

29

THE MAKING OF ETRUSCIAN CERAMIC (BUCCHERO NERO) IN VII-VIII CENTURY B.C.

FABRICATION DE CÉRAMIQUE ETRUSQUE
(BUCCHERO NERO) VII-VIII S. AV. J.C.

FRÉDÉRIC DAVIDOVITS (1), ALESSANDRO NASO (2),
JOSEPH DAVIDOVITS (3)

(1) Université de Caen, France

(2) Università di Udine, Italy

(3) Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France

Abstract

At the 1980, 1981, 1982, and 1984 Symposia on Archaeometry, one of us (J.D.) showed the possibility of fabricating ceramics by Low Temperature Geopolymeric Setting (LTGS) between 50°C and 500°C. Nearly all clay soils are capable of reacting with alkali (e.g. caustic soda) produced in situ by reaction between lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and soda/natron Na_2CO_3 . With different clay materials (kaolinite, montmorillonite, phyllite, muscovite, chlorite, etc.) a ceramic setting of type polysialate $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ or poly (sialate-siloxo) $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ is obtained, at temperatures between 50°C and 200°C. The geopolymer formed is either of the sodalite phase ($\text{Si}/\text{Al}=1$), natrolite phase ($\text{Si}/\text{Al}=1.5$), analcime phase ($\text{Si}/\text{Al}=2$), or of the kaliophilic phase (medium rich in K, Si/Al greater than 1).

The detection of zeolites in ancient ceramics is easy during routine examinations by D.T.A. (Differential Thermo-Analysis). The presence of a wide endothermic band between 140°-400°C characterises the analcime phase; between 100°C-300°C the sodalite phase; a peak at 350°C, the natrolite phase. It has been thought, so far, (and this idea propagated by Maggetti continues to be the main stream in archaeology) that this zeolitic phase was either formed with time during the period of burial of the ceramic in the earth, i.e. that it was the result of a natural action, or formed after firing, when the new pottery was subsequently wetted with water. This is entirely wrong. In 1985, A. Flamini published DTA data performed on Etruscan Pottery (North of Rome, Italy) that comply with LTGS phase (zeolitic chemically absorbed water).

The results obtained with LTGS have been surprising and very interesting from the archaeological point of view, e.g. the fabrication of ceramic whose surface is covered by an intense black color, identical in appearance to numerous European ceramics especially the Etruscan pottery of the *Bucchero Nero* type (630 B.C.) and *Impasto marrone* (650 B.C.). The Etruscan civilization flourished in Italy before the creation of the Roman Empire (Tarquinia, Cerveteri, Orvieto, Veio, Chiusi). Instead of the complicated process involving temperatures of 900°C and strong reducing atmosphere, with LTGS the black color actually comes about at temperatures as low as 250°C, through a migration of black organo-mineral complexes. The optimal relationship between curing temperature, strength and black color is obtained at 450-550°C in a simple garden wood fire. The ceramics manufactured with this process are identical to the Etruscan *Bucchero Nero* and *Impasto marrone* from the VII-VIII Centuries B.C.

Résumé

L'un de nous (J.D.) a au cours des Symposium d'Archéométrie de 1980, 1981, 1982 et 1984 montré comment on pouvait fabriquer des céramiques entre 50°C et 500°C à l'aide du procédé L.T.G.S. (Low Temperature Geopolymeric Setting). Pratiquement tous les sols argileux peuvent réagir avec l'alcali (soude caustique) produite in situ par la réaction entre la chaux Ca(OH)_2 , et la soude/natron (Na_2CO_3). On obtient avec les différentes argiles (kaolinite, montmorillonite, phyllite, muscovite, chlorite, etc.) un durcissement céramique de type poly(sialate) -Si-O-Al-O- ou poly (sialate-siloxo) -Si-O-Al-O-Si-O-, à des températures comprises entre 50°C et 200°C. Le géopolymère ainsi formé contient soit une phase sodalite (Si/Al=1), natrolite (Si/Al= 1.5), analcime (Si/Al=2), ou kaliophilite (milieu riche en K, Si/Al > 1).

Il est très facile de détecter le géopolymère zéolitique dans les anciennes céramiques, à l'aide de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD). Une large bande endothermique entre 140°-400°C caractérise la phase analcime, entre 100°-300°C la phase sodalite, un pic à 350°C, la phase natrolite. Jusqu'à présent on pensait que ces phases zéolitiques s'étaient formées pendant la période d'enfouissement archéologique, c'est à dire qu'elle résultait d'une action naturelle; cette idée, toujours en vigueur dans les milieux archéologiques et défendue par Maggeti, n'est pas exacte. En 1985, A. Flamini a publié des analyses ATD faites sur des poteries Etrusques (au nord de Rome, Italie) qui cadrent bien avec la phase LTGS (eau zéolitique chimiquement absorbée).

Les résultats obtenus avec le procédé LTGS sont très surprenants et très intéressants du point de vue archéologique, comme par exemple la fabrication de céramique dont la surface est d'une intense couleur noire identique en apparence à celle des céramiques Européennes, poterie Etrusque de type *Bucchero Nero* (630 av. J.C.) et de type *Impasto Marrone* (650 av. J.C.). La civilisation Etrusque eut son apogée avant la fondation de l'Empire de Rome (Tarquinia, Cerveteri, Orvieto, Veio, Chiusi). Au lieu de préconiser des procédés de cuisson compliqués mettant en oeuvre des températures de 900°C et plus et des atmosphères fortement réductrices, avec le LTGS, la couleur noire s'obtient à une température aussi basse que 250°C, par migration en surface d'une couleur noire

provenant de complexes organo-minéraux. Les conditions optimales de cuisson, résistance mécanique et coloration noire, s'obtiennent à une température de 450-550°C dans un simple feu de bois de jardin. Les céramiques produites avec ce procédé sont identiques aux céramiques Etrusques *Bucchero Nero* et *Impasto Marrone* des VIII-VII siècles av. J.C.

English text, see page 309

1 Les céramiques Étrusques (9è - 6è siècle av. J.C.)

La civilisation proto-Étrusque Villanovienne apparaît en Italie au premier millénaire av. J.-C. Le site éponyme de Villanovia est situé près de Bologne en Emilie-Romagne. Cette civilisation se trouve dans la plaine du Pô, le centre et le sud de l'Italie. C'est une civilisation proto-historique qui, contrairement à celle des Étrusques qui lui succédera, ne connaît pas l'écriture. La culture Villanovienne est peut-être (mais nous en avons pas la certitude absolue) la plus ancienne expression de la civilisation Étrusque. On la trouve dans les mêmes régions où l'on écrit en étrusque.

Ce que nous en savons nous vient des nécropoles: les tombes sont des puits peu profonds, recouverts de pierre. Celles-ci contiennent des urnes cinéraires et du mobilier funéraire: ce sont des objets de la vie domestique (gourdes, situles, coupes), des parures (fibules et plaques de ceintures) ou des armes. Ces objets sont soit en bronze, soit en terre cuite ou éventuellement en fer pour les armes. L'urne funéraire en céramique se distingue de l'urne-cabane en bronze. La première est une urne biconique à une seule anse obturée par une écuelle renversée (attribut féminin) ou par une casque à pointe en bronze (attribut masculin). Selon M. Pallotino, "... les vases de terre cuite les plus anciens (9è-7è siècle) sont de terre grossièrement pétrie et non épurée que l'on appelle **impasto**, souvent avec la surface polie. Il y a différentes colorations (noires, brunes, rouges, jaunes) et formes, parfois imitant des modèles métalliques, avec des décors en relief, gravés, et parfois peints..."



Bucchero



Impasto

Au 8^e siècle, la domination de l'empire assyrien sur l'Asie Mineure, qui est la principale source de minerais, empêche les Phéniciens et les Grecs d'y avoir accès. Ceux-ci sont donc à la recherche de nouveaux gisements. Attirés par les richesses de la Méditerranée Occidentale, les premiers colons grecs s'installent en Italie du Sud, sur l'île d'Ischia dans le golfe de Naples, en Sicile. Dès 750 av. J.C. ils fondent des comptoirs où transiteront les produits finis d'Orient et les minerais d'Étrurie et de l'île d'Elbe. Dans ces nouvelles colonies grecques, viennent s'installer des marchands et des artisans. Issue des influences économiques et techniques d'Orient, la civilisation Étrusque au 7^e siècle apparaît là où vivaient les Villanoviens. On note l'apparition d'une classe sociale enrichie par le commerce avec l'Orient et qui décorent luxueusement leurs tombes. Les Étrusques importent des vases de Corinthe, d'Ionie, de Rhodes, d'Attique et fournissent aux artisans des modèles. Des artisans grecs s'installent en Etrurie comme le prouve le cratère de l'athénien Arsitothonos, qui est le plus ancien exemple d'un artiste grec installé à Cerveteri vers -650 (Musée de la Villa Giulia, Rome).

Dès le 7^e siècle se diffuse sous l'influence grecque l'argile cuite figuline avec une décoration peinte aux motifs géométriques et figurés: on importe en masse, on utilise et on imite localement des vases cycladiques, proto-corinthiens, ioniens, rhodiens, cédamoniens, calcédoniens, attiques. Un type de céramique indigène probablement dérivé de celui de l' **impasto marrone** est le **bucchero**, qui domine en Etrurie de la moitié du 7^e au début du 5^e siècle, aux formes très variées: il est caractérisé par une céramique noire ou grise luisante sur la surface. Puis, on aura surtout les vases à figures noires et puis ceux à figures rouges.

2 Présentation du problème

Pour les céramiques étrusques de type *impasto marrone* et *bucchero nero* (9^es-6^es av. JC), la coloration brune noire ou noire intense n'est pas obtenue par le moyen d'un engobe ou d'une glaçure ou d'un verni. Elle serait le résultat de la cuisson en milieu fortement réducteur, avec un très grand excès de carbone.

Il s'agirait donc, à priori, d'une technologie très simple qui, pourtant, n'a pas pu être reproduite jusqu'à présent. **Pourquoi?** D'une part, les technologies de cuisson proposées sont extrêmement compliquées, tout en ne produisant pas l'effet voulu. D'autre part, les caractéristiques physiques et physico-chimique des céramiques ainsi obtenues sont très différentes de celles des céramiques Étrusques.

L'étude des tessons de *bucchero* nous indique que:

- a) la température de cuisson fut très basse, de l'ordre de 550°-600°C (cf. Flamini & al., 1985). S'il est très facile de faire une cuisson réductrice à 500°C, en revanche, la céramique cuite à cette température très basse ne résiste pas à l'eau. Si les *buccheri* avaient été simplement cuits à 550°-600°C, ils auraient été détruits par l'enfouissement archéologique d'une durée de 2500-3000 années. En d'autres

termes, les céramiques *buccheri* sont aussi résistantes que les céramiques postérieures cuites au dessus de 900°C.

- b) Puisque, selon la technologie classique céramique, il faut obligatoirement une cuisson à 900°C, il a fallu imaginer un processus très compliqué de cuisson en atmosphère réductrice à 900°C (cf. Burkhardt, 1994), très difficilement réalisable avec la technologie supposée des artisans Étrusques du 8^e-7^e siècle av. JC. Évidemment, les caractéristiques physiques et physico-chimique des céramiques ainsi obtenues sont très différentes de celles des céramiques Étrusques. On explique, cependant, que certaines transformations physico-chimiques ont pu se faire pendant l'enfouissement archéologique.

Il y a donc contradiction entre les points a) et b). L'idéal serait de pouvoir fabriquer une céramique en milieu réducteur à 500°C (point a), mais qui posséderait les caractéristiques de celle cuite à 900°C (point b). Est-ce possible?

Il existe un procédé de fabrication de matériaux céramiques, à basse température <550°C. Il fut développé par J. Davidovits et son équipe entre 1972 et 1983. La technologie était surtout destinée à la fabrication de briques et autres matériaux de construction à base d'argile et de terre. Elle fut développée et testée industriellement en unité pilote, avec de nombreuses argiles européennes et africaines. Cette technologie, appelée L.T.G.S. (Low Temperature Geopolymeric Setting of ceramics) implique l'ajout dans la pâte céramique d'une quantité relativement faible d'alcali Na₂O, K₂O (entre 0,5% et 3% en poids de l'argile). L'alcali s'obtient en faisant réagir de la chaux vive ou éteinte avec certains sels, comme le carbonate de soude (le sel natron) ou le carbonate de potasse (le sel alcali provenant des cendres de plantes). Ces sels sont aussi, parfois, présents naturellement dans les argiles, ce qui simplifie grandement le procédé.



J. Davidovits & al. avaient, par le passé, à plusieurs reprises, attiré l'attention des archéomètres sur cette technique (cf. Davidovits, 1980-1984), sans résultat. On peut employer la technologie LTGS pour réaliser des céramiques de type *bucchero* et *impasto marrone*. Les sels alcalis devaient être connus et utilisés par les Étrusques. Ce sont des fondants pouvant intervenir dans la fusion des gangues terreuses, lors des opérations métallurgiques. Or, les vestiges archéologiques montrent que de nombreux minerais étaient extraits et traités par les Étrusques (cf la carte ci-dessus).

3 État des connaissances

Analyses des céramiques Étrusques.

Analyse pétrographique du tessou

L'analyse pétrographique faite par Burkhardt, 1994, (cf Naso, 1994) montre que l'argile du *bucchero nero* et du *impasto marrone* est d'une même origine volcanique, avec très peu de CaO (<3,5%), et relativement beaucoup de K₂O (4%). Il a été cependant très difficile de localiser les gisements de ces argiles. Le CaO est surtout présent sous forme de Carbonate de Calcium, ce qui implique une cuisson réalisée à une température inférieure à celle de la décomposition du Carbonate de Calcium en CaO, soit inférieure à 750°C, en condition oxydante normale. Les argiles locales italiennes, de type sédimentaire marine, très riches en carbonate de calcium sont utilisées à une échelle plus réduite.

Analyse de la couche extérieure noire

Sauf dans le cas de céramiques fabriquées avec des argiles sédimentaires marines qui sont d'une couleur grise, il est généralement admis que la couche extérieure noire ne provient pas d'un engobe. Elle devrait être le résultat du dépôt de Carbone sur la surface de la céramique, pendant la cuisson en milieu réducteur.

Analyse thermique du tessou (cf. Flamini & al. 1985)

L'Analyse Thermique Différentielle (DTA) et l'Analyse ThermoGravimétrique (TG) montre que la céramique *bucchero* contient une grande quantité d'eau adsorbée que l'on appelle aussi "eau chimiquement liée" ou **eau zéolitique**, par opposition à l'eau qui est simplement absorbée dans les pores ou anfractuosités de la céramique. Cette eau zéolitique ne s'évapore qu'à des températures supérieures à 100°C. De plus, si le tessou est chauffé à plus de 300°C et refroidi à l'air ambiant, il réabsorbe la vapeur d'eau de l'atmosphère. Au contraire, toutes les imitations modernes, cuites à des températures comprises entre 550°C et 900°C ne présentent pas ce phénomène. La Fig.1 ci-contre montre la courbe DTA d'un *bucchero* (courbe très ample) en comparaison avec la courbe DTA d'une céramique traditionnelle (courbe monotone plate).

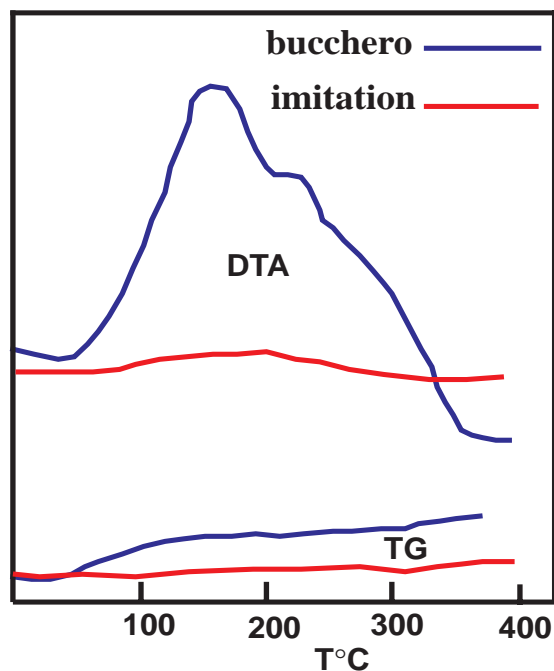


Figure 1: Analyse thermique selon Flamini & al., 1985

Propriétés des céramiques L.T.G.S.

Les propriétés mécaniques, physiques et physico-chimiques des céramiques LTGS sont décrites dans plusieurs brevets, publications et communications à des symposiums d'archéométrie (voir références). Une partie a été regroupée dans la publication *Geopolymer '88*.

Résistance mécanique et stabilité à l'eau, en fonction des quantités de réactif alcali. (cf. Geopolymer '88, pp.69-88)

Avec les argiles kaolinitiques, il est très facile d'obtenir des céramiques même à température très basse. La Fig.2 montre la résistance à la compression en MPa pour une céramique LTGS avec 2% d'alcali Na_2O , en fonction de la température de cuisson, et en comparaison avec la même argile kaolinitique, non traitée. A 250-450°C, la céramique LTGS est aussi résistante que la céramique traditionnelle cuite à 1000°C.

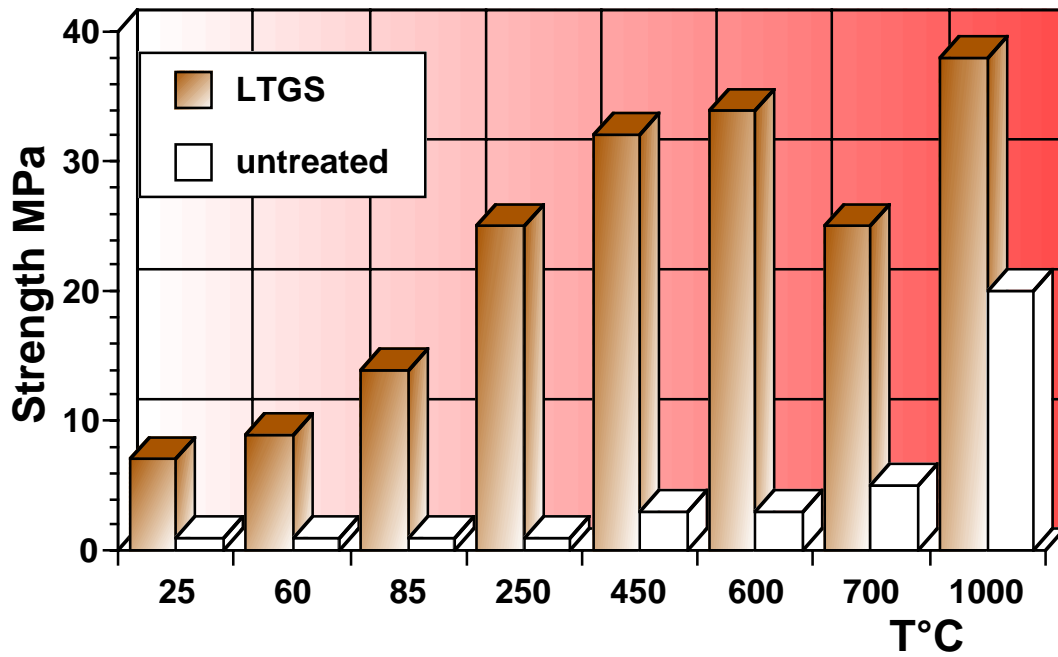


Figure 2: Résistance mécanique en fonction de la température de cuisson, LTGS à 2% de Na_2O

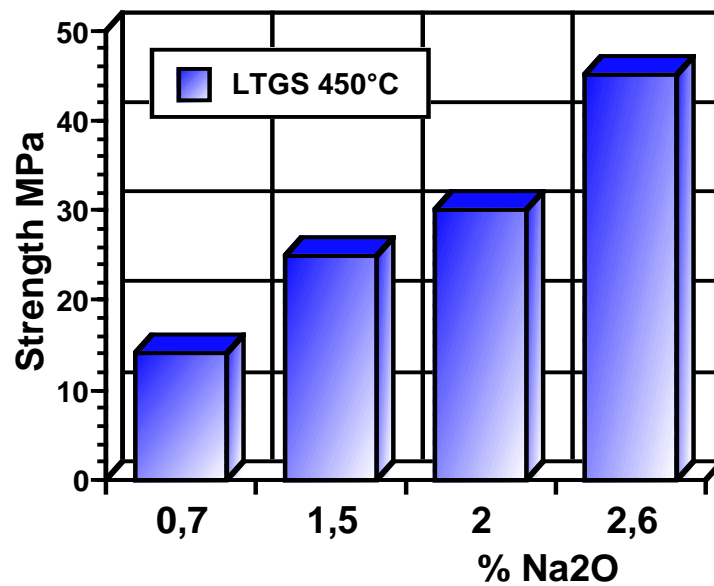


Figure 3: Résistance mécanique en fonction de la quantité de Na_2O , 450°C

La résistance est fonction de la quantité d'alcali ajoutée dans l'argile. La Fig.3 montre les résistances obtenues à 450°C pour des variations d'alcali de 0,7% à 2,6%. Même, avec 0,7% Na_2O , la résistance est de 14 MPa (140 kg/cm^2), c'est à dire c'elle d'une terre cuite de basse qualité.

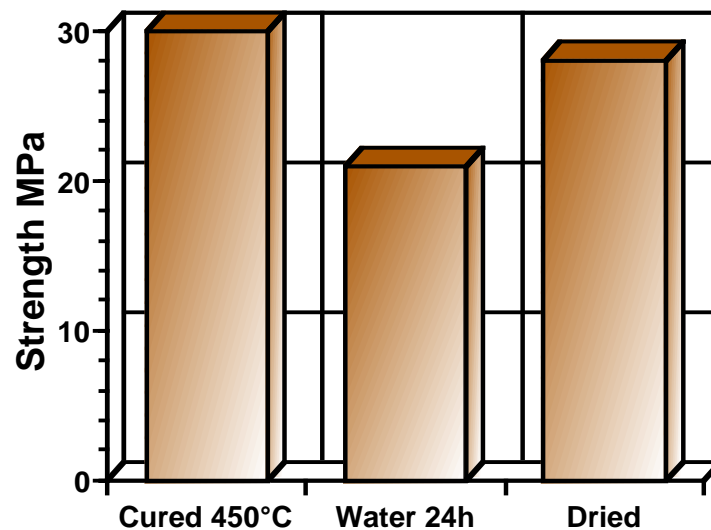


Figure 4: Résistance mécanique, stabilité à l'eau, LTGS 2% Na₂O, 450°C

Avec 2% de Na₂O, la résistance de 30 MPa (300 kg/cm²) est celle d'une bonne céramique. Elle est parfaitement stable à l'eau comme le montre la Fig.4 qui compare la résistance après cuisson à 450°C, puis immersion dans l'eau 24 heures, puis sèche.

Analyse thermique (cf. Davidovits & Courtois, 1981)

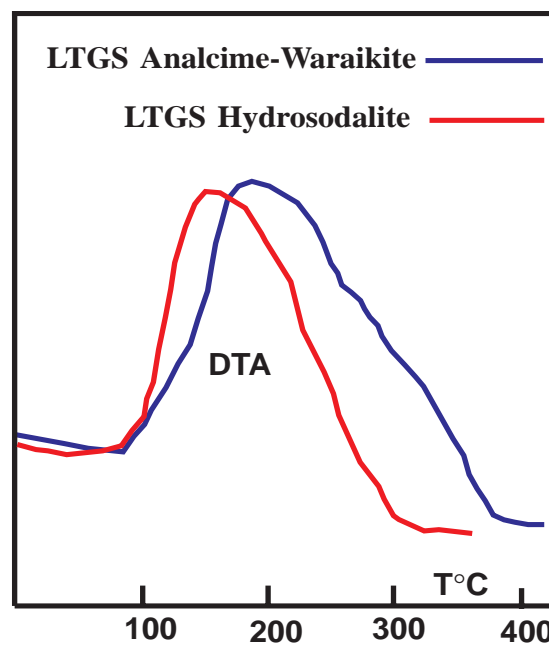


Figure 5: Analyse thermique DTA, céramique LTGS, selon Davidovits et Courtois, 1981

Selon la nature de la formulation alcaline, les céramiques LTGS contiennent de l'**eau zéolitique** générant une courbe DTA que l'on peut classer en au moins 2 groupes (Fig.5).

- hydrosodalite, DTA entre 100-300°C: alcali de type $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$.
- analcime-wairakite, entre 100-400°C: alcali de type $\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ et CaO .

4 Céramique à finition noire ou brune-noire en feu de bois, température inférieure à 500°C.

En 1981-1982, dans le laboratoire de la société CORDI, J. Davidovits et son équipe testaient de nombreuses argiles de Provence (du sud de la France). Dans le cadre d'un projet industriel financé par l'ANVAR, la société GARDIOL de Sisteron (C. Bouterin) et CORDI développaient un procédé de fabrication de briques LTGS (cf. *Geopolymer* '88, pp. 79-88). Une argile grise provenant du site de Banon donnait un résultat inattendu. Voilà ce que l'on peut lire dans le cahier de laboratoire de CORDI, en date du 03-03-1982 :

Rapport sur les grosses rondelles des mélanges argiles Noire et Bleue de Banon.

I)- Rapport sur la série 11012 (10 déc. 1981):

On s'est aperçu que les rondelles d'argile de Banon (de la série 13011) éclataient aux environs de 200°C et qu'elles avaient un aspect extérieur noir. L'éclatement proviendrait du fait que l'eau ne se soit pas échappée assez rapidement. Les essais essaieront donc de déterminer la vitesse de perte en eau....

II) Rapport sur la série 11412 (14 déc. 1981):

Le deuxième problème est le suivant: on voudrait essayer de détruire l'aspect noir... [sans succès].

La coloration noire est obtenue dans un four électrique, en **milieu oxydant**. Elle est stable jusque 700°C. Elle serait due à l'oxydation de complexes organo-ferreux solubles (cf. Bouterin & Davidovits, 1982). L'expérimentation de 1981-82, en milieu oxydant, a été reproduite en 1996 avec, en plus, des échantillons réalisés aussi en **milieu réducteur** dans un simple feu de bois ouvert. La Fig. 6 montre l'ensemble des opérations et les couleurs obtenues.

L'application du LTGS sur l'argile de Banon avec 2% d' Na_2O , puis la cuisson à 450°C dans un four électrique, fourni les échantillons nr 1 de surface noire et tesson saumon. Cette céramique LTGS est soumise à deux traitements différents. Plongée dans de l'eau de chaux, la couleur de la surface devient brun-foncé, le tesson restant saumon (échantillon nr 2). Ce type de céramique correspond à *l'impesto marrone*. Une autre céramique LTGS est placée dans un feu de bois ouvert (feu de jardin), dans la partie réductrice; la surface absorbe du carbone, reste noire, mais le tesson devient noir à gris foncé. Cela correspond au *bucchero nero*.

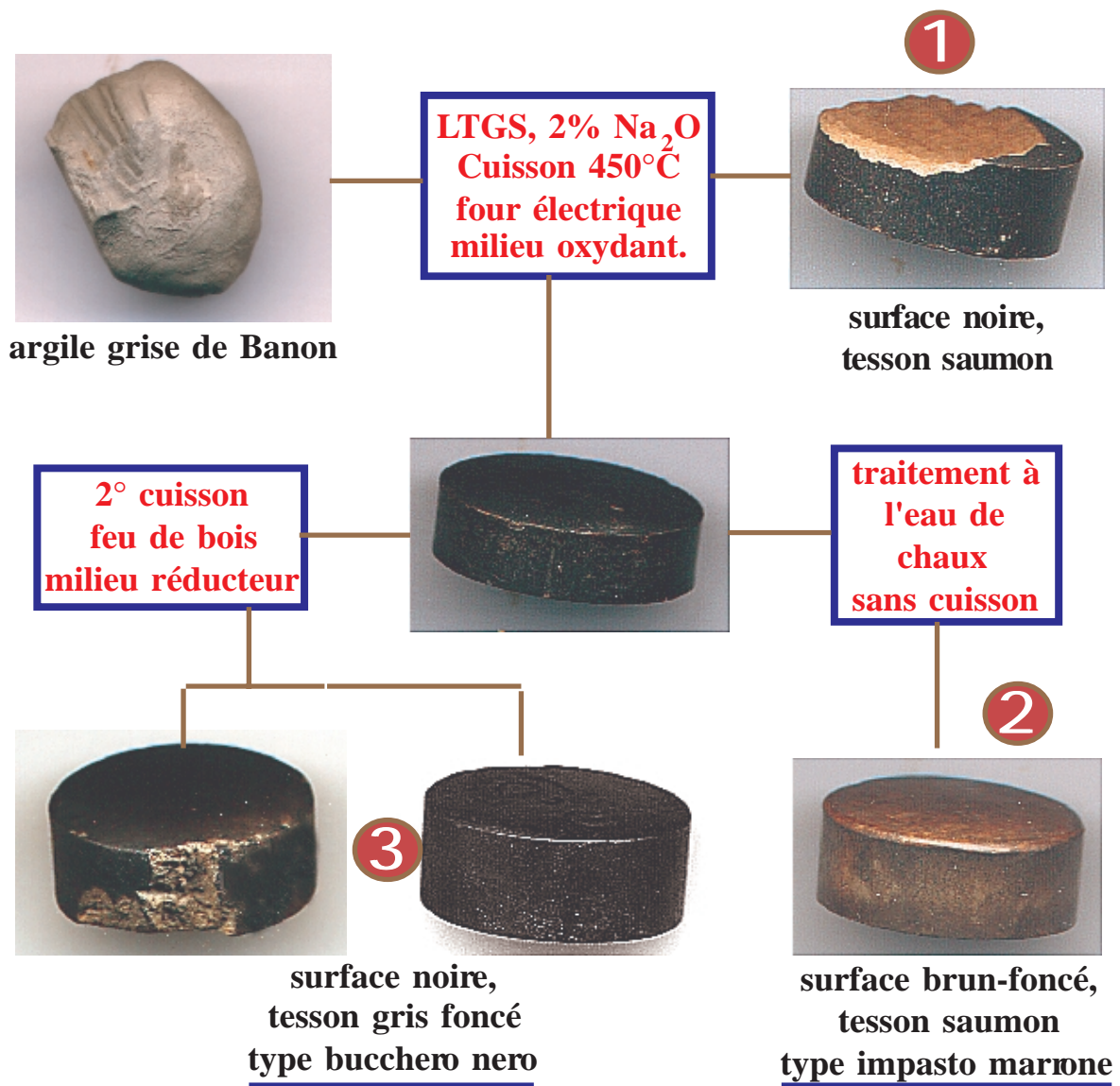


Figure 6: schéma des essais de fabrication de céramiques de type *impasto marrone* (nr 2) et *bucchero nero* (nr 3) à partir de céramique LTGS (nr 1).

5 Conclusion

Outre la facilité de fabrication des vases proprement dits objet de ce programme, la technologie LTGS permettrait également d'expliquer certaines prouesses techniques réalisées par la civilisation Étrusque en matière d'objets en céramique. En effet, elle permet de maîtriser totalement les retraits de cuissons. De plus, elle permet de réaliser des objets en grande dimension et en faible épaisseur. On aurait pu ainsi facilement réaliser les grosses pièces céramiques, statuaire, couvercle de sarcophage, haut-reliefs. On retrouve dans plusieurs civilisations contemporaine ou antérieure à celle des Étrusques plusieurs exemples d'objets en céramiques qui, manifestement, sont

relativement difficile à fabriquer en utilisant les techniques céramiques traditionnelles. Or, la géologie du bassin Méditerranéen et du Moyen-Orient montre que les argiles contiennent souvent des quantités non négligeables de sels alcalins solubles. Elles sont donc tout naturellement aptes à bénéficier de la technologie LTGS.

Références Bibliographiques

- Bouterin C. et Davidovits J., 1982, Utilisation des terres latéritiques dans les techniques de géopolymérisation, *Actualité de la Construction de Terre en France*. Plan Construction. Ministère du Logement. Paris; 1982.
- Bouterin C. et Davidovits J., 1982, Low temperature geopolymeric setting of ceramics: fabrication of black-surface ceramics, *Proc. 22nd Symposium on Archaeometry*, University of Bradford, UK, pp. 213-18, 1982.
- Burkhardt K., 1994, Petrographische und Geochemische Untersuchungen an Etruschiescher Bucchero Keramik, *Proc. 1st European workshop on archaeological ceramics*, Roma, Università "La Sapienza", F.Burrigato, O. Grubessi & L. Lazzarini, Editors, pp. 133-142, 1994.
- Davidovits J., 1980, Détermination de la provenance des céramiques par analyse des géopolymères contenus dans les pâtes céramiques cuites à basse température, *XX Symposium International d'Archéométrie*, Paris, *Revue d'Archéométrie*. Bulletin de Liaison du Groupe des Méthodes Physiques et Chimiques de l'Archéologie; FRA; 1981; pp. 53-56,
- Davidovits J. et Courtois L., 1981, Differential thermal analysis (DTA) detection of intra-ceramic geopolymeric setting in archaeological ceramics and mortars, *21st Archaeometry Symposium*; Brookhaven Nat. Lab., N.Y.; 1981; Abstracts.
- Davidovits J., 1982, Structural components using ferruginous, lateritic and ferrallitic soils, Patent FR2490626 A1, 820328
- Davidovits J. et Bouterin C., 1983, Structural articles from soils and lateritic clays, Patent FR2528822, A1, 831223
- Davidovits M. et Davidovits J., 1983, Decorated, glazed ceramics by single-stage firing, with geopolymer silico-aluminates, Patent W08303093, A1 830915
- Davidovits J. et James C., 1984, Low Temperature Geopolymeric Setting of Ceramics (LTGS) VI- dolomite presence is proof of LTGS in Cyprus amphorae, *Symposium on Archaeometry 1984*, Smithsonian Institution, Washington DC; 1984; Abstracts; pp. 28-29
- Flamini A. et De Lorenzo Flamini P., 1985, Discrimination between etruscan pottery and recent imitations by means of thermal analysis, *Archaeometry* 27, 2, pp. 218-224, 1985.
- Geopolymer '88, *Proc. 1st European Conference on Soft Mineralurgy*, Compiègne, France, 1988, J. Davidovits & J. Orlinski Editors, Université de Technologie, Compiègne, Geopolymer Institute, St-Quentin, France.
- Naso, A., 1994, Ricerche Petrografiche e Geochimiche sul Bucchero: Risultati Preliminari e Prospettive Archeologiche, *Proc. 1st European workshop on archaeological ceramics*, Roma, Università "La Sapienza", F.Burrigato, O. Grubessi & L. Lazzarini, Editors, pp. 291-301, 1994.

THE MAKING OF ETRUSCAN CERAMIC (BUCCHERO NERO) IN VII-VIII CENTURY B.C.

1 The Etruscan ceramic (9th - 6th century B.C.)

The primal Etruscan Villanovian civilization appears in Italy at the first millennium B.C. The site of Villanovia is located near Bologna in Emilie-Romania. This civilization covers the plain of the Pô, the center and the South of Italy. It is a primitive civilization that, contrary to the Etruscan which will succeed it, does not know the writing. The Villanovian Culture is perhaps the most ancient expression of the Etruscan civilization. It is located in the same regions where Etruscan writings are found.

What we know about it comes from necropolis: graves are shallow wells covered with stone. They contain funerary urns and funeral furniture: objects of the domestic life (gourds, situles, cups), fineries (fibules and patches of belts) or weapons. These objects are made of bronze, or burnt clay or possibly of iron for the weapons. The funeral ceramic urn distinguishes itself from the bronze hut-urn. The first is a biconical urn with a single handle and filled by a knocked down bowl (feminine attribute) or by a bronze spiked helmet (male attribute). According to Mr Pallotino, "the most ancient terra-cotta vases of the 9th-7th century are made of coarse and not purified earth that one calls **impasto**, which often bears a fine smooth surface. There are various colors (black, brown, red, yellow) and shapes, sometimes imitating metal models, with relief decorations, engraved, and sometimes painted..."

(see pictures page 299) Bucchero, Impasto

During the 8th century, the control by the Assyrian empire over Anatolia which was the main source of ores, prevents Phenicians and the Greeks to have access to these materials. They looked for new deposits. Attracted by the wealth of the Westerner Mediterranean Sea, the first Greek colonists settled down in Southern Italy, on the island of Ischia, in the bay of Naples, in Sicily. From 750 B.C. on, they founded counters where finished productions from Eastern Countries were exchanged with ores from Etruria and Elba. Traders and artisans settled down in these new Greek colonies. With its Oriental economical and technical culture, the Etruscan civilization appeared in the 7th century in place of where former Villanovians lived. One notices the rise of a social class enriched by the business with the Orient and that luxuriously decorate its graves. The Etruscans imported vases from Corinth, Ionie, Rhodes, Attica and supplied models to the artisans. Greek artisans settle down in Etruria such as Athanian Arsitophonos, who is the most ancient example of a Greek artist settled in Cerveteri towards 650 B.C. (Museum of the Villa Giulia, Rome).

From the 7th century on and under Greek influence, burnt clay vases with a decoration painted in geometrical and figurative motives develop: mass import and imitation of cycladian vases, primal Corinthian, Ionian, Rhodian, Cedemonian, Calcedonian, Attican. One type of native ceramic probably diverted from the *impasto marrone* is the *bucchero*, that dominates in Etruria in the half of the 7th to the beginning of the 5th

century, in various shapes: it is characterized by a gleaming black or gray ceramic on the surface. Then appear especially the vases bearing black figures and then those with red figures.

2. Presentation of the problem

For the Etruscan ceramic of type *impasto marrone* and *bucchero nero* (9th-6th century B.C.), the intense black or black brown color does not result from the use of an engobe or a glaze or a varnish. It would be the product of firing in a strong reducing environment, with a very great excess of carbon.

This suggest a very simple technology which, however, could not be reproduced until now. **Why?** On one hand, the proposed firing technologies are extremely complicated, and do not produce the expected effect. On the other hand, the so obtained physical and physico-chemical characteristics of the ceramic are very different from those of the Etruscan ceramic.

The study on *bucchero* shards indicates that:

- a. The firing temperature was very low, in the order of 550-600°C (cf. Flamini and al., 1985). If it is very easy to make a reducing fire at 500°C, on the opposite the ceramic obtained at this very low temperature is not water resistant. If *buccheri* had been only fired at 550-600°C, they would have been destroyed during the 2500-3000 year long archaeological burying. In other words, *buccheri* ceramic are as resistant as the ceramic fired above 900°C.
- b. Since, according to the classical ceramic technology, firing occurred at 900°C, it was necessary to imagine a very complicated process with firing in reducing atmosphere at 900°C (cf. Burkhardt, 1994), which is very difficult to practice with the supposed technology of the Etruscan artisans of the 8-7th century B.C. As expected, the physical and physico-chemical characteristics of the so obtained ceramic are very different from those of the Etruscan ceramic. One explains, however, that some physico-chemical alterations could have altered the ceramic during the archaeological burying.

There is flagrant contradiction between points a) and b). The ideal manufacturing process would be to fabricate a ceramic in a reducing environment at 500°C (point a), and to get the characteristics as if it had been fired at 900°C (point b). Is such a process feasible?

There exists a manufacturing process for ceramic materials, at low temperature < 550°C. It was developed by J. Davidovits and his team between 1972 and 1983. This technology was especially intended for the manufacture of bricks and other building materials based on clay and earth. It was developed and tested industrially in pilot plant, with numerous European and African clays. This technology, called L.T.G.S. (Low Temperature Geopolymeric Setting of ceramics) involves the addition to the ceramic paste of a relatively low quantity of alkali Na₂O , K₂O (between 0,5 % and 3 % by weight of the clay). The alkali is obtained by reacting quicklime or slaked lime with several salts, such as sodium carbonate (the salt natron) or potassium carbonate (the salt alkali resulting from plants ashes). These salts are also, sometimes, naturally present in clays, which greatly simplifies the process.

J. Davidovits and al. had, in the past, repeatedly, drawn the attention of archaeometrists on this technique (cf. Davidovits, 1980-1984), without result. LTGS technology can be used to make ceramic of the *bucchero* and *impasto marrone* types. Alkali salts were known and used by the Etruscan. They are fluxes that lower the fusion of earthy ores, during metallurgical operations. Yet, the archaeological remains show that numerous ores were extracted and treated by the Etruscan (cf. the map page 301).

3 State of knowledge

Analyses of Etruscan ceramics.

Petrographical Analyses on shards

The petrographical analysis performed by Burkhardt, in 1994, (cf Naso, 1994) shows that the clays for the *bucchero nero* and for the *impasto marrone* are of the same volcanic origin, with low CaO (< 3,5 %), and relatively high K₂O (4 %). It was however very difficult to localize the deposits of these clays. The Ca is especially present as calcium carbonate, which implies a firing at a temperature lower than that of the decomposition of calcium carbonate in CaO, i.e. lower than 750°C, under normal oxidizing condition. The local Italian sedimentary clays, very rich in calcium carbonate are used at a more reduced scale.

Analysis of the outside black layer

Except in the case of ceramic made of marine sedimentary clays which are of a gray color, it is generally admitted that the outside black layer does not result from an engobe. It should be the result of Carbon deposit on the surface of the ceramic, during the firing in reducing atmosphere.

Thermal analysis of the shard (cf. Flamini and al. 1985)

Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric Analysis (TG) show that the *bucchero* ceramic contains a great quantity of adsorbed water that is also called "chemically bound water" or **zeolitic water**, by opposition to the water which is only absorbed in the pores of the ceramic. This zeolitic water evaporates only at temperatures higher than 100°C. Furthermore, if the shard is heated above 300°C and cooled down in ambient atmosphere, it re-absorbs water from the atmosphere. On the opposite, all modern imitations, fired at temperatures between 550°C and 900°C do not present this phenomenon. Fig.1 displays the DTA curve for a *bucchero* (a very ample curve) in comparison with the DTA curve of a traditional ceramic (monotonously flat curve).

(see page 303) Figure 1: Thermal Analysis according to Flamini and al., 1985

Properties of L.T.G.S. ceramic

The mechanical, physical and physico-chemical properties of LTGS ceramic are described in several patents, publications and communications made at archaeometry symposia (see references). Some of them are to be found in the publication *Geopolymer '88*.

Mechanical strength and water stability, in relation with the quantities of alkali reagent. (Cf. *Geopolymer '88*, pp.69-88)

With kaolinitic clays, it is very easy to obtain a ceramic even at a very low temperature. Fig.2 displays the compression strength in MPa for a LTGS ceramic with 2 % alkali Na_2O , in function of the firing temperature, and in comparison with the same not treated kaolinitic clay. At 250-450°C, the LTGS ceramic is as resistant as the traditional ceramic obtained at 1000°C.

(see page 304) Figure 2: compressive strength in function of firing temperature, LTGS with 2 % of Na_2O

(see page 304) Figure 3: compressive strength in function of Na_2O at 450°C

Strength is a function of the quantity of alkali added in the clay. Fig.3 shows compressive strengths obtained in 450°C for alkali content varying from 0,7 % to 2,6 %. Even, with 0,7 % Na_2O , the strength reaches 14 MPa, which corresponds to the strength obtained for medium terra-cotta.

(see page 305) Figure 4: compressive strength, water stability, LTGS 2 % Na_2O , 450°C

With 2 % of Na_2O , the strength reaches 30 MPa. and is equivalent to a good ceramic. It is perfectly stable in water as displayed by Fig.4 that compares the strength obtained at 450°C, then soaked in water for 24 hours and dried.

Thermal analysis (cf. Davidovits and Courteous, 1981)

(see page 305) Figure 5: thermal analyses DTA of LTGS ceramic, according to Davidovits and Courteous, 1981

According to the nature of the alkaline formulation, **zeolithic water** in LTGS ceramic generates a DTA curve that pertains to 2 types (Fig.5).

-Hydrosodalite type, DTA between 100-300°C: alkalis are Na_2O , K_2O .

-Analcime-wairakite type, between 100-400°C: alkalis are Na_2O , K_2O and CaO .

4. Ceramic with black or brown-black finish, made in a wood campfire, at temperature lower than 500°C.

In 1981-1982, at the laboratory of the company CORDI, J. Davidovits and his team were testing numerous clays from the Provence (South of France). Within the framework of an industrial project financed by ANVAR, Sisteron's company GARDIOL (C. Bouterin) and CORDI were developing a manufacturing process for LTGS bricks (cf. *Geopolymer '88*, pp. 79-88). A gray clay from the site Banon gave an unexpected result. Here is what one can read in CORDI's laboratory book, dated of 03-03-1982:

Report on the big rings made with mixtures of Banon's black and blue clays.

1) - Report on the series 11012 (December 10, 1981):

One noticed that the rings of Banon's clay (series 13011) burst at 200°C and that they had a black outside aspect. The explosion was caused by water that did

not escape quickly enough. Next trials will try to determine the water loss speed

....

II) Report on the series 11412 (December 14, 1981):

The second problem is the following one: one would like to try to destroy the black aspect [unsuccessfully].

The black color is obtained in an electric oven, in an **oxidizing environment**. It is stable up to 700°C. It would be due to the oxidation of soluble organo - ferrous complexes (cf. Bouterin and Davidovits, 1982). The 1981-82 experiment, in oxidizing environment, was reproduced in 1996 with samples subjected also to a **reducing environment** in a simple opened campfire. Fig. 6 shows the experimentation and the obtained colors.

Samples NR 1 were obtained with LTGS on Banon's clay with 2 % of Na₂O and firing at 450°C in an electric oven: black surface and salmon colored shard. This LTGS ceramic is subjected to two different treatments. First, when plunged into lime water, the color of the surface becomes brown, the shard remaining salmon (sample NR 2). This type of ceramic corresponds to *the impasto marrone*. Second, another ceramic LTGS is placed in an opened campfire (garden fire), in a reducing section: the surface absorbs some carbon, remains black, but the shard becomes black to dark gray. It corresponds to the *bucchero nero*.

(see page 307) Figure 6: attempts in the manufacture of ceramics of the *impasto marrone* (NR 2) and *bucchero nero* (NR 3) type with LTGS ceramic (NR 1).

5 Conclusion

Besides the ease of manufacture demonstrated by this study, the LTGS technology would also explain any technical tour de force accomplished on ceramic objects by the Etruscan civilization. LTGS allows to significantly reduce the firing shrinkage. Furthermore, it allows to fashion artifacts of great dimensions and relatively thin sides. It would allow the easy manufacture of statuary ceramic, lid of sarcophagus, high-relief. One finds in several civilizations contemporary or preceding that of the Etruscans several examples of ceramic objects which, evidently, are relatively difficult to fabricate with the traditional ceramic techniques. Yet, the geology around the Mediterranean Sea and in the Middle East indicates that clays often contain certain quantities of soluble alkaline salts. These clays are naturally suitable for LTGS technology.

Bibliographical references

- 1) Bouterin C. et Davidovits J., 1982, Utilisation des terres latéritiques dans les techniques de géopolymérisation, *Actualité de la Construction de Terre en France*. Plan Construction. Ministère du Logement. Paris; 1982.
- 2) Bouterin C. et Davidovits J., 1982, Low temperature geopolymeric setting of ceramics: fabrication of black-surface ceramics, *Proc. 22nd Symposium on Archaeometry*, University of Bradford, UK, pp. 213-18, 1982.
- 3) Burkhardt K., 1994, Petrographische und Geochemische Untersuchungen an Etruschiescher Bucchero Ceramic, *Proc. 1st European workshop on archaeological*

- ceramics*, Roma, Università "La Sapienza", F.Burrigato, O. Grubessi & L. Lazzarini, Editors, pp. 133-142, 1994.
- 4) Davidovits J., 1980, Détermination de la provenance des céramiques par analyse des géopolymères contenus dans les pâtes céramiques cuites à basse température, *XX Symposium International d'Archéométrie*, Paris, *Revue d'Archéométrie*. Bulletin de Liaison du Groupe des Méthodes Physiques et Chimiques de l'Archéologie; FRA; 1981; pp. 53-56,
 - 5) Davidovits J. et Courtois L., 1981, Differential thermal analysis (DTA) detection of intra-ceramic geopolymeric setting in archaeological ceramics and mortars, *21st Archaeometry Symposium*; Brookhaven Nat. Lab., N.Y.; 1981; Abstracts.
 - 6) Davidovits J., 1982, Structural components using ferruginous, lateritic and ferrallitic soils, Patent FR2490626 A1, 820328
 - 7) Davidovits J. et Boutterin C., 1983, Structural articles from soils and lateritic clays, Patent FR2528822, A1, 831223
 - 8) Davidovios M. et Davidovits J., 1983, Decorated, glazed ceramics by single-stage firing, with geopolymer silico-aluminates, Patent W08303093, A1 830915
 - 9) Davidovits J. et James C., 1984, Low Temperature Geopolymeric Setting of Ceramics (LTGS) VI- dolomite presence is proof of LTGS in Cyprus amphorae, *Symposium on Archaeometry 1984*, Smithsonian Institution, Washington DC; 1984; Abstracts; pp. 28-29
 - 10) Flamini A. et De Lorenzo Flamini P., 1985, Discrimination between etruscan pottery and recent imitations by means of thermal analysis, *Archaeometry* 27, 2, pp. 218-224, 1985.
 - 11) Geopolymer '88, *Proc. 1st European Conference on Soft Mineralurgy*, Compiègne, France, 1988, J. Davidovits & J. Orlinski Editors, Université de Technologie, Compiègne, Geopolymer Institute, St-Quentin, France.
 - 12) Naso, A., 1994, Ricerche Petrografiche e Geochimiche sul Bucchero: Risultati Preliminari e Prospettive Archeologiche, *Proc. 1st European workshop on archaeological ceramics*, Roma, Università "La Sapienza", F.Burrigato, O. Grubessi & L. Lazzarini, Editors, pp. 291-301, 1994.