

CHAPITRE IX

LES CÉRAMIQUES GLAÇURÉES BLEUES DE LA MOSQUÉE BIBI-KHANUM (1399-1404) DE SAMARKAND, OUBÉKISTAN : ORIGINES DES NUANCES ET DONNÉES TECHNOLOGIQUES

Résumé

Comment procédaient vers 1400 ap. J.C. les céramistes de Samarkand (Ouzbékistan) pour obtenir les nuances bleues des briques en céramique glaçurée utilisées pour recouvrir les coupes et les façades de la mosquée Bibi-Khanum (1399-1404) ? Afin de rechercher une solution à ce problème, l'étude physique de six échantillons a priori représentatifs des divers types de glaçure bleue utilisés pour décorer cette mosquée a été entreprise. Elle a porté sur les couleurs des glaçures (par spectrophotométrie d'absorption optique et chromamétrie), la texture (observation à la loupe binoculaire et imagerie en microscopie électronique à balayage) et sur la composition élémentaire des différentes phases constitutives (par fluorescence et/ou diffraction de rayons X). L'identification des agents chromogènes montre qu'il s'agit classiquement de l'ion Cu^{2+} pour les glaçures bleu turquoise et de l'ion Co^{2+} (avec ou sans Fe^{3+}) pour les glaçures bleu foncé. La couleur n'est pas seulement liée à la présence des ions chromogènes détectés mais aussi à la composition de la glaçure (alcaline, alcalino-plombifère ou plombifère) et à son caractère (transparent ou opaque), à la teneur en colorants présents ainsi qu'à la couleur du support céramique en fonction de la transparence de la glaçure. La détermination des coordonnées chromatiques et leur représentation dans les espaces conventionnels Yxy et $\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ fournissent un premier référentiel normé des nuances bleues des glaçures de la célèbre mosquée de Samarkand susceptible d'être utilisé notamment pour orienter et contrôler les essais de re-création à des fins de restauration. Enfin, des hypothèses sont proposées, concernant les techniques de fabrication de ces céramiques glaçurées.

Abstract

How proceeded in 1400 AD the ceramists of Samarkand (Uzbekistan) to obtain the different blue shade of glazed bricks used to cover domes and façades of the Bibi-Khanum mosque (1399-1404) ? A physical study of six samples, representative of the different types of blue glazed bricks used to decorate this mosque, was carried out to solve this problem. This study concerned the colour of glazes (by optical absorption spectrometry and by chromametry), the texture (binocular magnifying glass and scanning electron microscopy) and on the elementary composition of the different phases (energy-dispersive X-ray spectrometry and/or X-ray diffraction). The identification of the colouring agents shows, classically, the presence of Cu^{2+} for turquoise blue glazes and Co^{2+} (with or without Fe^{3+}) for dark blue glazes. The blue colour does not only depend on the presence of these ions. As a matter of fact, it also depends on the composition and the opacity level of the glaze, on the content of the present colouring agents and on the colour of the ceramic support (in relation with the transparency of the glaze). The determination of the chromatic coordinates and their representation in the conventional spaces Yxy and $\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ represent the first repository of the blue shade of glazes of the famous mosque of Samarkand. The latter result can be used to direct and control the attempts of replication in purpose of restoration. Finally, hypotheses are proposed, concerning the manufacture techniques of these glazed bricks.

I. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

Samarkand, aujourd'hui encore, séduit par son architecture parée de revêtements de céramique glaçurée. L'usage généralisé de ces revêtements multicolores où domine la couleur bleue avec ses différentes nuances est un des traits les plus frappants de l'architecture de l'empire timouride (Hattstein, Delius, 2000 ; Schvoerer *et al.*, 2001). Dans ce travail on se propose de rechercher l'origine des nuances bleues d'une série d'échantillons de céramique glaçurée provenant de la grande mosquée du Vendredi de Samarkand, dite de Bibi-Khanum (1399-1404), ainsi que des indices sur les techniques d'élaboration de ces céramiques (Schvoerer, 2001). En effet, la mosquée Bibi-Khanum ainsi que d'autres monuments timourides ont fait l'objet de travaux de restauration en raison de dégradations dues à plusieurs causes : séismes, conditions climatiques extrêmes, humidité, remontée de sels... (Cessari, Francaviglia, 1995 ; Francaviglia, Cessari, 1995 ; Francaviglia, Francaviglia ; 1999). Lors de ces restaurations, une grande partie des parements de céramique glaçurée a été remplacée mais les nouveaux carreaux se sont altérés plus rapidement que les anciens ! Dans ces conditions, il a paru nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux et de rechercher des données sur les techniques anciennes de fabrication afin de re-créeer des carreaux "identiques" du point de vue de l'aspect et par là-même de la composition et des techniques.

II. ÉTAT DES CONNAISSANCES

Les monuments timourides sont l'héritage de Timour (vers 1328 - 1405), appelé aussi Tamerlan ou Timour le Boîteux, qui a fait de Samarkand (fig. 1 et 2) sa résidence en même temps que la capitale de son vaste empire étendu de l'Anatolie à l'Ouest jusqu'à l'Inde et la frontière chinoise à l'Est (Goldencheitn, 1995 ; Weisbrode, 1997 ; Hattstein, Delius, 2000).

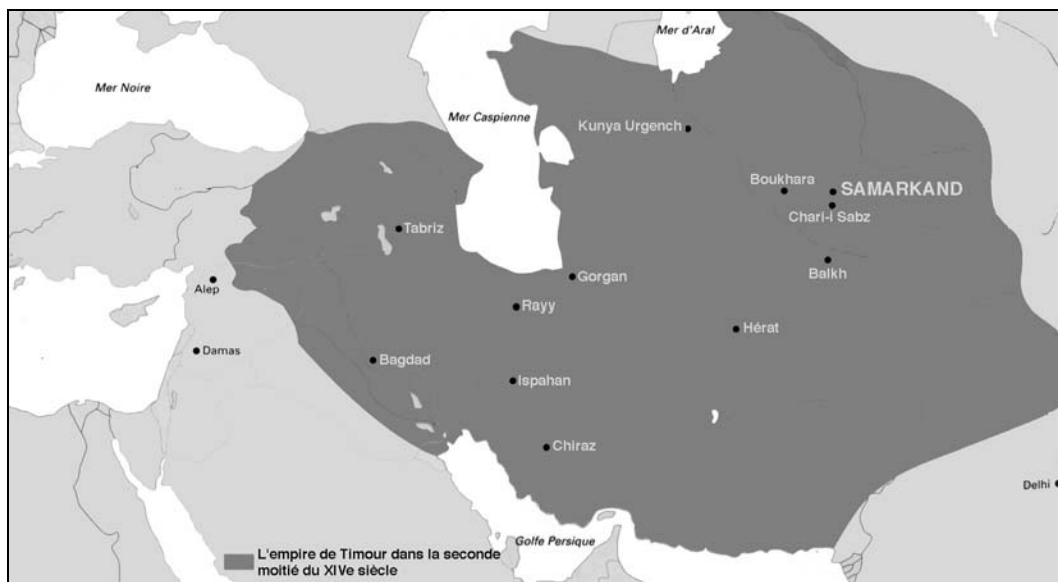


Fig. 1 : Situation de la ville de Samarkand, capitale de l'empire de Timour (vers 1328-1405)
(d'après Hattstein, Delius, 2000).

Il existe peu d'études physico-chimiques de céramiques glaçurées architecturales en Ouzbékistan relatives à la période timouride. On peut néanmoins citer par exemple l'étude de

la couleur et de la composition chimique d'une brique émaillée de couleur bleu turquoise du dôme de la mosquée Bibi-Khanum (Kiefer, 1956) ; les coordonnées chromatiques de la glaçure dans l'espace Yxy sont : $x = 0,2353$ et $y = 0,2876$ et la longueur d'onde dominante est égale à 486,1 nm mais aucune précision concernant la nature de l'illuminant et la valeur de l'angle solide n'ont été fournies. On note aussi le manque d'informations concernant la méthode analytique utilisée pour la détermination de la composition élémentaire du support céramique et de la glaçure. Ces analyses montrent que pour le tessou, le matériau d'origine était une terre calcaire (9,6 % en CaO) ; la glaçure est alcalino-plombifère (5,1 % en Na₂O ; 1,2 % en K₂O et 2,3 % en PbO) colorée avec du cuivre et présente une teneur anormalement élevée en zinc (9,6 % en ZnO) qui pose le problème de la fiabilité de ces résultats. On note des analyses qui ne concernent pas Bibi-Khanum et sont relatives à d'autres monuments timourides : le tombeau de Tamerlan (Kehren, 1967) et la nécropole de Shah i Zinda (Fabbri *et al.*, 1999).

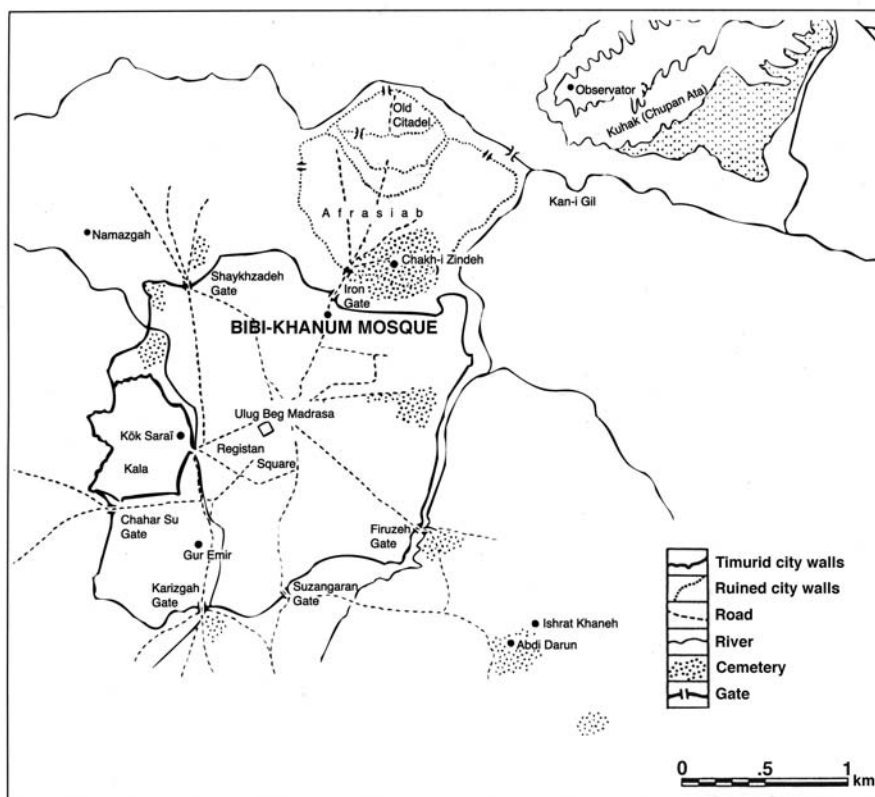


Fig. 2 : Carte de Samarkand à l'époque timouride : localisation de la mosquée Bibi-Khanum (d'après Francaviglia, Francaviglia, 1999).

D'une manière générale, on sait que depuis la protohistoire un verre ou une glaçure alcaline peuvent être colorés en bleu turquoise par le cuivre ; quelques-unes des plus anciennes pièces de céramique glaçurée d'Egypte, environ 3000 ans avant J.C., sont recouvertes de glaçures alcalines colorées en bleu par du cuivre (Rhodes, 1999). Le cobalt quant à lui donne des couleurs bleues plus saturées et plus stables ; en effet, il donne le même ton de bleu dans presque toutes les glaçures et quel que soit le mode de cuisson (Rhodes, 1999). Il est, de tous les colorants, celui qui a le pouvoir de coloration le plus fort : 0,25 % d'oxyde de cobalt suffisent pour donner à une glaçure un bleu moyen (Vittel, 1976 ; Rhodes, 1999). L'utilisation du cobalt pour la coloration des verres et des glaçures est également connue aussi depuis la protohistoire (Porter, 1997).

III. LE MATERIEL ETUDIE ET SA PROVENANCE

Entre 1399 et 1404, après son expédition en Inde, Timour fit construire à Samarkand l'une des plus grandes mosquées du monde, la mosquée du Vendredi, connue sous le nom de Bibi-Khanum (fig. 2 et 3). Timour voulait que cette mosquée supplante tout ce qu'il avait pu admirer ailleurs. Il fit donc participer à sa construction des architectes, des peintres et des artisans de nombreux pays. La cour rectangulaire de la mosquée mesure 130 m sur 102 m. L'entrée de la cour était ornée d'un haut portail flanqué de deux minarets à section circulaire atteignant 50 m de hauteur (Goldenchtein, 1995).

Une série de briques glaçurées (24 échantillons) a été prélevée par l'architecte V. Francaviglia sur la mosquée lors des travaux de restauration (Cessari, Francaviglia, 1995 ; Francaviglia, Cessari, 1995). Six d'entre eux (fig. 4) ont fait l'objet de cette étude car leur datation est attestée et parce qu'ils présentent des nuances bleues différentes. On distinguera en fonction de la couleur de la glaçure, deux groupes, l'un "bleu turquoise" (BDX 5896, BDX5897 et BDX 5903), l'autre "bleu foncé" (BDX 5898, BDX 5899 et BDX 5900). Seul l'échantillon BDX 5903, une brique de 5,7 cm d'épaisseur et de 13,9 cm x 5,0 cm environ, a été prélevé au niveau du minaret droit du sanctuaire. Les autres, fragments moins épais (entre 1,2 et 2,1 cm), proviennent du côté gauche de la salle hypostyle.

IV. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES RECHERCHEES ET METHODOLOGIE

Afin d'identifier les ions chromogènes responsables de la coloration bleue des glaçures, c'est la spectrométrie d'absorption optique UV-Visible qui fut utilisée en mode réflexion diffuse directement sur l'échantillon à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Cary1 - Varian) dans une gamme spectrale comprise entre 350 nm et 750 nm. La fenêtre d'analyse est de l'ordre de 1 cm². Les spectres d'absorption optique présentés correspondent à la moyenne d'une série de trois mesures.

La couleur est une combinaison des caractéristiques intrinsèques du matériau, de l'éclairage, des conditions d'observation et de l'observateur. De ce fait, il convient de travailler dans des conditions bien déterminées, reproductibles et de rapporter la couleur à un référentiel conventionnel indépendant de l'observateur. Pour cela, on utilisera la chromamétrie afin d'objectiver le vocabulaire habituellement utilisé pour désigner les couleurs grâce à des mesures physiques. Les coordonnées chromatiques de la couleur des glaçures et les longueurs d'onde dominantes associées ont été calculées à partir des spectres d'absorption optique. L'espace Yxy de représentation des couleurs, pour un angle solide de vision de 2° (dit espace CIE 1931) et pour l'illuminant standard D65, a été choisi en raison de la généralité de son emploi (Kowaliski, 1990). Une autre représentation correspondant à l'espace chromatique L*a*b* a également été utilisée car il permet de mieux "visualiser" les écarts chromatiques entre les différentes nuances de bleu.

La description de la texture a été effectuée grâce à une loupe binoculaire puis en microscopie électronique à balayage. Les observations à la loupe binoculaire (Olympus, SZH) permettent d'examiner l'état de surface de l'échantillon, la cohésion de l'ensemble terre cuite/glaçure et de localiser la présence d'éventuels défauts ou anomalies liés à la cuisson ou à des processus d'altération. Les observations en microscopie électronique à balayage (JEOL JSM 820) sont réalisées sur une lame épaisse prélevée par sciage, perpendiculairement à la

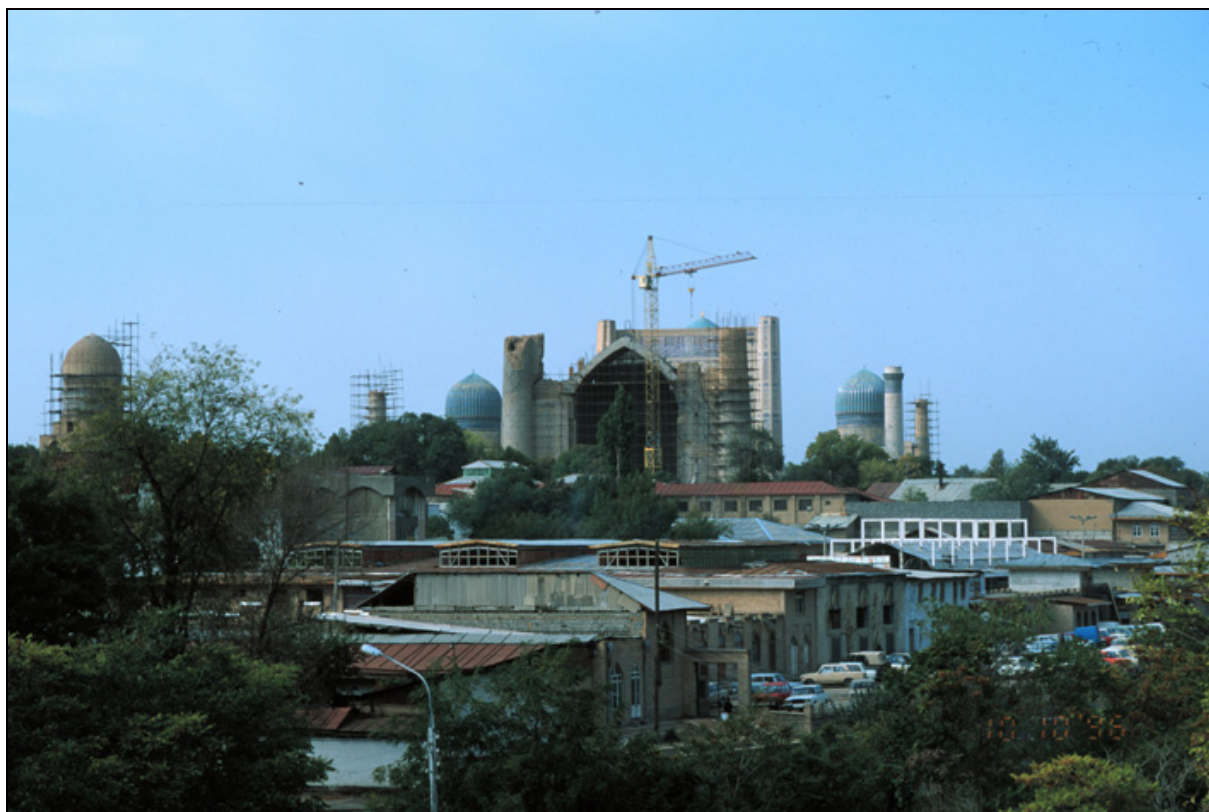


Fig. 3 : Vue globale de la mosquée Bibi-Khanum (1399-1404), Samarkand (cliché V. Francaviglia, 1993).

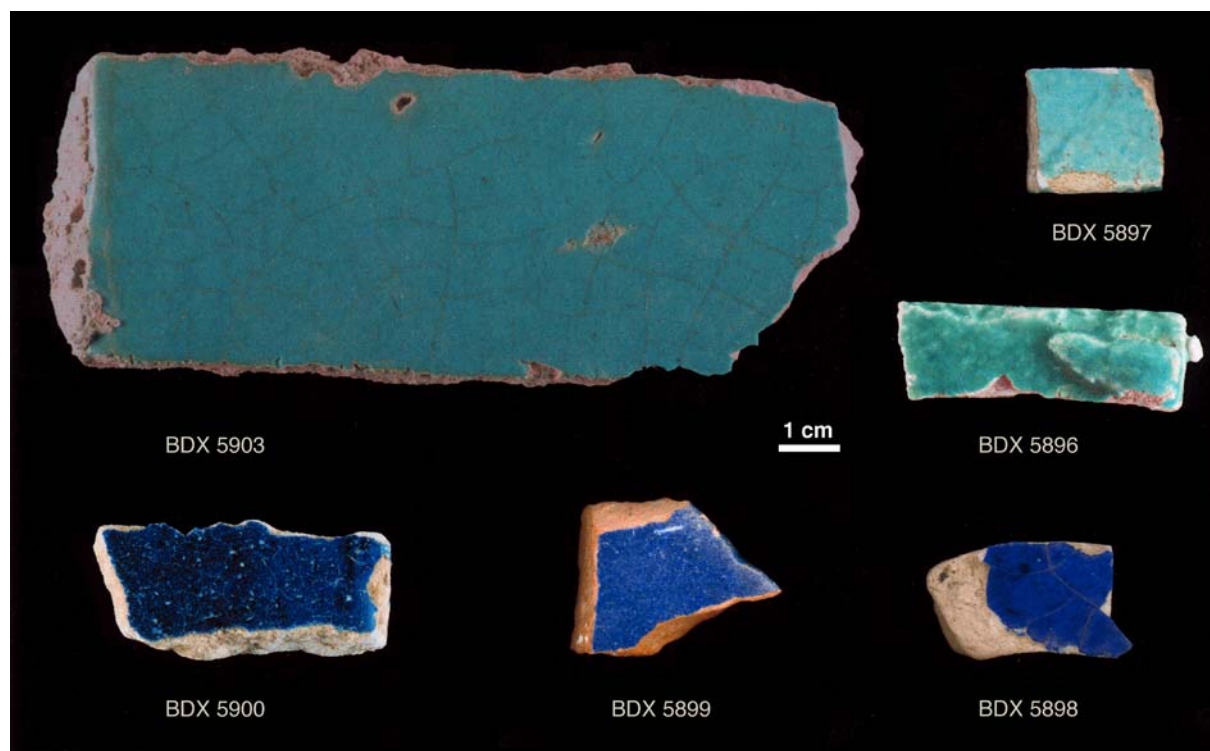


Fig. 4 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Planche des briques glaçurées sélectionnées pour cette étude. En fonction de la couleur de la glaçure, on distingue deux groupes : "bleu turquoise" (BDX 5896, BDX 5897 et BDX 5903) et "bleu foncé" (BDX 5898, BDX 5899 et BDX 5900) (montage C. Ney, CRPAA).

surface de l'échantillon, grâce à différents systèmes d'imagerie qui permettent de distinguer notamment la distribution des atomes en fonction de leur densité électronique (mode "électrons rétrodiffusés"), la morphologie d'une aire considérée (mode "électrons secondaires") et la distribution sur cette aire d'un atome déterminé (mode "cartographie de rayons X").

La composition élémentaire de la glaçure et du support céramique a été déterminée par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie sur le système Link AN 10000, couplé au microscope électronique à balayage. L'analyse porte sur cinq zones distinctes d'environ 1,08 mm x 0,88 mm pour le support céramique et 108 μm x 88 μm pour les glaçures. L'analyse quantitative a été réalisée à partir des standards de la société Oxford Instruments (Fermont, USA) constitués de métaux, de composés de synthèse et de minéraux naturels. Conformément à l'usage, les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux d'oxydes. Elles représentent la moyenne de cinq mesures. Nous indiquons également la dispersion des mesures correspondant à un écart-type (1σ).

Les phases cristallines éventuellement présentes dans la terre cuite ont été identifiées par diffraction de rayons X ; ceci donnera une indication sur la température maximale atteinte lors de la cuisson. Nous avons utilisé un diffractomètre de poudre (Siemens, Krystalloflex D500 à anticathode de cuivre) ; le domaine angulaire exploré est compris entre 5° et 60° (pour 2θ) et les raies des diffractogrammes obtenus sont attribuées par comparaison avec les fiches de référence A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials).

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

V.1 Recherche des ions chromogènes

Deux nuances bleues se distinguent visuellement (bleu turquoise et bleu foncé) corrélées respectivement à la présence des ions chromogènes Cu^{2+} et Co^{2+} , comme on pouvait s'y attendre ; en effet, les spectres d'absorption des glaçures obtenus en mode réflexion diffuse (fig. 5) montrent deux groupes de courbe :

- les trois glaçures "bleu turquoise" (BDX 5896, BDX 5897 et BDX 5903) présentent une bande large d'absorption à partir de 550 nm caractéristique de la présence de l'ion cuivre Cu^{2+} (Stroud, 1971 ; Lajarte, 1979),
- les trois épaulements situés vers 535, 595 et 650 nm pour les glaçures "bleu foncé" (BDX5898, BDX 5899 et BDX 5900) correspondent à la présence de l'ion cobalt Co^{2+} en site tétraédrique (Bacci, Picollo, 1996 ; Dubernet, Schvoerer, 1996). L'échantillon BDX5898 montre en plus une bande vers 380 nm caractéristique de l'ion fer (Fe^{3+}).

La composition élémentaire des glaçures déterminée par fluorescence de rayons X en dispersion d'énergie (tableau 1) recoupe les données de la spectrométrie d'absorption optique et précise la teneur en ions chromogènes Cu^{2+} (1,3 - 1,9 % en CuO) et Co^{2+} (0,3 - 0,5 % en CoO) ; le fer est présent dans la glaçure "bleu foncé" de l'échantillon BDX 5898 à une teneur de $3,07 \pm 0,31$ % en Fe_2O_3 , supérieure à celle présente dans les autres glaçures (entre 0,4 et 0,9 % en Fe_2O_3) (tableau 1).

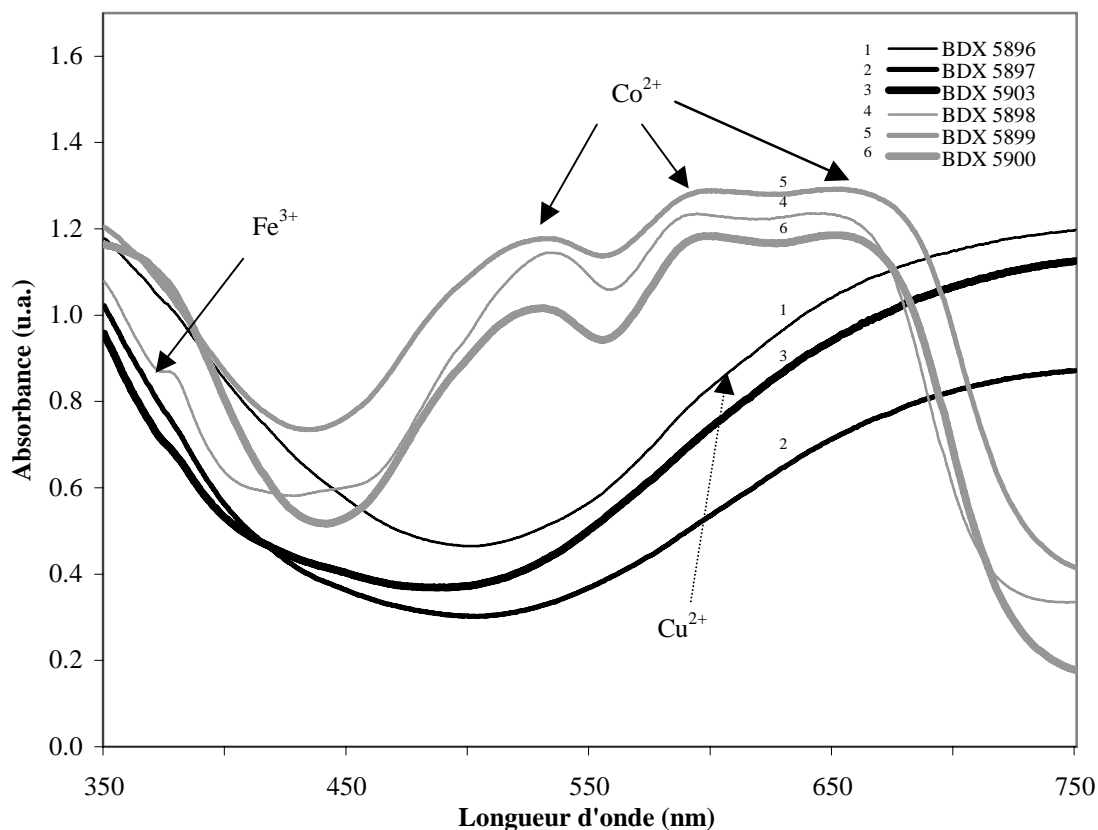


Fig. 5 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Détection des chromogènes. Les spectres d'absorption optique des six glaçures bleues considérées montrent deux groupes de courbes liés à la nature de l'ion chromogène : Co^{2+} (absorptions à 535, 595 et 650 nm) pour les glaçures "bleu foncé" et Cu^{2+} (bande caractéristique dans le rouge, à partir de 550 nm) pour les glaçures "bleu turquoise".

Oxydes	Glaçures "bleu turquoise"			Glaçures "bleu foncé"		
	BDX 5896	BDX 5897	BDX 5903	BDX 5898	BDX 5899	BDX 5900
SiO_2	56,32 ± 0,51	48,82 ± 0,68	57,33 ± 1,42	69,39 ± 0,97	36,88 ± 0,44	41,53 ± 1,32
Al_2O_3	2,65 ± 0,06	2,20 ± 0,25	2,85 ± 0,99	4,51 ± 0,11	1,42 ± 0,13	1,49 ± 0,29
CaO	3,42 ± 0,13	2,95 ± 0,47	4,74 ± 0,41	4,61 ± 0,16	1,02 ± 0,07	0,82 ± 0,08
MgO	1,12 ± 0,02	1,02 ± 0,09	2,32 ± 0,19	1,85 ± 0,07	0,21 ± 0,04	0,22 ± 0,02
Na_2O	4,45 ± 0,05	5,17 ± 0,13	8,12 ± 0,33	10,17 ± 0,46	0,25 ± 0,03	0,73 ± 0,12
K_2O	3,33 ± 0,09	3,17 ± 0,11	3,00 ± 0,18	2,62 ± 0,14	0,31 ± 0,04	0,76 ± 0,13
PbO	20,02 ± 0,54	28,02 ± 0,61	12,37 ± 1,03	2,00 ± 0,34	56,40 ± 0,71	53,51 ± 1,60
SnO_2	5,64 ± 0,96	6,39 ± 0,94	5,98 ± 0,54	nd	2,41 ± 0,28	nd
Fe_2O_3	0,62 ± 0,07	0,56 ± 0,06	0,92 ± 0,10	3,07 ± 0,31	0,40 ± 0,08	0,35 ± 0,03
CuO	1,93 ± 0,12	1,28 ± 0,19	1,62 ± 0,26	nd	nd	nd
MnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	nd	nd	0,53 ± 0,07	0,54 ± 0,06	0,32 ± 0,04
Cr_2O_3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sb_2O_3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
As_2O_3	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TiO_2	nd	nd	nd	0,17 ± 0,03	nd	nd
P_2O_5	nd	nd	nd	0,46 ± 0,07	nd	nd
Cl	0,32 ± 0,08	0,18 ± 0,02	0,51 ± 0,12	0,38 ± 0,17	0,16 ± 0,07	0,28 ± 0,05
S	0,18 ± 0,02	0,24 ± 0,07	0,23 ± 0,05	0,25 ± 0,03	nd	nd
Total	100,00	100,00	99,99	100,01	100,00	100,01

Tableau 1 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Composition élémentaire des glaçures de couleur "bleu turquoise" (BDX 5896, BDX 5897 et BDX 5903) et "bleu foncé" (BDX 5898, BDX 5899 et BDX 5900) exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes. (nd : non détecté).

V.2 Mesure physique de la couleur et interprétation des nuances chromatiques bleues

À la différence de l'observation visuelle, la description physique des couleurs des glaçures (tableau 2) dans l'espace Yxy (CIE 1931) montre qu'elles se distribuent en fait dans trois domaines (fig. 6) :

- les glaçures "bleu foncé" se situent dans le domaine bleu (460 - 482 nm),
- les glaçures "bleu turquoise" BDX 5896 et BDX 5897, se situent dans le domaine vert-bleuté (492 - 497 nm),
- la glaçure "bleu turquoise" BDX 5903 se situe dans le domaine bleu-vert (487 - 492 nm) (Kelly, Judd, 1976).

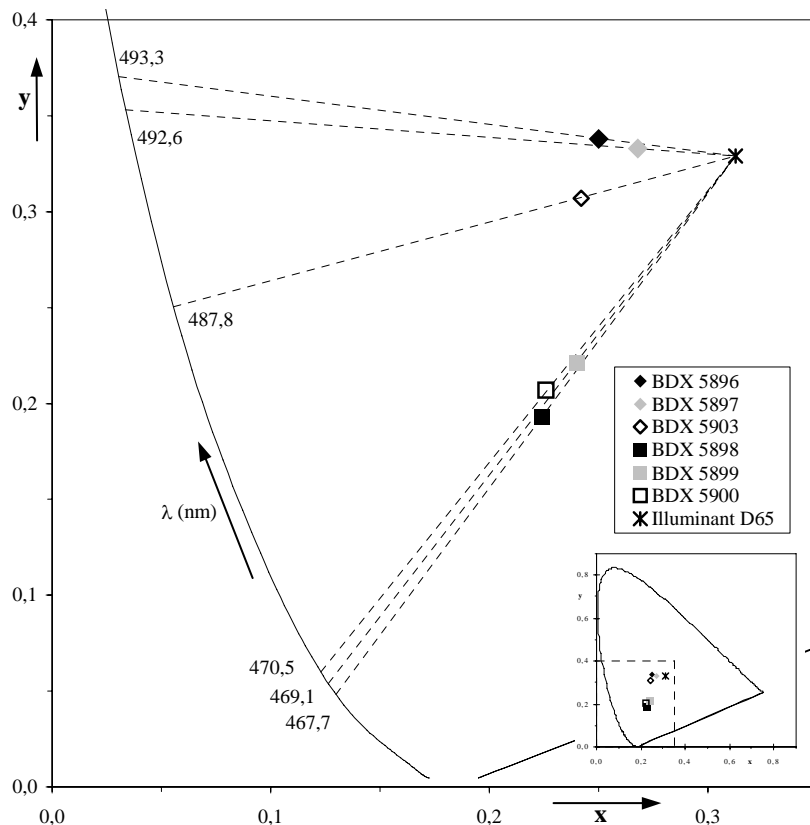


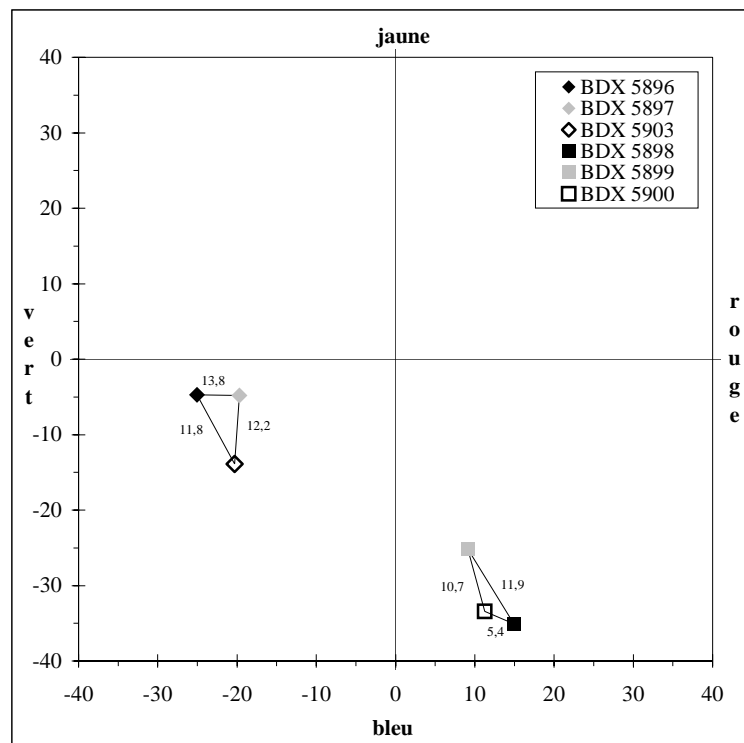
Fig. 6 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Localisation des points représentatifs des mesures effectuées sur les glaçures dans l'espace chromatique Yxy (CIE 1931). La couleur des glaçures se distribue dans trois domaines : vert-bleuté (492-497 nm), bleu-vert (487-492 nm) et bleu (460-482 nm).

Pour la brique étudiée par Kiefer, la longueur d'onde dominante est de 486,1 nm (Kiefer, 1956). Cette valeur appartient au domaine bleu-verdâtre (482 - 487 nm) (Kelly, Judd, 1976), qui est proche de l'échantillon BDX 5903. La représentation dans l'espace $L^*a^*b^*$ (fig.7) permet de visualiser les écarts chromatiques ΔE entre deux couleurs différentes ($\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$) (Marcus, 1998).

Échantillon étudié et couleur observée	λ_D (nm)	P_e (%)	Y	x	y	L*	a*	b*	Couleur correspondante
BDX 5896, glaçure bleu turquoise	493,28	22,20	24,330	0,250	0,340	56,415	-25,034	-4,722	Vert bleuté clair (vert bleuté : 492 - 497 nm)
BDX 5897, glaçure bleu turquoise	492,57	15,99	39,533	0,270	0,332	69,135	-19,703	-4,780	Vert bleuté clair (vert bleuté : 492 - 497 nm)
BDX 5903, glaçure bleu turquoise	487,81	27,62	29,360	0,247	0,307	61,098	-20,321	-13,890	Bleu-vert clair (bleu-vert : 487 - 492 nm)
BDX 5898, Glaçure bleu foncé	467,67	48,52	8,075	0,224	0,192	34,140	14,954	-35,062	Bleu foncé (bleu : 460 - 482 nm)
BDX5899, glaçure bleu foncé	469,13	39,24	6,766	0,240	0,221	31,270	9,108,	-25,135	Bleu foncé (bleu : 460 - 482 nm)
BDX5900, glaçure bleu foncé	470,45	45,49	9,916	0,226	0,206	37,691	11,240	-33,405	Bleu foncé (bleu : 460 - 482 nm)

Tableau 2 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Coordonnées chromatiques des glaçures des différents échantillons dans les systèmes (Yxy) et (L*a*b*) et longueurs d'onde dominantes associées λ_d (P_e : pureté d'excitation).

Fig. 7 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Localisation des points représentatifs des mesures effectuées sur les glaçures dans l'espace chromatique L*a*b*. Cette représentation permet de calculer l'écart chromatique ΔE (valeurs numériques intercalées entre les points) entre les différentes nuances.



Selon le domaine de distribution de la couleur des glaçures (fig. 6), on effectue les constatations suivantes :

- vert – bleuté : BDX 5896 et BDX 5897

Il s'agit de glaçures alcalino-plombifères opacifiées à l'étain (tableau 1). Le décalage entre les deux points représentatifs ($\Delta E = 13,8$) semble dépendre de la concentration de l'ion cuivre Cu^{2+} ; celle-ci est plus importante pour l'échantillon BDX 5896 (1,93 % par rapport à 1,28 %) qui tend ainsi plus vers le vert,

- bleu – vert : BDX 5903

La glaçure est alcalino-plombifère opacifiée à l'étain (tableau 1) comme pour les deux précédentes avec un rapport $[Na_2O + K_2O] / [PbO]$ plus élevé (0,90 par rapport à 0,39 et 0,30 respectivement pour BDX 5896 et BDX 5897) ce qui explique le déplacement du point

représentatif vers le bleu car il est bien connu que le cuivre colore les glaçures alcalines en bleu et les glaçures plombifères en vert (Rhodes, 1999),

- **bleu** : BDX 5898, BDX 5899 et BDX 5900

Le fait que ces échantillons soient recouverts par des glaçures de nature différente (plombifère pour BDX 5899 et BDX 5900, alcaline dans le cas de BDX 5898) (tableau 1) n'influence pas de façon significative la coloration en raison de la grande stabilité du cobalt (Rhodes, 1999). L'échantillon BDX 5899 se distingue des deux autres. Les écarts chromatiques ($\Delta E = 11,9$ et $10,7$ respectivement par rapport aux échantillons BDX 5898 et BDX 5900) seraient liés à l'aspect semi-transparent de cette glaçure (l'étain a été détecté à une teneur de $2,41\%$ en SnO_2) contrairement au deux autres qui sont transparentes sur un support blanc. Ainsi, l'ajout de l'étain, opacifiant blanc, atténue la teinte bleue. Le point représentatif de la couleur de l'échantillon BDX 5898 tend davantage vers le bleu que BDX5900 car sa glaçure contient une plus forte concentration en cobalt ainsi que du fer ($3,07 \pm 0,31\%$ en Fe_2O_3).

Ce qui distingue en premier lieu ces glaçures bleues, c'est la nature de l'ion chromogène ; les glaçures "bleu turquoise" et "bleu foncé" sont corrélées respectivement à la présence des ions Cu^{2+} et Co^{2+} . La teneur en chromogène ainsi que la nature et le caractère transparent ou non de la glaçure déterminent les nuances bleues.

V.3 Données sur les compositions et les textures – Implication vis-à-vis des techniques de fabrication

Les glaçures bleu turquoise (cuivre) sont toutes trois alcalino-plombifères, opacifiées à l'étain (tableau 1). En revanche, les glaçures bleu foncé (cobalt) sont de nature différente (plombifère ou alcaline), partiellement opacifiés ou non à l'étain : deux glaçures sont transparentes (BDX 5898 et BDX 5900). Par ailleurs, on discerne visuellement deux types de support céramique. Le premier (BDX 5896, BDX 5897, BDX 5898 et BDX 5900) est de couleur blanc-beige et correspond à une fritte (mélange constitué essentiellement de silice : $86 - 88\%$ en SiO_2) (tableau 3). Le second (BDX 5899 et BDX 5903), de couleur ocre, correspond à une terre cuite calcique (tableau 3).

Le quartz est la seule phase cristalline mise en évidence par diffraction de rayons X dans tous les supports céramiques. Dans le cas des deux terres cuites (BDX 5899 et BDX5903), l'absence de phases dites de haute température, comme la gehlénite ou l'anorthite, laisse penser que la température de cuisson n'a pas dépassé 800 à $850\text{ }^\circ\text{C}$ (Périnet, 1960 ; Peters, Iberg, 1978). Ainsi le fer présent dans le support calcique (respectivement $3,69$ et $4,67\%$ en Fe_2O_3 pour BDX 5899 et BDX 5903) n'a pas été piégé par les phases "haute température" pendant la cuisson (Maniatis *et al.*, 1983). Donc, la couleur ocre des terres cuites est corrélée à la présence du fer et suppose une cuisson en atmosphère oxydante (Maniatis *et al.*, 1983 ; Echalié, 1984).

L'observation à la loupe binoculaire, en lumière naturelle, d'une section perpendiculaire à la surface des échantillons, révèle que la glaçure (d'une épaisseur moyenne de $300\text{ }\mu\text{m}$) est appliquée directement (sans engobe) sur le support céramique. La couleur de ce dernier contribue faiblement à la couleur globale de la céramique glaçurée lorsque la glaçure est transparente comme c'est le cas pour BDX 5898 et BDX 5900 (Molera *et al.*, 1997a ; Ben Amara *et al.*, 2002).

Oxydes	Glaçures "bleu turquoise"			Glaçures "bleu foncé"		
	BDX 5896	BDX 5897	BDX 5903	BDX 5898	BDX 5899	BDX 5900
SiO ₂	87,47 ± 1,13	87,97 ± 2,13	60,64 ± 2,40	86,15 ± 3,03	68,24 ± 2,70	87,97 ± 2,34
Al ₂ O ₃	10,08 ± 0,98	9,62 ± 1,86	11,78 ± 0,17	3,37 ± 0,59	14,30 ± 0,16	9,80 ± 1,73
CaO	1,05 ± 0,24	0,64 ± 0,21	14,56 ± 2,00	3,72 ± 1,36	7,36 ± 2,79	0,53 ± 0,13
MgO	nd	0,11 ± 0,03	2,66 ± 0,16	2,34 ± 0,96	1,95 ± 0,39	0,10 ± 0,02
Na ₂ O	nd	0,20 ± 0,10	1,48 ± 0,18	1,47 ± 0,20	1,02 ± 0,18	0,21 ± 0,10
K ₂ O	0,63 ± 0,21	0,45 ± 0,14	2,50 ± 0,18	0,95 ± 0,12	2,14 ± 0,76	0,48 ± 0,26
PbO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SnO ₂	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	0,45 ± 0,13	0,47 ± 0,07	4,67 ± 0,31	1,20 ± 0,26	3,69 ± 0,13	0,49 ± 0,12
CuO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CoO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cr ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sb ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd	nd
As ₂ O ₃	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
TiO ₂	0,20 ± 0,03	0,22 ± 0,02	0,55 ± 0,09	nd	0,69 ± 0,13	0,21 ± 0,06
P ₂ O ₅	nd	nd	0,48 ± 0,04	0,45 ± 0,15	0,42 ± 0,06	nd
Cl	0,06 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,47 ± 0,20	0,25 ± 0,07	0,09 ± 0,03	nd
S	0,07 ± 0,03	0,15 ± 0,02	0,22 ± 0,02	0,09 ± 0,06	0,11 ± 0,03	0,22 ± 0,05
Total	100,01	99,99	100,01	99,99	100,01	100,01

Tableau 3 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Composition élémentaire du support céramique des échantillons recouverts de glaçures "bleu turquoise" (BDX 5896, BDX 5897 et BDX 5903) et "bleu foncé" (BDX 5898, BDX 5899 et BDX 5900) exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes. (nd : non détecté).

En microscopie électronique à balayage, l'observation, sur des sections perpendiculaires à la surface, des échantillons comportant une fritte comme support (BDX 5896, BDX 5897, BDX 5898 et BDX 5900) montre que la limite entre la glaçure et la fritte est bien définie (fig.8). Dans cette série, l'échantillon BDX 5898 se distingue premièrement par une vitrification interstitielle du support révélant une température de cuisson élevée liée à la faible teneur en fondant dans la glaçure (10,17 % en Na₂O, 2,62 % en K₂O et 2,00 % en PbO), et deuxièmement, par une texture plus fine. Pour cet échantillon, la dimension des grains de quartz broyés n'excède pas 100 µm alors qu'elle dépasse 200 µm pour les autres échantillons de ce groupe.

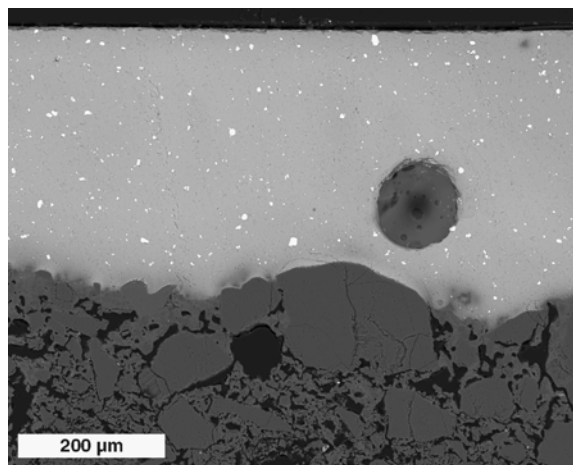


Fig. 8 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Image en microscopie électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, de l'ensemble glaçure/fritte, relative à l'échantillon BDX 5896. Les ponctuations blanches dans la glaçure correspondent aux plus gros grains de cassitérite (SnO₂) dont la présence a été confirmée par diffraction de rayons X.

Concernant les deux autres échantillons (BDX 5899 et BDX 5903) dont les glaçures ont été appliquées sur une terre cuite calcique, on constate :

- pour l'échantillon BDX 5903, la présence d'une zone d'interaction importante, d'une épaisseur moyenne de 70 µm, à l'interface glaçure/terre cuite (fig. 9) traduirait l'application du mélange glaçurant sur un support cru (Molera, 1996 ; Molera *et al.*, 1997b ; Molera *et*

- al.*, 2001). Signalons que nos travaux en cours montrent que cette interaction est accentuée par la présence d'alcalins dans la glaçure (tableau 1). La zone d'interaction comporte une multitude de petits cristaux de dévitrification identifiés par analyse ponctuelle comme des cristaux de wollastonite (CaSiO_3) (El Marraki, 1998),
- en revanche, l'interaction est très faible dans le cas de l'échantillon BDX 5899 (fig. 10). Quelques cristaux de "feldspath de plomb" ont été détectés à l'interface (Schvoerer *et al.*, 1994). Ainsi, on suppose dans ce cas, l'application du mélange glaçurant sur un support préalablement cuit. De plus, la présence de plusieurs cristaux non fondus de quartz et de feldspath potassique dans la partie supérieure de la glaçure traduit le fait que la température de cuisson fut peu élevée ; ces cristaux contribuent à l'opacification de la glaçure (Mason, Tite, 1997).

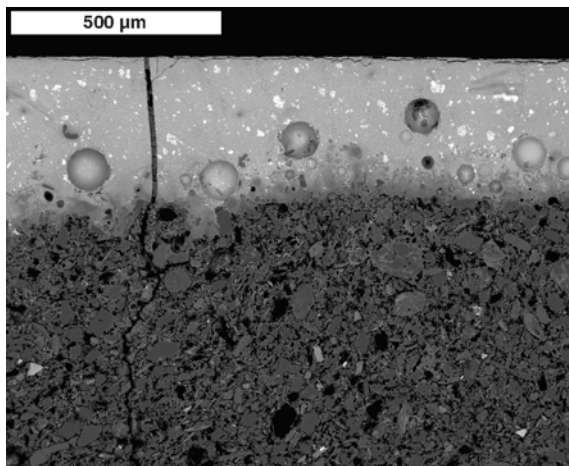


Fig. 9 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Image en microscopie électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, de l'ensemble glaçure/terre cuite relative à l'échantillon BDX 5903. La présence d'une zone d'interaction entre la glaçure et la terre cuite (en gris), d'une épaisseur moyenne de $70\mu\text{m}$, pourrait traduire l'application du mélange glaçurant sur un support cru.

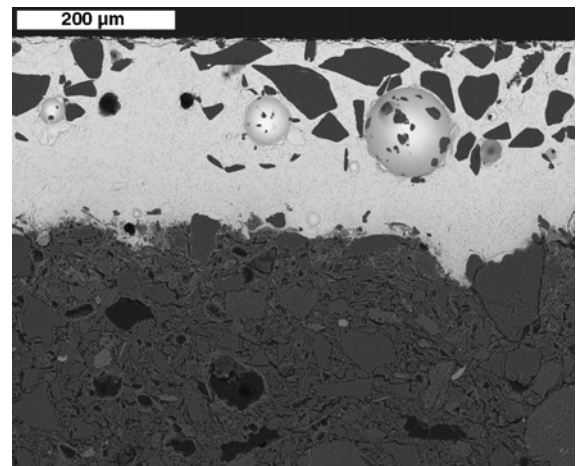


Fig. 10 : Samarkand, mosquée Bibi-Khanum (1399-1404). Image en microscopie électronique à balayage, en mode électrons rétrodiffusés, de l'ensemble glaçure/terre cuite relative à l'échantillon BDX 5899. Des cristaux non fondus de quartz et de feldspath potassique, situés dans la partie supérieure de la glaçure, contribuent à l'opacification de la glaçure.

VI. BILAN

Alors que visuellement, on ne distingue que deux nuances bleues pour des briques en céramique glaçurée qui décoorent la mosquée Bibi-Khanum de Samarkand : "bleu turquoise" et "bleu foncé", les mesures physiques de la couleur réalisées à partir de six échantillons représentatifs, recueillis en place, mettent en évidence l'existence de trois nuances chromatiques : vert-bleuté, bleu-vert et bleu.

L'interprétation des écarts chromatiques mesurés entre les différents échantillons montre que les céramistes ont joué sur plusieurs paramètres afin d'obtenir des nuances bleues : nature et concentration du ou des ions chromogène(s), nature de la glaçure transparente ou opacifiée et quand elle est transparente choix d'un support de fritte ou de terre cuite.

Des hypothèses sur la technique de fabrication de ces glaçures ont été formulées à partir de l'étude de la texture ainsi que des compositions élémentaire et cristallographique de la glaçure et du support céramique.

Il est intéressant de souligner que cette technicité est sans doute la conséquence de l'intervention de céramistes et artisans venant de régions différentes de l'immense empire de Timour à la construction de la mosquée Bibi-Khanum ainsi que de la situation de Samarkand sur la route de la Soie, un carrefour d'échanges commerciaux mais également de savoir-faire (Osborne, 1994 ; Jones, 1995).

VII. RÉFÉRENCES

- Bacci M., Picollo M., 1996**, Non-destructive spectroscopic detection of cobalt (II) in paintings and glass, *Studies in Conservation*, 41, 3, 136-144.
- Ben Amara A., Schvoerer M., Daoulati A., Rammah M., 2002**, "Jaune de Raqqada" et autres couleurs de céramiques glaçurées aghlabides de Tunisie (IX^e – X^e siècles), *Revue d'Archéométrie* (sous presse).
- Cessari L., Francaviglia V.M., 1995**, Integrated plan of action to safeguard the Timurid monuments of Samarkand (Uzbekistan), *Ceramics in architecture*, 425-436.
- Dubernet S., Schvoerer M., 1996**, Verres romains à scènes de spectacles d'Excisum (Villeneuve sur lot - Eysses, France). II - Origine de la couleur et implications technologiques, *Verre*, 2, 4, 26-33.
- Echallier J.-C., 1984**, *Eléments de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques*, Document d'archéologie méridionale (numéro spécial), série Méthodes et Techniques, 20-21.
- El Marraki A., 1998**, *Défauts ponctuels et luminescence de cristaux de dévitrification : Détection et étude dans les glaçures archéologiques*, Thèse de Physique Appliquée à l'Archéologie, Université Michel de Montaigne – Bordeaux 3, 95-121.
- Fabrizi B., Gualtieri S., Mingazzini C., 1999**, Tecnica e materiali dei rivestimenti ceramici nei monumenti timuridi di Samarcanda (Uzbekistan) – I: Shahi Zinda, 1361-1372, *Actes del 5è Curs d'arqueologia d'Andorra, 12 à 15 novembre 1997*, 119-127.
- Francaviglia V.M., Cessari L., 1995**, The types of deterioration affecting the architectonic ceramics at Samarkand (Uzbekistan) and their causes, *Ceramics in architecture*, 381-393.
- Francaviglia R.V., Francaviglia G.E., 1999**, Comment restaurer les monuments timourides de Samarcande?, *Actes del 5è Curs d'arqueologia d'Andorra, 12 à 15 novembre 1997*, 152-158.
- Goldenchtein Y., 1995**, *Samarcande : Boukhara – Chakhrisiabz - Khiva*, éd. ACR, 24-40 ; 76-83.
- Hattstein M., Delius P., 2000**, *Arts et civilisations de l'Islam*, éd. Könemann, 408-419.
- Jones B., 1995**, The Silk Road, *Europe*, 344, 3.
- Keheren L., 1967**, Brique émaillée du dôme de la grande mosquée de Samarkande, *Journal asiatique*, Paris, 183-193.
- Kelly K.L., Judd D.B., 1976**, *Color – Universal Color Language and Dictionary of Color Names*, National Bureau of Standards, New York, Special Publication 440.
- Kiefer Ch., 1956**, Les céramiques silicieuses d'Anatolie et du Moyen Orient, *Bulletin de la société française de céramique*, 30, 17-34.
- Kowaliski P., 1990**, *Vision et mesure de la couleur*, Collection Physique Fondamentale et Appliquée, 2^{ème} édition, éd. Masson, 137-139 et 159-161.
- Lajarte S., 1979**, Les verres colorés, *L'actualité chimique*, 30-36.

- Maniatis Y., Simopoulos A., Kostikas A., Perdikatsis V., 1983**, Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays: the role of Ca, *Journal of the American Ceramic Society*, 66, 11, 773-781.
- Marcus R.T., 1998**, The measurement of color, *Color for science, art and technology*, éd. Nassau K., éd. Elsevier, 60-62.
- Mason R.B., Tite M.S., 1997**, The beginnings of tin-opacification of pottery glazes, *Archaeometry*, 39, 1, 41-58.
- Molera J., 1996**, *Evolució mineralògica i interacció de les pastes càlciques amb els vidrats de plom : implicacions arqueometriques*, Tesi doctoral. Universitat de Barcelona, 183-188.
- Molera J., Vendrell-Saz M., García-Vallés M., Pradell T., 1997a**, Technology and colour development of Hispano-Moresque lead-glazed pottery, *Archaeometry*, 39, 1, 23-39.
- Molera J., Pradell T., Merino L., Garcia-Vallés M., Garcia-Orellana J., Salvadó N., Vendrell-Saz M., 1997b**, La tecnología de la cerámica islámica y Mudéjar, *Caesaraugusta*, 73, 15-41.
- Molera J., Pradell T., Salvadó N., Vendrell-Saz M., 2001**, Interactions between clay bodies and lead glazes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 5, 1120-28.
- Osborne C., 1994**, Silk Road regions revisited, *The Middle East*, 232, 39.
- Périnet G., 1960**, Contribution de la diffraction des rayons X à l'évaluation de la température de cuisson d'une céramique, *transactions of the VIIth International Ceramic Congress*, London, 371-376.
- Peters T., Iberg R., 1978**, Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays, *American Ceramic Society Bulletin*, 57, 5, 503-509.
- Porter Y., 1997**, Origines et diffusion du cobalt utilisé en céramique à l'époque médiévale - Etude préliminaire, *La céramique médiévale en Méditerranée*, Actes du 6^e congrès, Aix-en-Provence, 505-512.
- Rhodes D., 1999**, *Terres et glaçures – les techniques de l'émaillage*, éd. Dessain et Tolra, Paris, 130-131.
- Schvoerer M., Raffailac-Desfosse C., Bechtel F., Ney C., Chapoulier R., 1994**, Détection grâce à leur luminescence, de cristaux de dévitrification dans des glaçures médiévales : implications technologiques, *Conservation et restauration des vitraux*, Actes des Journées d'études du Centre International du Vitrail, Bourges 28-29/10/1993, 131-161.
- Schvoerer M., 2001**, De Samarcande à Herat : Préserver et valoriser les éléments en céramique glaçurée de l'architecture timouride, *Actes d'une journée d'étude sur le thème "Afghanistan, patrimoine en péril"*, éd. Centre d'Etudes et de Recherche Documentaires sur l'Afghanistan (CEREDA), Paris, 137-142.
- Schvoerer M., Ney C., Ben Amara A. Bobin O., Ganiev S., Aminov B., Sagdullaev A., 2001**, La couleur bleue de l'Asie Centrale, *Archéologia*, 337, 8-9.
- Stroud J.S., 1971**, Optical absorption and color caused by selected cations in high-density, lead silicate glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 8, 401-406.
- Vittel C., 1976**, *Pâtes et glaçures céramiques*, éd. Delta, Vevey, 155-156.
- Weisbrode K., 1997**, Uzbekistan: in the shadow of Tamerlane, *World Policy Journal*, 14, 1, 53.