxygène pur (transformation totale du CO en CO₂).
- piège à eau, à -50°C.
- arrivée à la cellule à infra-rouge du CO₂ uniquement.

V_2O_5 , un oxydant qui brûle dès $800^\circ C$.

Plus le poids d'échantillon est grand, plus la précision de la mesure augmente. Dans le cas de poudre de céramique, les teneurs en carbone sont très faibles et donc les quantités analysées relativement importantes (10 mg). La précision est donc théoriquement grande.

Résultats. Marges d'erreur :

On obtient pour chaque échantillon la surface du pic du CO_2 dont on déduit le poids de carbone, en microgrammes. Connaissant le poids initial d'échantillon on en déduit le pourcentage en poids de carbone de l'échantillon.

On effectue au minimum 2 mesures. L'écart maximum entre les deux résultats pour des teneurs en carbone inférieures à 1% est de $\pm 0,03\%$ absolu. Sur des échantillons très hétérogènes on peut obtenir des résultats très différents qui ne sont alors pas significatifs.

Remarque :

Les échantillons que nous avons analysés sont très hétérogènes (définition d'une pâte céramique). Les résultats sont donc parfois assez discordants, mais ont cependant permis une étude comparative des teneurs en carbone d'échantillons très divers.

ANNEXE b.

Dosages des teneurs en carbone
effectués au laboratoire de Radiocarbone de Lyon.

Principe :

Les échantillons, d'environ 1g à 3g, sont d'abord broyés puis pesés au mg près, et brûlés à 1000°C sous oxygène pur. La mesure de la quantité de CO₂ dégagé (en mm ou 1/10 mm de Hg dans un même volume) donne le pourcentage de carbone contenu dans l'échantillon, avec une précision de l'ordre de 0,05mm de Hg à la lecture, ce qui donne une précision de l'ordre de $\pm 0,1$ mg sur la quantité de carbone (précision de environ 1% sur les teneurs mesurées).

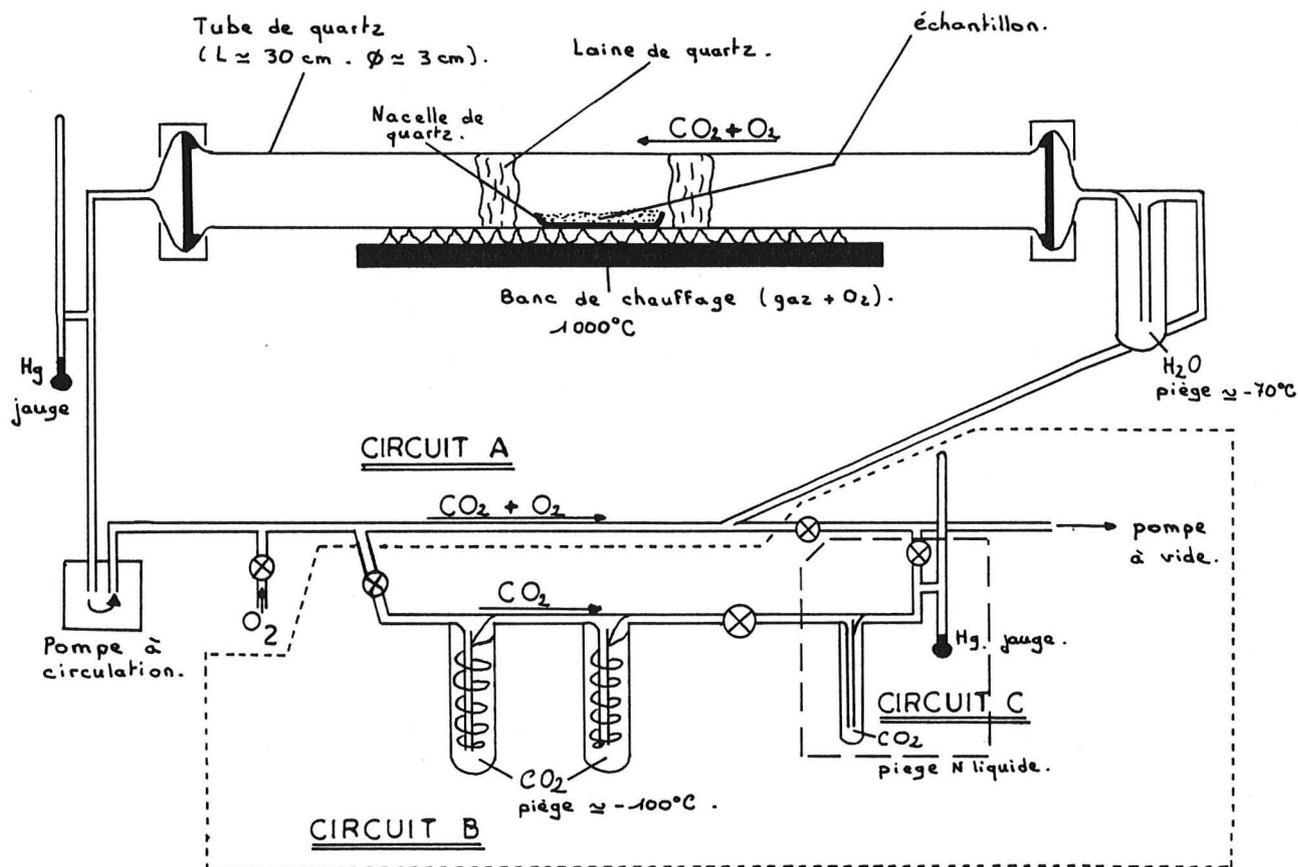
Appareillage : figure 2

Courbe d'étalonnage :

Cette courbe a été faite à partir du brûlage de différents échantillons d'antracite (carbone pur), variant de 0,7 mg à 10 mg. La quantité totale de carbone recueilli devant correspondre à une teneur de 100%.

A partir de 11 mesures (chacune étant doublée), nous avons calculé la pente de la meilleure droite (quantité de CO₂ (en cm) en fonction du poids de carbone (en mg.)) passant

Figure 2 . Schéma de principe du dosage du carbone.
Laboratoire de Radiocarbonate de Lyon.



- 1 - Après avoir mis en place l'échantillon, pompage sous vide de tout le circuit (A + B + C).
- 2 - Introduction d'oxygène pur dans le circuit A, qui est isolé. Le pompage peut se poursuivre dans les circuits B et C.
- 3 - Mise en route de la pompe à rotation qui permet à l'oxygène de circuler continuellement dans le circuit, durant tout le temps de brûlage de l'échantillon. Allumage de la rampe de brûlage, chauffage à 1000°C pendant 5 mn.
- 4 - Isolation de tout le circuit par rapport au pompage. Arrêt du brûlage et dégagement du gaz obtenu dans le circuit B (Ouverture du circuit A sur le circuit B). Piégeage du CO₂ dans 2 pièges à -100°C environ. Pompage du gaz à travers ces deux pièges, récupération uniquement du CO₂.
- 5 - Isolation du circuit B et dégagement du CO₂.
- 6 - Piégeage de ce gaz dans le petit piège à azote liquide (circuit C) et isolation de ce circuit C.
- 7 - Dégagement du gaz dans ce petit circuit et mesure de la pression de CO₂ obtenu.
- 8 - Report de cette valeur sur la courbe d'étalonnage (figure 3) et calcul de la teneur en carbone de l'échantillon.

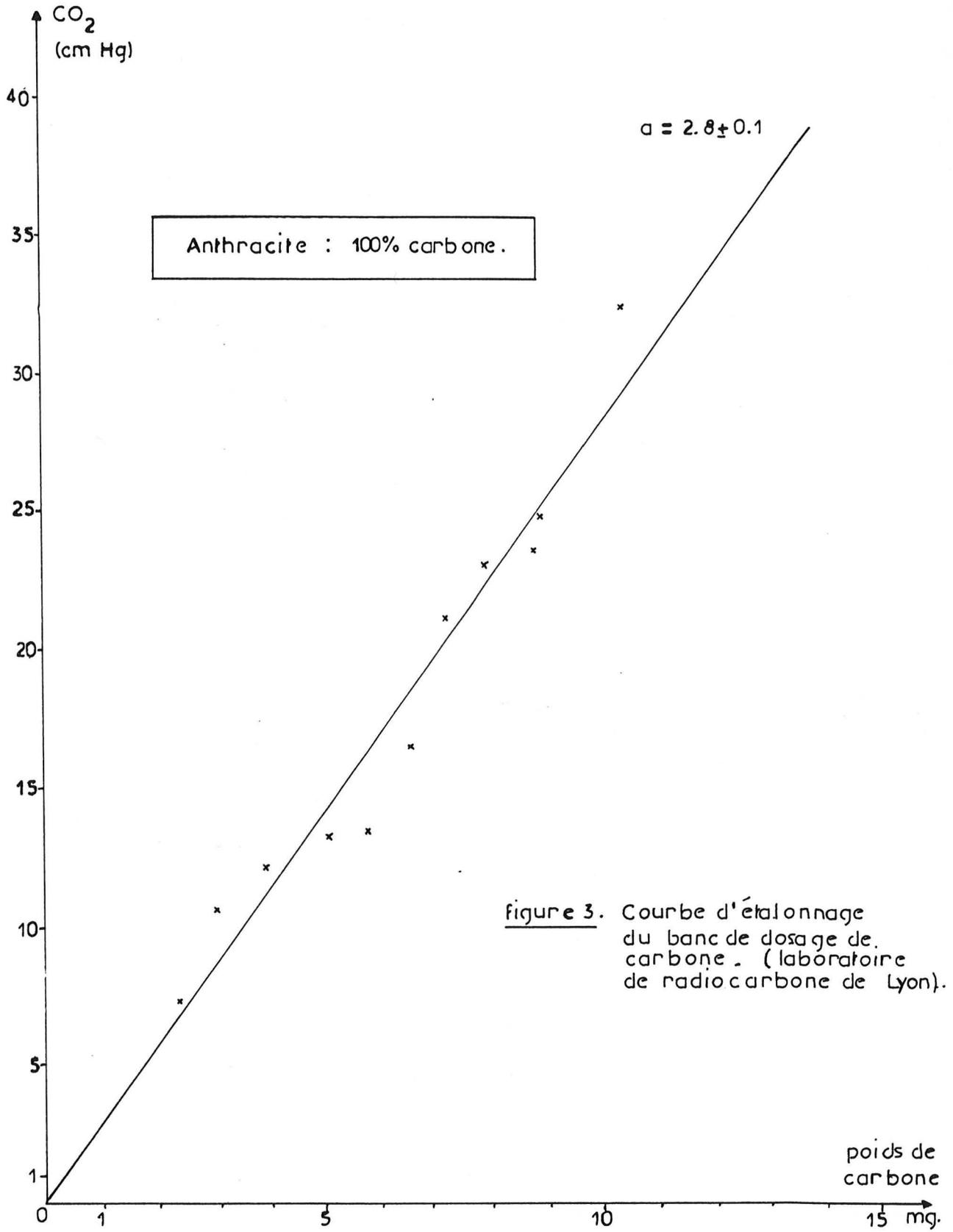


figure 3. Courbe d'étalonnage du banc de dosage de carbone. (laboratoire de radiocarbone de Lyon).

au plus près de ces 11 points (figure 3).

Préparation de l'échantillon :

La poudre est pesée dans une nacelle de quartz, sur une balance de précision. Elle est alors placée dans le tube de quartz, entre deux tampons de laine de quartz (échantillon très pulvérulent et léger, pouvant être pompé). Le circuit est mis sous vide puis rempli d'oxygène pur (Pression de 1 atmosphère environ). Une pompe à circulation assure à l'oxygène un mouvement continu dans le circuit, tout au long du brûlage.

Brûlage :

L'échantillon est brûlé 5 minutes à 1000°C et la pression de gaz obtenu est mesurée par une jauge à mercure.

Résultats :

Tous les échantillons sont dosés au minimum 2 fois, la marge d'erreur sur le poids de carbone étant estimée à $\pm 0,1$ mg environ.

Au cours de grandes séries de mesures, 1 échantillon d'anhracite est inséré afin de vérifier la concordance de la valeur théorique (100%) et de la valeur expérimentale.

Remarque :

Ce principe de dosage nous a donné des résultats équivalents à ceux de Solaise. Ces dosages sont assez longs lorsqu'il y a un grand nombre d'échantillons et l'intérêt de les effectuer au laboratoire de radiocarbone, plutôt que de les envoyer au laboratoire de microanalyse de Solaise, reste mince. Mais cette technique peut permettre le dosage de 1 ou 2 échantillons, rapidement, sur place, avant leur datation, en cas de besoin.

ANNEXE C.

Préparation chimique des échantillons de type poterie
avant leur datation radiocarbone.

Tous les échantillons archéologiques peuvent avoir été l'objet de pollutions qui doivent être éliminées qu'elle qu'en soit l'origine, puisque la datation ne sera valable que si l'on ne fait la mesure que sur le carbone originel (page.19).

La pollution peut être de nature à vieillir l'âge, c'est le cas notamment des carbonates présents dans le vase avant sa cuisson (dégraissant plus ou moins calcaire, matière organique de l'argile), ou être de nature à rajeunir l'âge, c'est le cas des pollutions se produisant lors du séjour de l'échantillon dans les couches archéologiques. Il peut s'agir de carbonates ou d'éléments organiques de nature humique (page.32).

Sur des échantillons archéologiques de type charbon de bois, l'élimination des carbonates se fait par attaque acide (HCl 8%), celle des humus par une extraction basique à pH11.

Pour des tessons de poteries le problème est plus complexe, car la préparation chimique doit être totale. En effet les teneurs en carbone dans ce type d'échantillon sont très faibles (contrairement aux charbons de bois) et la moindre pollution prend des proportions notables.

Nous avons donc essayé de mettre au point, à partir de l'étude des argiles (page.19) et de l'échantillon du site de Fort Harrouard (page.452), les traitements chimiques permettant la datation des tessons de poteries dans les meilleures

conditions possibles.

La préparation des échantillons se limite à 2 traitements :

- une attaque acide (HCl 8%)
- une extraction basique (pH13)

1 - L'attaque acide .

Nous avons vu lors des dosages de carbone des échantillons expérimentaux que l'attaque acide n'était pas toujours totale (page 123). Ceci est dû à la grande quantité de carbonates présents dans certains échantillons, mais également à leur dimension. Malgré le broyage certains grains assez gros peuvent subsister.

A partir des échantillons expérimentaux, nous avons cherché les conditions optimales d'extraction des carbonates.

Mode opératoire :

Des échantillons de compositions très variées ont été attaqués par une solution d'acide chlorhydrique à 8%. Sur une quantité de poudre de 500 g. à 1500 g. environ nous avons versé de l'acide jusqu'à ce que l'effervescence soit très réduite. Certains ont ensuite été mis sous agitation magnétique jusqu'à disparition totale de toute effervescence.

Résultats : tableau I

A partir de ces résultats, nous avons déterminé une quantité moyenne d'acide et un temps moyen d'attaque :

- en moyenne il faut utiliser 300 ml d'acide à 8% pour 100 g. de poudre. Cependant dans le cas où l'échantillon contient beaucoup de carbonates, il convient de bien surveiller l'attaque et d'augmenter la quantité d'acide, et/ou le temps d'attaque, si nécessaire.

- Les temps d'attaque sont variables mais

généralement longs, surtout si la quantité d'acide utile est trop faible. Lorsque l'agitation magnétique est commencée rapidement, le temps d'attaque est très réduit.

Après cette première phase, les échantillons sont placés une nuit à l'étuve (90°C) pour éliminer les carbonates qui ne sont dissociables qu'à chaud.

Les échantillons sont ensuite rincés plusieurs fois jusqu'à neutralisation du pH. Cette phase peut être extrêmement longue pour des échantillons qui décantent assez mal.

Les pertes en poids à la suite de ce traitement sont en moyenne de l'ordre de 37%.

EN RESUME :

Attaque de l'échantillon en poudre par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 8% :

- en moyenne 300 ml pour 100 g. de poudre.
- agitation magnétique recommandée, 15 mn minimum.
- durée de l'attaque environ 2 heures plus une nuit à l'étuve.
- neutralisation du pH variant en moyenne de 2 à 6 jours.

Il faut donc pour cette première phase de préparation un temps moyen de une semaine.

2 - L'extraction basique .

Cette extraction n'est pas toujours indispensable, cela dépend du mode de gisement de l'échantillon analysé. Nous avons vu par exemple sur les échantillons de Mauritanie (page 160) que cette extraction était inutile. Par contre pour d'autres échantillons, situés dans des sols plus ou moins actifs, elle est indispensable (Fort Harrouard page 152). Il n'est pas toujours possible de savoir à priori si le tesson a séjourné ou non dans un sol, aussi il pourrait être intéressant d'effectuer, sur une petite quantité de matériel, un essai

| composition | poids (g.) | quantité HCl (ml.) | durée attaque (h.) | temps de décantation (h.) | durée totale de neutralisation pH | agitation magnétique 10 minutes. |
|--------------------------|------------|--------------------|--------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|
| argile lias. chaux, m.o. | 475 | 2450 | 24 | 2 | de 2 jours à 6 jours | vers la fin de l'attaque |
| argile lias. chaux, m.o. | 654 | 1700 | 2 | 8 | | - |
| argile ind. chaux. | 875 | 2000 | 5 | 3 | | vers la fin de l'attaque |
| argile enr. chaux. | 934 | 3000 | 1h30 | 8 | | dès la fin de la très forte effervescence (30') |
| argile lias. sable. | 940 | 3000 | 1h30 | 3 | | dès la fin de la très forte effervescence (1h) |
| argile lias. sable. | 1688 | 3900 | 1h30 | 2 | | dès la fin de la très forte effervescence (15') |

Tableau I . Quantités d'acide et durée de l'attaque sur divers échantillons de céramique.

| composition du vase | %carbone après HCl | % carbone après extraction basique | | coloration des jus d'extraction | |
|---------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | | pH11 2ème extr. | pH13 2ème extr. | pH11 1ère extr. 2ème extr. | pH13 1ère extr. 2ème extr. |
| argile ind. dégr.minéral | 0,25 | 0,10 | 0,15 | incolore | incolore |
| argile lias. dégr.minéral | 0,70 | 0,80 | 0,80 | à peine jaunâtre | brun très foncé |
| argile enr. dégr.minéral | 1,15 | 1,15 | 1,20 | légèrement jaunâtre | brun très clair |
| argile lias. dégr. minéral m.o. | 2,20 | 2,20 | 2,10 | légèrement jaunâtre | brun moyen brun très foncé |

Tableau II . Efficacité de l'extraction basique à pH11 et à pH13 sur des échantillons expérimentaux.

relativement faible (pH11), afin de savoir, par la coloration du jus d'extraction, s'il y a lieu ou non de faire le traitement.

Par l'étude des argiles (page.79) et celle de l'échantillon du site de Fort Harrouard (page 152), nous avons mis en évidence la plus grande efficacité d'une extraction à pH13 par rapport à pH11 (pH utilisé sur des charbons de bois par exemple).

mode opératoire :

Préparation des solutions :

- pH11 : 20 g. de Tetra-natriumdiphosphate-10-hydraté (pyrophosphate de soude) dans 1l d'eau distillée.
- pH13 : 10 g. de pyrophosphate de soude et 4 g. de soude (NaOH) dans 1l d'eau distillée.

L'extraction basique se fait sur des échantillons ayant déjà subi l'attaque acide HCl 8% et dont le pH a été ramené à 6,5-7.

La quantité de solution utilisée était de 60 ml, pour 20 g. de poudre (d'après les résultats sur les argiles). Lorsque la réaction se produit, entre les composés organiques et la solution basique, le pH a tendance à baisser jusqu'à environ pH11. On peut alors ramener le PH à 13 en rajoutant une solution très concentrée de soude, ce qui permet d'avoir effectivement une extraction à pH13.

Les échantillons sont alors mis sous agitation magnétique ou agités manuellement régulièrement, pendant 1 ou 2 heures. L'ensemble est alors laissé au repos une nuit.

L'échantillon doit ensuite être très bien rincé jusqu'à pH neutre. Le liquide doit devenir incolore au cours des rinçages successifs.

Résultats :

Nous avons repris les résultats obtenus sur les argiles et sur l'échantillon de Fort Harrouard (pages 112 et 160)

qui nous montrent que l'extraction à pH13 est très efficace et indispensable sur certains échantillons.

Remarque :

Nous avons effectué une extraction à pH11 et pH13 sur quelques échantillons expérimentaux. Ces échantillons n'ont pas séjourné dans le sol et n'ont donc pas besoin de subir ce traitement. Nous l'avons effectué à titre indicatif.

Nous avons dosé les teneurs en carbone dans ces échantillons avant et après chaque extraction, puis noté la coloration des jus d'extraction (tableau II).

Il en ressort que à pH11 les jus d'extraction sont quasiment incolores ce qui n'est pas le cas des jus d'extraction à pH13, qui sont brun plus ou moins soutenu.

Nous ne décelons pas de variation dans les teneurs en carbone des poudres (méthode d'analyse trop peu sensible).

Nous n'avons malheureusement pas effectué de datation sur un échantillon avant et après extraction basique, par manque de matériel. On remarque cependant que les jus les plus noirs proviennent d'échantillons riches en matière organique. Il est incontestable que certains composés organiques ont été extraits à pH13, mais leurs teneurs en carbone étant inconnues il n'est pas sûr que leur influence sur la datation soit remarquable.

3 - Conclusion .

Avant la datation d'un échantillon de type tesson de poterie, il faudra effectuer une attaque acide, puis suivant les échantillons, une extraction basique à pH13, en sachant que nous aurons toujours une incertitude quant à une pollution résiduelle éventuelle.

Le temps de préparation peut atteindre 2 semaines.

ANNEXE d.

La microsonde électronique.

La microsonde électronique est un moyen d'investigation très performant qui permet de détecter n'importe quel élément chimique placé dans le tableau périodique au delà du carbone (les autres sont trop légers).

Nous l'avons utilisée dans l'espoir de suivre la répartition du carbone dans l'épaisseur d'un échantillon de céramique archéologique ou expérimental, et d'une "galette" d'argile cuite à 800°C en four électrique.

Nous verrons que les résultats n'ont pas été concluants et nous nous sommes contentés de faire une analyse chimique succincte de l'argile cuite.

1 - Principe .

Emission des Rayons X : (figure 4) le spectre X est émis par la cible (échantillon), bombardée par un faisceau d'électrons :

- 1/ Les atomes de la cible sont excités par les électrons (apport d'énergie) et sont ionisés (éjection d'un électron d'une couche profonde).
- 2/ Le retour à l'état désexcité des atomes se fait par migration d'un électron d'une couche moins profonde vers la couche qui a perdu un électron, et pour la conservation de l'Energie, il y a émission d'un électron Auger (couche superficielle) ou émission d'un photon X.

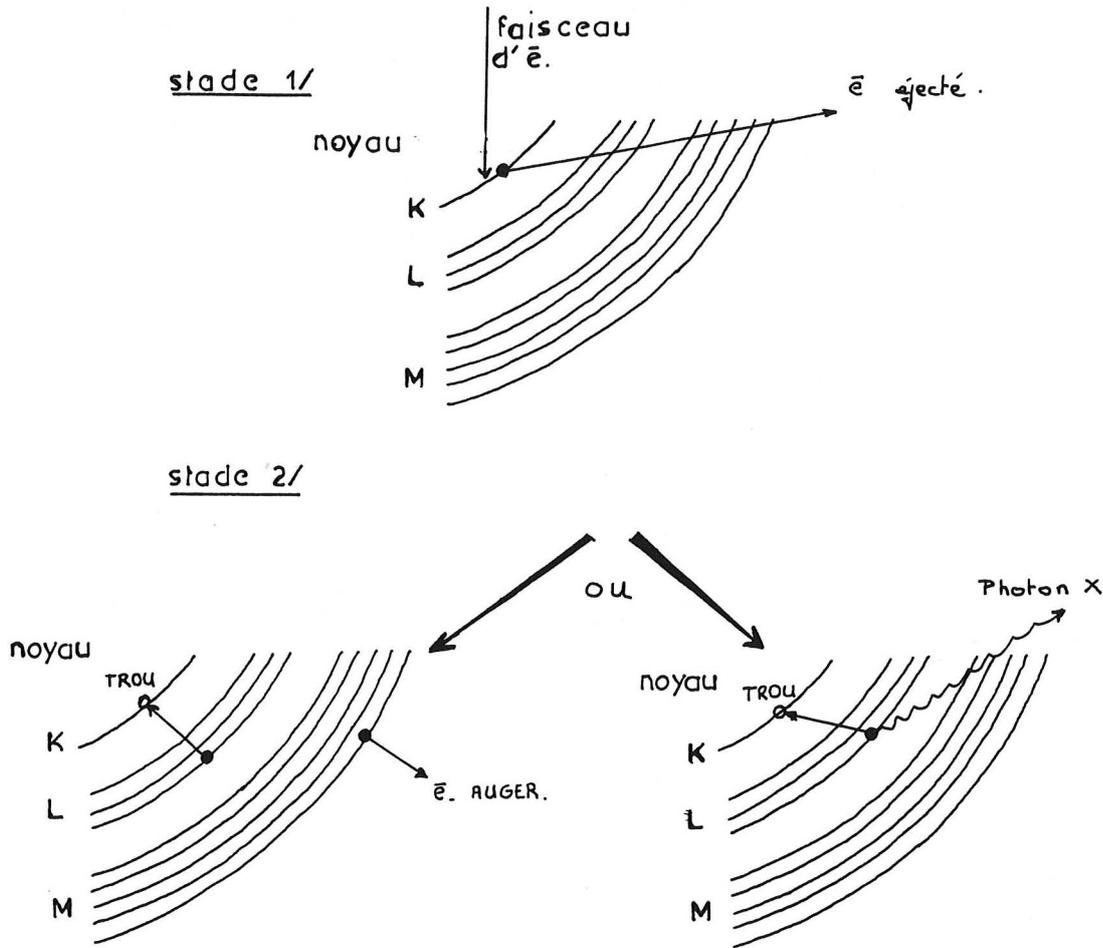


Figure 4 . Représentation schématique des niveaux d'énergie d'un atome. Processus d'émission d'un photon X (exemple de départ d'un électron de la couche K).

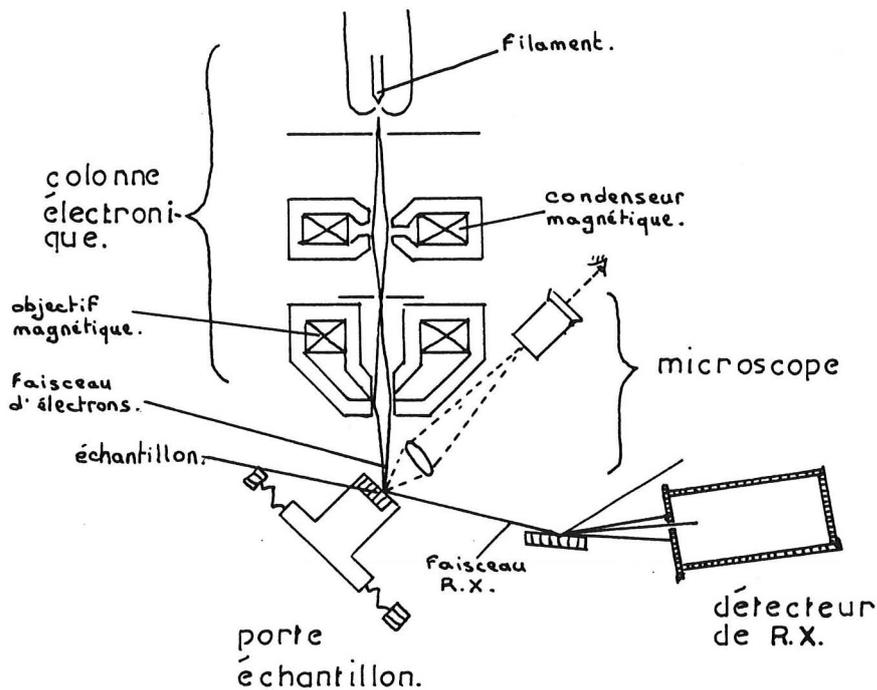


Figure 5 . Représentation schématique de la microsonde électronique.



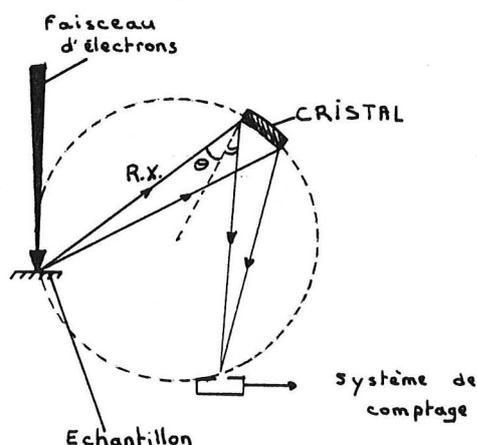
On obtient un spectre continu (fond continu) * et un spectre caractéristique (série de raies d'intensité variable et de longueur d'onde discrète).

La longueur d'onde de chaque raie émise est caractéristique de la structure d'un atome de nature donnée, son intensité est fonction de la concentration de l'espèce envisagée.

Appareillage : (figure 5) . L'appareil est constitué essentiellement d'une colonne électronique (émission du faisceau d'électrons), d'un microscope optique ou électronique et de spectromètres X (détection des RX émis).

Il existe deux types d'analyses possibles,

- 1- la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (analyseur = monochromateur courbe).



Le monocristal réfléchit les RX émis par l'échantillon de manière sélective (angle θ d'incidence = angle θ de réflexion).

La nature du cristal est choisie en fonction de l'élément à analyser puisque le principe répond à la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = k \lambda$$

(d = distance réticulaire ; k = ordre de la réflexion ; $\lambda = \lambda$ du RX incident). Pour analyser un élément dont les RX émis ont une grande longueur d'onde (λ) le monocristal doit avoir une grande distance interréticulaire (d).

- 2- la spectrométrie à sélection d'énergie (diode = détecteur semi-conducteur).

Mesures : on mesure successivement, point par point, le taux d'émissions secondaires de la surface observée.

Le diamètre de la sonde est de 100 \AA et sa résolution de 100 \AA également.

Les échantillons non conducteurs doivent être métallisés, pour évacuer les charges négatives reçues par l'échantillon (sinon par accumulation de charges l'analyse est rendue impossible).

2 - Mode opératoire .

Préparation des échantillons : les échantillons sont des morceaux de céramique, qui sont préparés en 4 phases :

- 1 - Ils sont taillés à la scie diamantée. Leurs dimensions maximales sont de 25 mm de côté et 8 mm d'épaisseur.
- 2 - Ils sont polis par des poudres émeri de 800 mm, 400 mm, 180 mm puis une poudre d'alumine (Al_2O_3) de 3μ .
- 3 - Ils sont décarbonatés dans HCl 8%, environ 5 jours (attaque en profondeur de calcite pouvant atteindre 1 cm).
- 4 - Ils sont métallisés à l'aluminium.

Mesures : pour analyser le carbone nous avons utilisé la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde avec un cristal à très grande distance réticulaire (ODPb, $2d = 100,7 \text{ \AA}$).

Le spectre du carbone est tracé à partir de l'analyse d'un étalon de carbone pur (diamant), puis le comptage des émissions X dues au carbone, sur nos échantillons a été faite en positionnant le cristal selon un angle (θ) correspondant au pic du spectre du carbone. On effectue un second comptage pour un angle correspondant au bruit de fond (ligne de base du spectre). L'intensité réelle des émissions dues au carbone est obtenue en soustrayant les deux valeurs (pic - bruit de fond).

Nous avons effectué trois séries d'analyses :

- Echantillons expérimentaux. "Traversée" dans l'épaisseur de la céramique, observation de la répartition du carbone.
- Echantillons archéologiques particuliers. Même type d'analyse.
- Argile liasique cuite à 800°C en four électrique, analyse chimique sommaire.

3 - Résultats .

a/ Echantillons expérimentaux .

Nous avons analysé trois échantillons présentant des colorations différentes :

- un échantillon clair, sombre en coupe.
- un échantillon presque uniformément brun.
- un échantillon avec une face claire, une face sombre et en coupe une zone brune passant progressivement au clair.

Nous avons schématisé sous forme de courbes le nombre de coups par seconde en fonction de la position de la sonde sur l'échantillon (exemple des courbes obtenues sur un de ces trois échantillons, figure 6).

Il semblerait que l'on retrouve par la microsonde ce que l'on peut deviner à l'oeil nu, à savoir une plus grande quantité de carbone dans la zone sombre de l'échantillon. Mais sur l'exemple représenté dans la figure 6, la dernière courbe est beaucoup moins évidente.

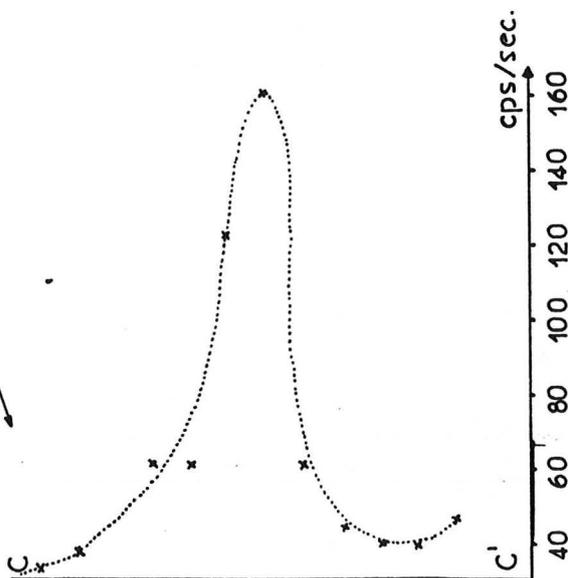
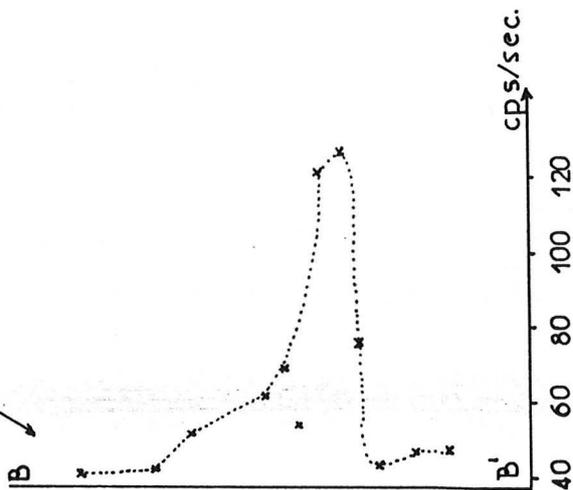
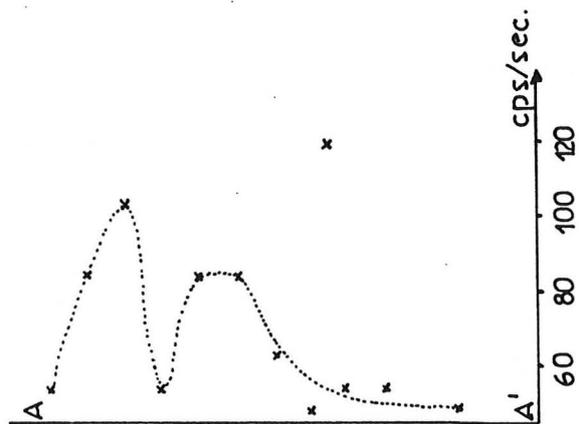
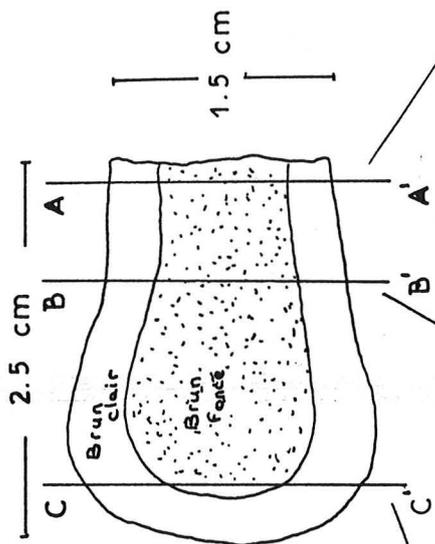
b/ Echantillons archéologiques .

Nous avons analysés trois échantillons particuliers :

- un échantillon très noir, très friable, avec imprégnation de bitume.
- un échantillon entièrement recouvert de bitume sur une face qui est noire. Cette couleur se retrouve sur une moitié de la tranche, l'autre moitié est brune, comme la seconde face de l'échantillon.

Figure 6 .

Représentation schématique de l'analyse de la répartition du carbone par la microsonde électrique, dans la tranche d'une céramique expérimentale.



- un échantillon très solide et compacte avec un dépôt de résine sur une face. Cet échantillon est brun avec des nuances plus ou moins foncées dans la tranche.

Nous avons analysés ces échantillons en traversée X (visualisation de l'échantillon et du spectre correspondant) parrallèlement au comptage point par point dans les zones de pics.

Sur ces trois échantillons nous n'avons rien pu conclure, les intensités des pics étant pratiquement identiques sur toute l'épaisseur de la céramique. Nous n'avons pas retrouvé, comme lors des premiers essais, un rapport entre la coloration et l'intensité de l'émission X du carbone (figure 7).

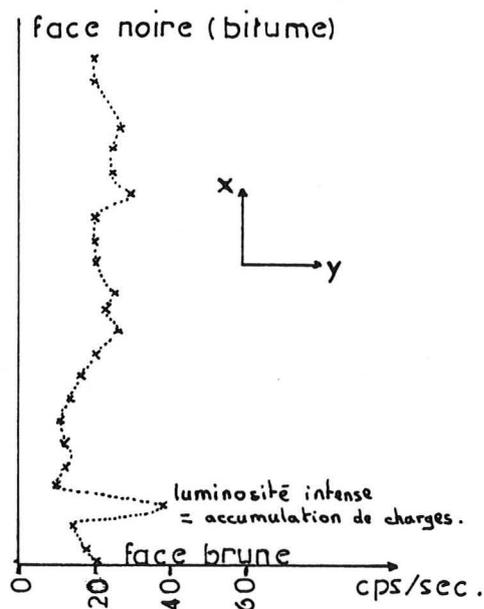


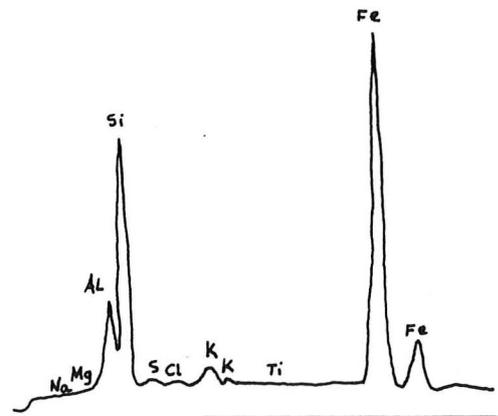
Figure 7 . représentation schématique de la répartition du carbone dans un de ces échantillons (comptage point par point). Pour comparaison, l'échelle est la même que pour la figure 6.

Nous n'avons pris aucune photo des traversées X car cela ne représentait aucun intérêt.

c/ Argile Liasique .

Des échantillons d'argile liasique cuite en four électrique à 800°C ont été analysés par les deux méthodes précédentes (comptage point par point et traversée X) mais sans résultat intéressant.

Nous avons alors effectué une analyse chimique ponctuelle, et nous avons trouvé dans cette argile cuite, sans grande variation en fonction de la position de la sonde sur l'échantillons, les éléments suivants :



- | | |
|-------------|--------------|
| - Sodium. | - Magnésium. |
| - Fer. | - Aluminium. |
| - Silicium. | - Soufre. |
| - Chlore. | - Potassium. |
| - Titane. | - Zinc. |

← Exemple d'analyse ponctuelle

Le chlore provient probablement du traitement chlorhydrique, l'aluminium de l'aluminisation de l'échantillon. Les éléments dominants sont Al, Si, K et Fe, éléments que l'on retrouve généralement dans les minéraux argileux.

4 - Conclusion .

Des difficultés expérimentales d'analyse sont très vite apparues dans l'usage de la microsonde électronique pour la recherche du carbone dans les céramiques, en raison de la très fine résolution de cet appareil et de l'hétérogénéité du matériel analysé.

En effet si l'on peut distinguer quelques pics dans les densités des coups par seconde ou lors de la traversée X, ceux-ci peuvent être dus à des éléments voisins du point d'analyse, ou même du relief, du fait de la grande légèreté du carbone (il émet des rayonnements à grande longueur d'onde qui sont facilement absorbables et parasités par les rayonnements des éléments voisins).

De plus, avec le carbone, l'analyse quantitative est impossible. Il n'est donc pas certain que l'analyse à l'aide de la microsonde électronique soit bien adaptée à notre problème.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adan-Bayewitz D., Perlman I., 1985, Local pottery provenience studies : a role for clay analysis.
Archaeometry 27, n°2, p.203-217.
- Alcama J.C., 1983, Essai théorique sur la dénomination des productions de poterie-céramique commune.
Thèse, Ecole Pratique des Hautes Etudes, IV^e section, Paris.
- Amblard S., 1984, Tichitt-Walata (R.I. Mauritanie). Civilisation et industrie lithique.
Institut Mauritanien de Recherche Scientifique. Editions recherche sur les civilisations, "mémoire n°35".
- Andrieux P., 1987, Etude thermique de fours de type néolithique à cuisson enfumée et production de céramiques noires.
Les cahiers de l'Archéodrome, n°2 (en cours d'édition).
- Arnal G.B., 1976, La céramique néolithique dans le Haut Languedoc.
Mémoire du Centre de Recherche Archéologique du Haut-Languedoc, CNRS.
- Arnal G.B., 1987, Expérimentation céramologique.
Les cahiers de l'Archéodrome, n°2 (en cours d'édition).
- Balesdent J., Gillet B., 1982, Les datations par le ¹⁴C des matières organiques des sols.
Sciences du sol, n°2, p.87-110.
- Bruckert S., 1979, Analyse des complexes organo-minéraux des sols.
Pédologie, Masson, p.189-207.
- Courtois L.C., 1976 (1), Black wares and grey wares : an analytical and methodological approach. Proceeding of the 16th International Symposium on Archaeometry and archaeological prospection. Edinburgh, 1976. p.221-229. Publié par le National Museum of Antiquities of Scotland, 1980.
- De Atley S.P., 1980, Radiocarbon dating of ceramic materials : progress and prospects.
Radiocarbon, V22, n°3, p.987-993.
- Debras-Guedon J., 1967, Les matières organiques dans les argiles.
Bull. Soc. Franç. Céramique, n°75, p.51-60.
- Dommergues Y., Mangenot F., 1970, Ecologie microbienne du sol.
Masson éditeur.
- Duchaufour P., Jacquin F., 1967, Méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques.
Bull. de l'Assoc. Franç. pour l'Etude du Sol, n°6.
- Duchaufour P., 1984, Pédologie.
Masson éd.
- Dufournier D., 1976, Recherches sur la signification et l'interprétation des résultats des analyses chimiques des poteries anciennes (éléments majeurs et mineurs).
CRA, notes et monographies techniques, n°9.
- Engstrand L.G., 1965, Stockholm natural radiocarbon measurements VI.
Radiocarbon, V7, p.257-290.
- Evin J., 1983, Material of terrestrial origin used for radiocarbon dating.
PACT journal, V.8, p.235-290.

- Evin J., Thevenot J.P., Gabasio M., 1985, Les datations radiocarbones du site de Chasseay.
Colloque néolithique de Lons-le-Saunier : colloque internatl sur le néolithique. Lons-le-Saunier, France, Octobre 1985.
- Février A., 1981, Les matières organiques à structure complexe des eaux de mer et des sédiments Interaction avec les traceurs géochimiques.
Thèse 3ème cycle, Paris VI, 1981.
- Gilet N., 1978, Contribution à l'étude du temps de renouvellement de la matière organique dans les sols.
Thèse 3ème cycle, Univ. Claude Bernard, Lyon I.
- Gilet-Blein N., Marien G., Evin J., 1980, Unreliability of ^{14}C dates from organic matter of soils.
Radiocarbon, V22, n°3, p.919-929.
- Giot P.R., Langouet L., 1984, La datation du passé. La mesure du temps en archéologie.
GMPDA éd., ISSN 0399-1237, p.74-88.
- Jambu P., Dupuis T., 1975, Characterization of soil humic substances and their organo-metallic derivatives by thermal analysis.
C.R. 6ème Congrès Internatl "Humus et Planta", Prague, 1975.
- Kohl G., Quitta H., 1964, Berlin radiocarbon measurements I.
Radiocarbon, V6, p.308-317.
- Kohl G., Quitta H., 1970, Berlin radiocarbon measurements IV.
Radiocarbon, VI2, n°2, p.400-420.
- Letsch J., Noll W., 1983, Phasenbildung in einigen keramischen teilsystemen bei 600°C-1000°C in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. (Phase formation in several ceramic subsystems at 600°C-1000°C as a function of oxygen fugacity).
CFI., Ceram. Forum. Internatl, DEU, 60,
- Libby W.F., 1955, Radiocarbon dating.
Chicago.
- Manning P.G., 1975, On the origin of grey and black "colours" of ancient pottery : role of Fe and Ti^{4+} ions.
Archaeometry 17, 2, p.233-235.
- Montagu J., 1979, Les secrets de fabrication des céramiques antiques.
Saint-Vallier.
- Olsson U.I., 1974, Some problems in connection with the evaluation of ^{14}C dates.
Geologiska foreningens i Stokholm forhandlingar, V96, p.311-320, Stokholm, December 15, 1974.
- Picon M., 1973, Introduction à l'étude technique des céramiques sigillées de Lezoux.
Univ. Dijon, fac. sci. humaines, Centre de Recherche sur les Techniques Greco-Romaines.
- Ralph E.K., 1959, University of Pennsylvania radiocarbon dates III.
Radiocarbon supp. Am. Jour. Sci., VI, p.45-58.
- Ruoff U., 1985, Dendrochronologie.
Dans : La protohistoire de l'Europe. Le néolithique et le chalcolithique.
Lichardus J., Lichardus-Ippen M., Bailoud G., Cauvin J., Presses Univ. de France, p. 582-594.
- Stuckenrath R., 1963, University of Pennsylvania radiocarbon dates VI.
Radiocarbon, V5, p.82-103.
- Tauber H., 1968, Copenhagen radiocarbon dates IX.
Radiocarbon, V10, n°2, p.295-327.
- Taylor R.E., Rainer Berger, 1968, Radiocarbon dating of the organic portion of ceramic and wattle and daub house construction materials of low carbon content.
American Antiquity, V33, n°3, p.363-366.

Vitus E., 1986, Etude du carbone et de la matière organique dans les céramiques. Caractérisation des acides humiques. Travail de fin d'Etudes, ICPI Lyon.

Vogel J.C., Waterbolk H.T., 1963, Groningen radiocarbon dates IV. Radiocarbon, V5, p.163-202.

Vogel J.C., 1967, Groningen radiocarbon dates VII. Radiocarbon, V9, p.107-155.

Yiou F., 1985, La datation par accélérateur. dans : L'archéologie et ses méthodes - prospection - fouille - analyse - restauration. Sous la direction d'André Pelletier. p.281-291. Editions Horvath.

BIBLIOGRAPHIE

- Andreux F., 1979, Genèse et propriétés des molécules humiques.
Pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. M.Bonneau et B.Souchier, Masson éd., p.97-122.
- Barriuso E., Andreux F., Portal J.M., 1981, Quantification des acides humiques et fulviques d'un sol acide de montagne. Discussion méthodologique.
Sciences du sol n°1, p.24-34.
- Bonneau M., Souchier B., 1979, "Annexes, méthodes pratiques d'analyses du sol".
Pédologie, 2-Constituants et propriétés du sol, Masson éd., p.440-444.
- Brissaud I., Mouffron J.P., Garnier J.M., Michelot J.L., 1983, Préparation d'échantillons de carbone pour sources d'ions à pulvérisations.
Rev. Phys. Appl., FRA, 18, n°8, p.519-522.
- Buckman H.O., Brady N.C., 1969, The nature and properties of soils.
London, 7ème édition.
- Caillère S., Hénin S., 1963, Minéralogie des argiles.
Masson et Cie.
- Courtois L.C., 1976 (2), Examen au microscope pétrographique des céramiques archéologiques.
CRA, notes et monographies techniques, n°9, CNRS.
- Duchaufour P., 1970, Processus de formation des sols.
Biochimie et géochimie.
- Duchaufour P., Souchier B., 1978, Pédologie, Pédogenèse et Classification.
Ed masson et Cie.
- Duplessy J.C., Arnold, M., 1985, La mesure du C14 en spectrométrie de masse par accélérateur. Premières applications.
Dans : Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels - applications.
Sous la direction de Roth E. et Poty B.
p. 459.
- Echallier J.C., 1984, Eléments de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques.
Méthodes et techniques, n°3, Documents d'Archéologie Méridionale.
- Farges P., Bernhard J.D., 1973, Notes sur le microscope électronique à balayage et ses applications à l'étude des produits céramique.
Bull. Soci. Franç. céramique, n°101, p.51-68.
- Gabasio M., Evin J., Arnal G.B., Andrieux P., 1986, Origins of carbon in potsherds.
Radiocarbon, V28, N°2, p.711-718.
- Gabasio M., 1987, Recherche sur l'application de la méthode du carbone 14 à la datation des tessons de poteries noires. "Etude de l'origine du carbone dans les céramiques cuites en foyers expérimentaux de type "néolithique à cuisson enfumée".
Les cahiers de l'Archéodrome, N°2 (en cours d'édition).
- Gabasio M., Vitus E., 1987, Essais d'application de diverses méthodes physico-chimiques à l'analyse de la matière organique des tessons de poteries.
C.R. 112ème Congrès National des Sociétés Savantes, Lyon Avril 1987.
- Hedges R.E.M., Gowlett J.A.J., 1984, Accelerating carbon dating.
Nature (Lond.), GBR, 308, n° 5958, p.403-404.

- Lalou C., Valladas G., 1985, La thermoluminescence.
dans : Méthodes de datation par les
phénomènes nucléaires naturels -
Applications.
Sous la direction de Roth E. et Poty B.,
p. 251.
- Legrand C., 1967, Quelques considérations sur l'analyse
par microsonde électronique.
Bull. Soc. Franç. céramique, n°75,
p.81-94.
- Marien G., Pachiaudi Ch., 1978, Les applications des
isotopes en géologie.
Spélunca, Mémoires (Paris), V8, p.85-94.
- Maurice F., Meny L., Tixier R., 1978, Microanalyse.
Microscopie électronique à balayage.
Ecole d'été de St Martin d'Hères, 11-16
Sept.1978, Les éditions de Physique,
Orsay.
- Millot G., 1964, Géologie des argiles.
Masson et Cie.
- Morariu V.V., Bogdan M., Ardelean I., 1977, Ancient
pottery : its pore structure.
Archaeometry 19, 2, 1977, p.187-221.
- Rittner R.C, 1979, Modern organic elemental analysis.
Ed. Marcel Dekker (N.Y. and Basel).
- Silverstein R.M., Bassler G.C., Morill T.C., 1981,
Spectrometric identification of organic
compounds.
4° éd., 1981, J.Wiley éditeur.

| | | |
|--|--------------------------|----------------------------|
| NOM : GABASIO (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) | | DATE de SOUTENANCE |
| Prénoms : Martine | | Octobre 1987 |
| TITRE : <p style="text-align: center;">Application de la datation radiocarbone à des Céramiques archéologiques grises ou noires.</p> | | |
| NATURE : | | Numéro d'ordre : |
| DIPLOME DE DOCT. | DOCTEUR- INGENIEUR | DOCTORAT D'ETAT |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| DOCTORAT DE 3e CYCLE | | Spécialité : Paléontologie |
| <input type="checkbox"/> | | <input type="checkbox"/> |
| Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis | | CLASSE : |
| RESUME : <p>Le tesson de poterie est un matériel archéologique important car directement lié à l'activité humaine et généralement bien conservé. Son analyse directe par une méthode de datation absolue est parfois le seul moyen de dater un niveau archéologique. Mais le problème essentiel pour l'emploi de la méthode de datation par le radiocarbone réside dans la diversité des origines du carbone que les tessons de poteries fossiles contiennent.</p> <p>Nous avons étudié l'apport de carbone dans une céramique, du à ses différents composants et à son mode de cuisson, en fabriquant, dans des foyers de type Néolithique, des céramiques expérimentales que l'on a analysées par divers procédés.</p> <p>De cette façon nous avons tenté de mettre au point une méthodologie particulière qui a été expérimentée tant sur les vases expérimentaux que sur des tessons de poteries archéologiques. On constate que la meilleure température de combustion au laboratoire serait de 350-400°C.</p> <p>Il se pourrait qu'il persiste malgré tout une certaine contamination du tesson par un carbone ancien, dont l'origine n'a pu être que partiellement élucidée. Cependant, son influence pourrait être réduite, si, en utilisant une température de brulage de 150-200°C, on compensait le faible rendement de carbone extrait, pour la datation, en utilisant la nouvelle méthode de datation ¹⁴C par les accélérateurs de particules A. M.S.</p> | | |
| MOTS-CLES : Datation radiocarbone - poteries - archéologie expérimentale - carbone - | | |
| Laboratoire(s) de recherches : Centre de Datation et d'Analyses Isotopiques. (Laboratoire de Radiocarbone de Lyon). L.A.11 | | |
| Directeur de recherches : Mr le Professeur Pierre ELOUARD | | |
| Président du jury : Mr Pierre ELOUARD | | |
| Composition du jury : M. L. LANGOUET, Mme C. MOURER, M. J. EVIN, M. G. B. ARNAL, Mme F. FORMENTI M. P. ANDRIEUX. | | |