

Résumé

La datation au radiocarbone des carbonates de chaux anthropiques a été développée pour la première fois dans les années 60 en supposant que la désintégration du ^{14}C devrait agir de la même manière que pour les organismes vivants après leur mort. Ces premiers résultats étaient très prometteurs et les auteurs soulignaient déjà que des observations microscopiques devraient être effectuées pour vérifier la présence éventuelle de foraminifères susceptibles de fausser le résultat de la datation, étant donné qu'ils sont constitués de carbonates très anciens. Les foraminifères et autres carbonates peuvent être présents dans les mortiers de chaux anthropiques en raison du processus de formation du mortier et de son éventuelle altération. Pour cette raison spécifique, même si certaines datations ont été couronnées de succès, d'autres tests ont échoué, et le processus reste compliqué et peu fiable. Des matériaux de référence tels que du charbon de bois daté au ^{14}C ou une structure de toit permettant une dendrochronologie et des informations contextuelles sont nécessaires pour confirmer les dates ^{14}C obtenues pour un échantillon de mortier.

L'objectif principal de PALc était de vérifier la fiabilité de la datation au radiocarbone des carbonates de chaux anthropogéniques en développant une méthode de présélection. Pour atteindre cet objectif, une caractérisation minutieuse des échantillons a été liée à la manière dont les résultats du radiocarbone correspondaient aux dates historiques présumées ou à la date ^{14}C obtenue sur les matériaux organiques présents à l'intérieur du mortier. Les méthodes analytiques utilisées étaient complémentaires pour obtenir un large éventail de paramètres caractéristiques de chaque échantillon. Un protocole de caractérisation a été mis en place pour déterminer si un échantillon se prêtait ou non à la datation en utilisant l'hydrolyse acide progressive. Ce protocole de présélection a été mis en œuvre pour être le plus concis et le plus rapide en sélectionnant les outils les plus appropriés et les paramètres déterminants pour une datation réussie des échantillons. En définitive, ce protocole permettra d'économiser du temps et de l'argent. L'approche méthodologique de PALc consiste en un processus méticuleux allant de l'échantillonnage à la description précise des échantillons à l'aide de multiples techniques analytiques jusqu'à la datation au radiocarbone. Elle commence par une description macroscopique des échantillons de mortier, suivie de mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de pétrographie sur lame mince, d'observations par cathodoluminescence, et d'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG/DSC). Si nécessaire, d'autres techniques telles que la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) et des mesures de diffraction par rayons X (DRX) sur poudre ont également été mises en œuvre. Ces techniques ont été appliquées à 48 échantillons de mortier de chaux provenant de 21 sites en Belgique et à l'étranger. Une grande variété d'échantillons a été traitée afin d'obtenir une gamme de paramètres adaptés à la présélection d'une grande variété d'échantillons dans le protocole final. Ils étaient composés de divers types de liants à base de chaux (durcissant à l'air et hydraulique), d'agrégats et d'additifs/adjuvants et présentaient une diversité de propriétés physiques avec différents états de conservation. Leurs provenances et leurs âges étaient également divers.

Lors de l'étude de la littérature, nous avons observé que la terminologie utilisée variait en fonction du domaine d'étude dominant d'un article ou d'un livre donné. Cette variation entraîne une ambiguïté ou une confusion dans la définition de certains mots ou concepts, en

particulier lorsqu'ils sont appliqués à la datation par le radiocarbone des mortiers anciens. Pour y remédier, nous avons cherché à fournir une vue d'ensemble des composants possibles d'un mortier de chaux et de leur impact potentiel sur la datation par le radiocarbone lors de l'utilisation de l'hydrolyse acide par étapes. Nous avons créé un diagramme pour résumer les différents composants des mortiers de chaux et les phénomènes possibles qui pourraient influencer la teneur en radiocarbone lors de la réaction acide progressive utilisée pour extraire le CO₂. Les six catégories principales que nous avons définies sont les suivantes : i) agrégat ; ii) liant ; iii) inclusions de chaux ; iv) matière organique ; v) carbonates d'altération ; et vi) retard de durcissement. Les agrégats inorganiques ont été classés en deux catégories : les agrégats inertes (principalement les agrégats siliceux et les agrégats calcaires), qui ne participent pas à la réaction chimique pendant le processus de durcissement du mortier, et les agrégats réactifs (agrégats contenant des substances capables de réagir chimiquement avec le liant de chaux éteinte et l'eau pour former des hydrates de silicate de calcium). La catégorie des liants a été divisée en liants hydrauliques (naturels) et en liants non hydrauliques / durcissant à l'air. Les nodules de chaux sensu lato comprennent les nodules de chaux sensu stricto (inclusions de liant carbonaté complètement cuites), les inclusions de liant carbonaté sous-cuites et les inclusions de liant sur-cuites. Les ajouts organiques ont été classés en additifs (principalement des liquides) et en adjuvants/agrégats organiques. Les processus d'altération comprennent des phénomènes tels que la variation des conditions, les carbonates secondaires, la dissolution/précipitation, la pénétration des eaux de pluie, les eaux souterraines, les micro-organismes, *etc.* La recristallisation s'applique à des polymorphes métastables de carbonates qui étaient déjà présents dans la structure du mortier et qui recristallisent spontanément sous une forme plus stable avec taille uniforme plus importante. En ce sens, la recristallisation ne devrait pas avoir d'impact sur la teneur en ¹⁴C puisqu'aucune nouvelle source de carbone n'est incorporée dans la matrice. Enfin, le retard de durcissement dépend de la profondeur à laquelle le mortier a été échantillonné, de la présence de chaux non carbonatée (portlandite) ou de l'hydraulicité du mortier.

Trois méthodes de calcul ont été utilisées pour obtenir la détermination du radiocarbone à l'aide de l'extraction du CO₂ par hydrolyse acide progressive : une méthode d'extrapolation, une méthode d'extrapolation statistique et la combinaison des premières fractions de CO₂ (1 à 4 %). Nous avons considéré qu'une date était correcte lorsqu'au moins deux des méthodes fournissaient une détermination similaire du radiocarbone. Les techniques de présélection les plus efficaces étaient la pétrographie sur lame mince, la spectroscopie IRTF, la cathodoluminescence et l'analyse thermique par ATG/DSC. Les indicateurs clés sont les suivants :

- **Pétrographie** : minéralogie des agrégats, état des nodules de chaux et altération (dissolution ou carbonates secondaires) ;
- **IRTF** : présence d'aragonite et d'autres minéraux/sels (argiles, nitrates, gypse) et rapport relatif entre les silicates et les carbonates ;
- **Cathodoluminescence** : présence de pierre calcaire, en particulier dans la fraction poudreuse utilisée pour extraire le CO₂ en vue de la datation au radiocarbone ;
- **Analyse thermique** : pourcentage de carbonates et indice d'hydraulicité apparent.

L'échantillon doit être rejeté pour une datation radiocarbone par hydrolyse acide progressive si, à un moment quelconque du processus de caractérisation, on soupçonne qu'il ne donnera pas une date fiable.

Environ 33% des échantillons ont fourni des dates radiocarbone fiables, souvent ceux qui présentaient des agrégats siliceux purs, une teneur en carbone plus élevée, qui contenaient de l'aragonite, possédaient des propriétés non hydrauliques, et qui ne contenaient pas de fragments de calcaire et qui montraient une altération minimale. Au total, 52% des échantillons ne se prêtaient pas à une datation radiocarbone fiable, souvent en raison d'un mauvais état de conservation (lessivés), d'une composition défavorable (agrégats calcaires, mortiers hydrauliques) ou d'un retard de durcissement. Certains échantillons (8%) ont produit des datations fiables malgré des conditions défavorables, peut-être grâce à des phénomènes de compensation. D'autres échantillons (6 %) avaient un état de conservation et une composition qui suggéraient qu'ils devaient être fiables pour la datation au radiocarbone, mais leurs dates se situaient en dehors de la fourchette historique attendue et pourraient donc remettre en question les hypothèses historiques.

Mots-clés:

mortiers de chaux anthropiques ; datation au radiocarbone ; hydrolyse acide progressive ; pétrographie sur lame mince ; cathodoluminescence ; IRTF ; ATG/DSC.