

Les mortiers hydrauliques : synthèse bibliographique et premiers résultats sur des mortiers de Gaule romaine

Arnaud Coutelas, Gaston Godard, Philippe Blanc, Alain Person

Citer ce document / Cite this document :

Coutelas Arnaud, Godard Gaston, Blanc Philippe, Person Alain. Les mortiers hydrauliques : synthèse bibliographique et premiers résultats sur des mortiers de Gaule romaine. In: Revue d'Archéométrie, n°28, 2004. pp. 127-139;

doi : 10.3406/arsci.2004.1068

http://www.persee.fr/doc/arsci_0399-1237_2004_num_28_1_1068

Document généré le 17/03/2016

Abstract

This article is a bearing «state of the art» on the mortars containing hydraulic lime and the air lime-based mortars with reactive aggregates : natural and artificial pozzolanas.

The analyses of these last years on the Gallo-Roman lime mortars show a systematic use of air lime, which supposes a selection of the purest limestone in the geological environment. The field of the Gallo-Roman hydraulic mortars consist mainly in lime mortars with brick dust, natural pozzolanas being not very abundant in Gaule. In the terra cotta, the heat treatment of clays involves the formation of reactive glass, as well as that of pozzolanas. It is considered that only the mortars with fine brick dust make possible to obtain mortars rich in pozzolanic compounds. But the mechanical resistance of many concretes with large fragments of brick and tile proves, following the example junctions between sandy mortars and bricks of a masonry, that the contact reactions between lime and the terra cotta reinforce considerably the mechanical properties of the material. The multispectral image processing allows the study of these edge phenomena.

Résumé

Cet article est un « état de l'art » portant sur les mortiers à base de chaux hydraulique et les mortiers de chaux aérienne mêlés de granulats réactifs : les pouzzolanes naturelles et artificielles.

Les analyses de ces dernières années sur les mortiers de chaux gallo-romains montrent un emploi systématique de chaux aériennes, ce qui suppose une sélection dans l'environnement géologique des pierres calcaires les plus pures. Le domaine des mortiers hydrauliques gallo- romains renvoie principalement aux mortiers de chaux et de tuileau, les pouzzolanes naturelles étant peu abondantes en Gaule. Dans les terres cuites, la cuisson des argiles entraîne la formation d'un verre réactif, au même titre que celui des pouzzolanes. On considère que seuls les mortiers à tuileau fin permettent d'obtenir des mortiers riches en composés pouzzolaniques. Mais la résistance mécanique de nombreux bétons à gros fragments de tuileau prouve, à l'instar des jonctions entre des mortiers sableux et les briques d'une maçonnerie, que les réactions de contacts entre la chaux et les terres cuites renforcent considérablement les propriétés mécaniques du matériau. Le traitement des images multispectrales permet l'étude de ces phénomènes de bordure.

Les mortiers hydrauliques : synthèse bibliographique et premiers résultats sur des mortiers de Gaule romaine

Arnaud COUTELAS*, Gaston GODARD**, Philippe BLANC* et Alain PERSON*

Résumé : Cet article est un « état de l'art » portant sur les mortiers à base de chaux hydraulique et les mortiers de chaux aérienne mêlés de granulats réactifs : les pouzzolanes naturelles et artificielles.

Les analyses de ces dernières années sur les mortiers de chaux gallo-romains montrent un emploi systématique de chaux aériennes, ce qui suppose une sélection dans l'environnement géologique des pierres calcaires les plus pures. Le domaine des mortiers hydrauliques gallo-romains renvoie principalement aux mortiers de chaux et de tuileau, les pouzzolanes naturelles étant peu abondantes en Gaule. Dans les terres cuites, la cuisson des argiles entraîne la formation d'un verre réactif, au même titre que celui des pouzzolanes. On considère que seuls les mortiers à tuileau fin permettent d'obtenir des mortiers riches en composés pouzzolaniques. Mais la résistance mécanique de nombreux bétons à gros fragments de tuileau prouve, à l'instar des jonctions entre des mortiers sableux et les briques d'une maçonnerie, que les réactions de contacts entre la chaux et les terres cuites renforcent considérablement les propriétés mécaniques du matériau. Le traitement des images multispectrales permet l'étude de ces phénomènes de bordure.

Abstract : This article is a bearing «state of the art» on the mortars containing hydraulic lime and the air lime-based mortars with reactive aggregates: natural and artificial pozzolanas.

The analyses of these last years on the Gallo-Roman lime mortars show a systematic use of air lime, which supposes a selection of the purest limestone in the geological environment. The field of the Gallo-Roman hydraulic mortars consist mainly in lime mortars with brick dust, natural pozzolanas being not very abundant in Gaul. In the terra cotta, the heat treatment of clays involves the formation of reactive glass, as well as that of pozzolanas. It is considered that only the mortars with fine brick dust make possible to obtain mortars rich in pozzolanic compounds. But the mechanical resistance of many concretes with large fragments of brick and tile proves, following the example junctions between sandy mortars and bricks of a masonry, that the contact reactions between lime and the terra cotta reinforce considerably the mechanical properties of the material. The multispectral image processing allows the study of these edge phenomena.

Mots-clés : Chaux hydraulique, mortier hydraulique, pouzzolanes, Gaule romaine, images multispectrales.

Key-words : Hydraulic lime, hydraulic mortar, pozzolan, Gallo-Roman, multispectral images.

Cet article fait suite à une recherche archéologique menée depuis quatre ans sur les mortiers de chaux gallo-romains (Coutelas, 2003), durant laquelle nous avons souvent été confrontés, à la fois lors de nos recherches bibliographiques mais aussi lors des analyses, aux « mortiers hydrauliques » au sens large, ces mortiers réputés de meilleure résistance mécanique et de meilleure étanchéité, susceptibles notamment de durcir sous l'eau.

Si de nombreuses recherches ont porté ces dernières années sur les matériaux à base de chaux, il nous a semblé très vite évident qu'elles n'étaient que peu accessibles pour la communauté archéologique, la plupart des travaux portant en effet sur la réalisation de nouveaux matériaux ou sur la caractérisation des matériaux archéologiques en vue d'une restauration

des monuments. De fait, les publications mettent généralement en avant les nouvelles méthodologies analytiques ; il est alors difficile d'obtenir une vue synthétique du domaine complexe que constituent les mortiers hydrauliques.

Nous présenterons donc un « état de l'art », que nous espérons le plus complet possible (sans toutefois prétendre à l'exhaustivité), à partir des études récentes que nous avons pu consulter, concernant d'une part les mortiers à base de chaux hydraulique et, d'autre part, les mortiers de chaux aérienne mêlés de granulats réactifs : les pouzzolanes naturelles ou artificielles. Ce dernier domaine sera agrémenté de nos résultats sur différents matériaux antiques provenant de sites archéologiques gallo-romains.

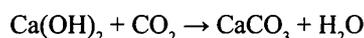
*LGBS, UPMC, CP 116, 4 place Jussieu, 75252 PARIS cedex 05. (Tél. 06.09.69.51.80) coutelas@ccr.jussieu.fr et alperson@ccr.jussieu.fr

**Laboratoire de Géosciences Marines, CNRS UMR 7097 - IGP (Case 89), 4 place Jussieu 75252 PARIS cedex 05. gg@ccr.jussieu.fr

1. Le cycle de la chaux et le domaine des chaux hydrauliques

1.1. Les chaux aériennes

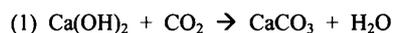
Dans la préparation du mortier, l'ensemble des transformations que vont subir la pierre à chaux et la chaux constitue un cycle. D'un carbonate de calcium, on obtient à la fin, de nouveau, un carbonate de calcium ; mais cela seulement lorsque la chaux s'obtient par calcination de calcaire pur. Si la roche contient moins de 1 % d'argile, la chaux tirée de ce calcaire est une chaux grasse. Si la teneur en argile est comprise entre 2 et 8 % on obtient une chaux maigre qui donnera un mélange moins facile à mettre en œuvre car moins onctueux. Ces deux types de chaux sont des chaux aériennes, c'est-à-dire qu'en présence du CO₂ d'origine atmosphérique elles subiront une réaction de carbonatation :



Il y a cristallisation de calcite (carbonate de calcium CaCO₃) à partir de la chaux éteinte (Ca(OH)₂), qui entraîne le durcissement de la masse ; c'est le phénomène de prise. On dissocie généralement, dans la littérature, la prise, du durcissement. La première est souvent considérée comme la cause et le second comme le résultat. Ce n'est qu'en partie vrai, le durcissement pouvant s'initier lors de l'évaporation de l'eau, et augmenter sur une très longue période par interaction matrice/granulat. La carbonatation se produit en milieu humide (Canonge *et al.*, 1998). Elle nécessite de l'eau au départ car le gaz carbonique (CO₂) ne réagit pas à sec sur la portlandite (Ca(OH)₂), mais il est prouvé que l'humidité de l'air suffit pour cela, d'autant que la réaction libère elle-même de l'eau (Deloye 1996) ; la vapeur d'eau forme avec le gaz carbonique (CO₂) l'acide carbonique (HCO₃⁻), puis la chaux fixe le CO₂ contenu dans cet acide pour former le carbonate de calcium. Cette carbonatation s'effectue dès la mise en œuvre du mortier. La réaction est très lente : 60 à 70 % de la chaux sont transformés en carbonate après deux à trois semaines, mais il faut souvent attendre près d'un an avant que la totalité de la maçonnerie soit carbonatée. Puisque le CO₂ atmosphérique doit pénétrer dans le mortier pour qu'il y ait possibilité d'échanges, ce phénomène est directement dépendant de la porosité du mortier. Cependant, la lenteur du phénomène de prise, caractéristique des chaux aériennes, n'était pas considérée comme un handicap par les bâtisseurs romains ; elle était même appréciée, puisqu'elle permettait par la plasticité des mortiers un tassement lent et progressif de la construction au fur et à mesure de son élévation, ainsi qu'une excellente répartition des pressions (Adam, 1995, p. 76).

La carbonatation des mortiers de chaux est un phénomène extrêmement complexe. Elle est influencée, semble-t-il, par la diffusion du dioxyde de carbone (CO₂)

atmosphérique dans la porosité du mortier, par la réactivité de la chaux et par le climat (humidité, vent, température ; van Balen & van Gemert, 1994). Peu d'études ont porté sur cette question, l'essentiel des travaux de ces dernières années ayant tenté de comprendre les processus de carbonatation intervenant dans les ciments actuels. Dans ces matériaux, la carbonatation correspond à une cristallisation de carbonate de calcium et de composés silico-calciques (« silicocarbonates ») intervenant par réaction entre le CO₂ atmosphérique et (1) la portlandite (Ca(OH)₂) et (2) le CaO des silicates de calcium hydratés (C-S-H, *cf. infra*) de la matrice (Papadakis *et al.*, 1992) :



Des modèles mathématiques de l'évolution de la carbonatation avec le temps ont été établis en fonction de la profondeur (Papadakis *et al.*, 1992), à partir de la diffusivité effective du CO₂ (qui dépend du volume, de la structure et du degré de saturation des pores), prenant en compte la réaction du matériau (changements de porosité). Il a été montré par ailleurs que les processus de carbonatation et de décarbonatation des ciments pouvaient être suivis grâce aux variations isotopiques en ¹³C et ¹⁸O (isotopes stables) du CO₃⁼ (Rafai *et al.*, 1992 ; Letolle *et al.*, 1992) : les carbonates secondaires, issus de la dissolution des premières cristallisations de calcite et de silicocarbonates, ont des rapports isotopiques différents des carbonates primaires, en raison de leurs conditions de cristallisation différentes¹.

L'application de ces méthodes à l'étude des mortiers de chaux anciens a montré que le rapport isotopique du ¹³C des carbonates de calcium des mortiers dépend de plusieurs paramètres, tels que la température de la réaction, la composition isotopique du CO₂ atmosphérique et les caractéristiques de la diffusion de ses isotopes dans les pores. Les modèles actuels postulent donc que l'on peut suivre, à partir de l'étude des isotopes, le transport et la réaction du CO₂ dans la matrice. Ces deux processus sont considérés comme une fonction de la distance depuis la surface du mortier. Il semble toutefois que les mécanismes soient plus complexes (Zouridakis *et al.*, 2000).

1.2. Les chaux hydrauliques

Lorsque les calcaires contiennent 8 à 20 % d'argile (20 % étant la limite au-delà de laquelle la roche n'est plus considérée comme exploitable pour la fabrication de la chaux), leur calcination donne une chaux hydraulique (*stricto sensu*). Lors de la cuisson, le calcium se combine avec les éléments chimiques des argiles, tels que le fer, l'aluminium et surtout le silicium, pour former un mélange de silicates, aluminates et ferroaluminates de calcium. Par contact avec l'eau, ces corps vont former des hydrates insolubles (surtout des silicates de calcium

¹ A noter que l'étude des isotopes du carbone et de l'oxygène permet, dans une analyse chimique, de dissocier la calcite issue de la carbonatation de la chaux de celle correspondant à la charge du mortier (Rafai *et al.*, 1992 ; Letolle *et al.*, 1992).

hydratés, C-S-H) qui confèrent au liant un caractère hydraulique (prise hydraulique lors du gâchage), c'est-à-dire qu'il pourra rapidement faire prise avec l'eau, sans air et même sous l'eau, et qu'il aura une bonne résistance à l'eau. Si le mortier est en contact avec de l'air humide, la chaux et les hydrates vont se carbonater pour donner du carbonate de calcium et de la silice : c'est la partie aérienne de la prise (Canonge *et al.*, 1998). Cette réaction prend plusieurs mois.

En théorie, devraient se retrouver dans ces chaux hydrauliques les mêmes composés que dans les ciments Portland actuels. L'identification de ces composés n'est pas aisée du fait des variations de leur cristallinité et de la faible dimension des particules (Charola & Henriques, 2000). Les plus souvent cités sont² :

- Le silicate tricalcique (l'alite) de formule Ca_3SiO_5 ou encore $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, c'est-à-dire, dans la nomenclature des cimentiers, C_3S .
- Le silicate bicalcique de formule $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ou encore $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, soit $\beta\text{-C}_2\text{S}$.
- L'aluminate tricalcique $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou encore $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, soit C_3A .
- L'aluminoferrite tétracalcique $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ou encore $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, soit C_4AF .
- On trouve aussi cités dans la littérature d'autres composés, tels que C_2F et $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$.

Certains auteurs ont fait remarquer que l'alite (C_3S) ne se forme pas dans les chaux hydrauliques anciennes (Banfill & Forster, 2000), à cause de températures de calcination trop faibles : les chaux étaient obtenues par calcination de calcaires à température comprise entre 800 et 1000°C environ, alors que les ciments Portland s'obtiennent après cuisson des mélanges à une température de 1450°C environ.

Dans les mortiers préparés avec ces chaux hydrauliques anciennes pouvaient se former certains C-S-H, associés au carbonate de calcium. Il s'agit de gels de silicate (ou aluminosilicate) de calcium hydraté, au ratio CaO/SiO_2 variable, dépendant notamment de la composition d'origine de la chaux et de l'état d'altération du mortier (décalcification des C-S-H ; Rougeau, 1994). Au contraire des ciments, où les C-S-H se forment rapidement à partir des C_3S , ces composés hydratés se forment dans les mortiers hydrauliques à partir des C_2S (Rayment & Pettifer, 1987), puis secondairement des C_4AF et de la Gehlenite (C_2AS), ce qui explique la relative lenteur

de la prise en comparaison des *ordinary portland cement* (O.P.C.), quelques semaines ou mois au lieu de moins d'un jour (Moropoulou *et al.*, 2004).

Afin de déterminer rapidement la qualité hydraulique d'un mortier, on a été amené à introduire l'indice d'hydraulicité (Papadakis & Venuat, 1974), qui croît avec le caractère hydraulique d'un mortier :

$$\text{Indice d'hydraulicité} : i = \frac{\text{SiO}_2 \text{ soluble} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$

Des essais en laboratoire sur des chaux industrielles (éprouvettes conservées à l'air humide, 90 % d'hygrométrie) ont montré que le temps avant le début de la prise dépendait directement de l'indice d'hydraulicité (tab. 1, d'après Fournier, 1975).

Les recherches bibliographiques de Michel Frizot, ainsi que ses travaux sur un grand nombre de mortiers de l'est de la Gaule romaine (Frizot, 1975), ont permis de montrer que les chaux utilisées par les bâtisseurs antiques étaient systématiquement des chaux aériennes, très pures, et que les rares exemples d'emploi de chaux légèrement ou parfaitement hydraulique tenaient dans la faible variété de pierres à chaux susceptibles d'être exploitées dans l'environnement géologique proche. Cela rejoint les prescriptions données dans les quelques textes antiques qui nous sont parvenus, plus particulièrement ceux de Vitruve qui recommande la calcination des pierres les plus dures et les plus blanches possibles (*De Architectura*, II, 5). Cependant, l'emploi de mortiers hydrauliques était habituel dans l'Antiquité, seulement cette hydraulicité n'était pas donnée par la chaux elle-même, mais par le granulats utilisé.

2. Le domaine de la pouzzolanité

2.1. Les pouzzolanes

« Il y a aussi un genre de poudre qui a, par nature, des propriétés remarquables. Elle se forme dans la région de Baies et sur le territoire des municipes qui sont aux alentours du Vésuve. Mêlée à la chaux et aux moellons, non seulement elle assure la solidité des différentes constructions, mais, plus particulièrement aussi, elle fait s'affermir sous l'eau la maçonnerie des digues de mer. » (Vitruve, *De Architectura*, II, 6 ; traduction Callebaut).

Indice d'hydraulicité	Temps avant le début de la prise
0,080	20 heures
0,050	28 heures
0,025	3 jours
Pratiquement nul	Pas de début de prise après 60 jours

Tableau 1 : Temps avant le début de la prise en fonction de l'indice d'hydraulicité (d'après Fournier, 1975).
Tableau 1 : Time before the beginning of the set according to the hydraulic index (according to Baker, 1975).

² Nomenclatures d'après : Fournier, 1975 ; Masse, 1993 ; Charola & Henriques, 2000.

Cette poudre c'est la pouzzolane. Elle est conseillée par Vitruve pour les ouvrages hydrauliques car elle donne au mortier la propriété de durcir sous l'eau.

Les pouzzolanes de Pozzuoli (localité de Pouzzoles, une ville proche de Naples), mais aussi du Latium, sont des roches pyroclastiques meubles ou de faible cohésion provenant des éruptions volcaniques de type explosif (Furlan & Houst, 1980, p. 30). Vitruve considérait à tort qu'il ne s'en trouvait pas ailleurs qu'au sud des Monts Apennins. En fait, le terme de pouzzolanes s'applique à tout un ensemble de matériaux volcaniques meubles, non cimentés, émis puis déposés par voie aérienne et refroidis dans l'air (Fisher & Schmincke, 1984).

Actuellement, ce terme est employé pour tous les matériaux siliceux ou silico-alumineux qui ne possèdent pas en eux-mêmes de propriétés liantes mais qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes ; c'est pourquoi, parmi les pouzzolanes naturelles et artificielles, se retrouvent les roches tufeuses broyées (tel le « trass » du Rhin), les argiles naturellement cuites et les terres cuites, les terres à diatomées et les cendres volantes (résidus de combustion de houille ou lignite des centrales thermiques).

2.2. L'activité pouzzolanique

La réactivité des pouzzolanes volcaniques (aspect chimique de la pouzzolanité) est fonction de la nature et de la proportion des phases qui les composent. Parmi celles-ci, on retrouve le verre volcanique, très sensible au pH basique développé par la chaux en solution, et qui tend à se dissoudre par attaque calcobasique. Cette phase vitreuse, soluble, est potentiellement la seule réactive (Pichon *et al.*, 1996). Le schéma de la réaction peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante (Dron, 1978) :



L'analyse d'un mélange chaux éteinte-pouzzolane de proportion 1:1 (rapportée dans Charola & Henriques, 2000) a montré après sept jours, la présence d'aluminate de calcium hydraté ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), de silicate de calcium hydraté ($5\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Les aluminates et silicates de calcium se présentaient en cristaux polygonaux croissant à partir de la surface des pouzzolanes. Pour un mélange chaux-pouzzolane-sable de proportion 4:1:10, aucun silicate ou aluminate de calcium n'a pu être identifié après deux mois, et la portlandite s'est convertie en calcite. En fait, seuls des ajouts importants permettent d'exploiter au mieux les propriétés et avantages des matériaux pouzzolaniques (Furlan & Houst, 1980).

De nos jours, les pouzzolanes sont normalement utilisées avec des chaux à haute teneur en calcium. Le début de la prise de tels mélanges intervient après 1 à 3 heures ; elle s'achève après 10 à 12 heures. Les résistances mécaniques obtenues avec ces mélanges varient selon le rapport chaux/pouzzolane. À court terme, avec des matériaux finement divisés et bien mélangés, la résistance maximum est obtenue avec un rapport chaux/pouzzolane d'environ 1:4. À plus long terme (environ 1 an), les mélanges 1:3 à 1:2 donnent les meilleures résistances (Furlan & Houst, 1980).

2.3. Les terres crues et les terres cuites : des pouzzolanes artificielles ?

Les minéraux argileux non chauffés sont, globalement, considérés comme de possibles équivalents des pouzzolanes naturelles, du fait de leur haute teneur en SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 . L'étude des mortiers de maçonnerie des thermes du Vieil-Evreux (Eure, milieu II^e s. ap. J.-C. au milieu III^e s. ap. J.-C. ; Coutelas *et al.*, 2000) nous a confronté à plusieurs familles de mortiers de chaux et de sable quartzeux particulièrement enrichis en minéraux argileux. Ceux-ci sont des argiles d'illuviation qui se déposent après migration dans le profil des sols pédologiques sur les parois des vides laissés entre les grains de quartz. Elles sont colorées par des oxydes de fer, jaunes à orangées (fig. 1). Une analyse par diffraction des rayons X a révélé leur nature : il s'agit de kaolinite. Dans les mortiers correspondants, des silicates et aluminates de calcium hydratés, supposés en microscopie optique, ont été mis en évidence en spectrométrie X par dispersion d'énergie (EDS) au microscopie électronique à balayage (MEB) (fig. 2 et 3). La présence des argiles d'illuviation intégrées au mortier avec le sable a entraîné la formation dans la matrice, par réaction avec la chaux, de composés dits « pouzzolaniques »³.

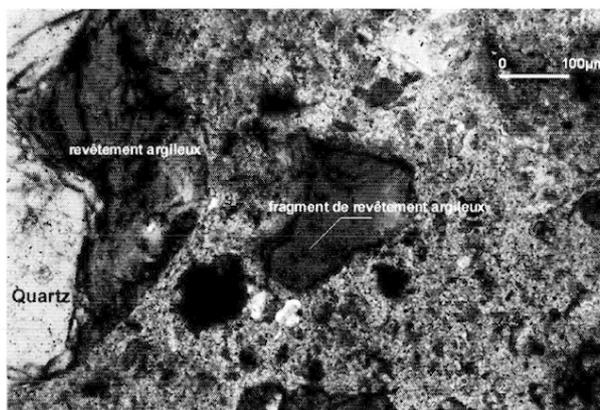


Figure 1 : Argiles d'illuviation préservées dans un mortier de chaux et de sable quartzeux des thermes du Vieil-Evreux (Eure). Echantillon IIIOR01. Microscopie optique en transmission, Lumière Polarivée Non Analysée (LPNA).

Figure 1 : Illuviation clays preserved in a lime mortar with quartz sand; thermal baths of Vieil-Evreux (Eure). Sample IIIOR01. Transmission Optical Microscopy, plane polarized light.

³ Cette interprétation est fondée sur les analyses EDS des nodules résiduels de chaux (les grumeaux) présents dans le mortier, qui sont constitués, en leur centre, de calcium pur. Cela rejoint les observations de Franzini *et al.* (1999) qui ont noté que les grumeaux sont peu affectés par la présence de matériaux « pouzzolaniques », à l'inverse de la chaux constituant le reste de la matrice du mortier. L'analyse des grumeaux serait donc un moyen relativement sûr de vérifier l'emploi d'une chaux hydraulique ou non.

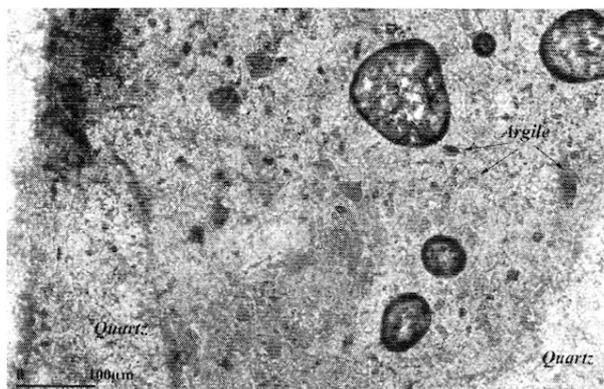


Figure 2a : Matrice colorée en Lumière Polarisée Non Analysée (LPNA) d'un mortier de chaux et de sable siliceux contenant des argiles d'illuviation. Thermes du Vieil-Evreux, échantillon ARC 11, type TVE-RO1.

Figure 2a : Coloured matrix (in plane polarized light) of a lime mortar with siliceous sand containing illuviation clays. Thermal baths of Vieil-Evreux, sample ARC 11, type TVE-RO1.

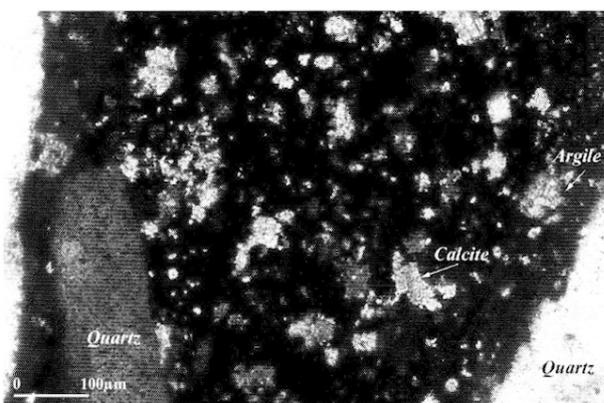


Figure 2b : La matrice colorée en LPNA est isotrope en Lumière Polarisée et Analysée. Sont visibles des cristaux de calcite et, dans une moindre mesure, les argiles d'illuviation.

Figure 2b : The coloured matrix is isotropic in crossed polarized light. Are visible calcite crystals and, to a lesser extent, illuviation clays.

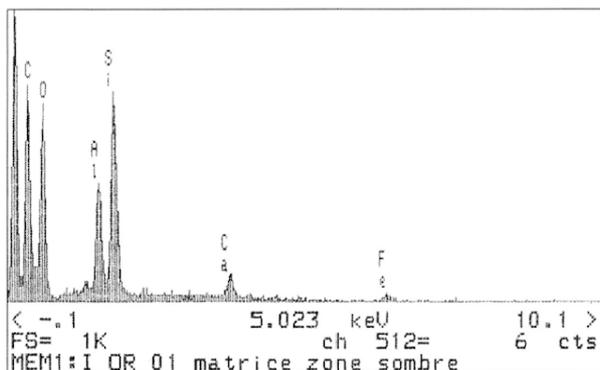


Figure 3 : Spectre de fluorescence X de la matrice isotrope en LPNA. Les proportions sont relatives (analyse qualitative).

Figure 3 : X-ray fluorescence spectrum of the isotropic matrix. The proportions are relative (qualitative analyses).

Tous les minéraux argileux n'ont pas le même comportement avec les phases liquides. La demande en eau de mélange pour un mortier de chaux, de sable et d'argile dépendra directement du cortège de minéraux argileux. La montmorillonite, particulièrement, possède des propriétés d'adsorption des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires qui se traduisent par des

phénomènes gênants de gonflement. La montmorillonite non cuite réagit avec le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour former des composés pouzzolaniques, mais sa forte demande en eau lors de la confection du mortier la rend impropre comme additif (Liebig & Althaus, 1997).

La calcination de ces minéraux réduit considérablement ces inconvénients. La calcination des argiles à température comprise entre 600 et 900°C entraîne le départ des hydroxyles, c'est-à-dire l'eau de constitution, jusqu'à détruire la structure cristallographique. Il en résulte un produit amorphe riche en silice et alumine qui peut réagir rapidement, à température ambiante et en présence d'eau, avec l'hydroxyde de calcium (Furlan & Houst, 1980, Charola & Henriques, 2000). He *et al.* (1995) ont étudié l'accroissement de « l'activité pouzzolanique » des argiles suivant leur température de cuisson, déduite notamment des tests de compression. Le tableau 2 témoigne des avantages inégaux des différentes matières premières et, surtout, de variations de température de cuisson optimale suivant chaque minéral.

Certains auteurs considèrent que des températures dépassant les 900°C ne permettent pas d'obtenir des produits pouzzolaniques (perte des propriétés) et que tous les minéraux argileux cuits ne possèdent pas de caractère pouzzolanique. Par voie de conséquence, toutes les terres cuites « anciennes » ne seraient pas nécessairement de bonnes pouzzolanes artificielles (Binda *et al.*, 2000).

Cependant, dans une optique plus globale, les essais d'emploi d'argiles cuites ou plus particulièrement de terres cuites broyées ont montré que cet ajout augmente la résistance mécanique et la durabilité du matériau. Les résultats montrent que les fragments de brique de granulométrie fine, aux particules de diamètre inférieur à 75 µm, peuvent agir telles des pouzzolanes réactives, jouant sur la rapidité de la prise et augmentant la durabilité (Teutonico *et al.*, 2000). Il est en effet recommandé, d'une manière générale, de broyer finement les matériaux pouzzolaniques afin d'augmenter la surface spécifique totale des éléments, donc la surface totale de contact entre la chaux et les pouzzolanes (Baronio *et al.*, 1997).

Le domaine des mortiers et bétons de tuileau anciens présente bon nombre de matériaux exempts de poussière de tuileau, chargés au contraire de fragments de plusieurs centaines de micromètres de diamètre, voire de plusieurs millimètres ou de quelques centimètres. Dans les mélanges à gros éléments, la coloration de la matrice ne présente alors aucune teinte rose caractéristique des « mortiers hydrauliques » anciens à tuileau. La surface spécifique totale de ces pouzzolanes artificielles est bien plus faible ; les réactions pouzzolaniques sont limitées aux seules bordures des morceaux de brique.

Les réactions de bordure tuileau/chaux s'observent fréquemment en microscopie optique (fig. 4). Des analyses de ces interfaces en EDS au MEB de l'échantillon QDE 30A, un béton de tuileau en provenance des thermes de l'Esplanade (Arles, Bouches-du-Rhône, début du II^e s. ap. J.-C., sol de la salle chaude P.3), nous ont révélé des teneurs en Si et Al qui marquent la transition entre la composition de la terre cuite et celle du liant calcitique du mortier. Ces résultats sont en concordance avec les travaux de Moropoulou *et al.* (1997) qui portaient sur un

Minéral	Température optimale (°C)	Résistance à la compression verticale (en MPa) de mortiers contenant :	
		Argile crue	Argile cuite
Kaolinite	650	37,5	84,6
Ca-montmorillonite	830	53,6	86,7
Na-montmorillonite	830	29,8	78,1
Sépiolite	830	14,2	58,3
Illite	930	38,5	54,6
Interstratifiés illite/smectite	960	25,2	77,9

Tableau 2 : Essais après 28 jours de résistance à la compression verticale de mortiers contenant des minéraux argileux non traités ou à traitement thermique optimum (d'après He *et al.*, 1995).

Tableau 2 : Tests after 28 days of vertical compressive strength of mortars containing untreated or optimum heat treatment argillaceous minerals (according to He *et al.* 1995).

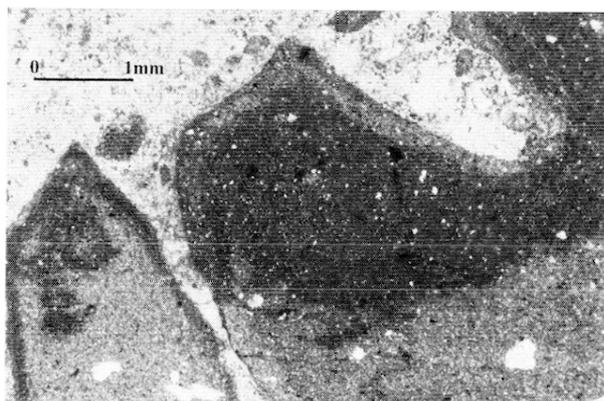


Figure 4 : Tuileaux montrant des bordures particulières au contact avec la chaux. Béton de tuileau QDE 30A, thermes de l'Esplanade (Arles). Microscopie optique en transmission, LPNA.

Figure 4 : Crush bricks showing of particular edges to the contact with lime. Crush bricks concrete, sample QDE 30A, thermal baths of the Esplanade (Arles). Transmission Optical Microscopy, plane polarized light.

nombre restreint de points. Les figures 5a et 5b montrent la diminution relativement progressive des teneurs en Si, Al et K du tuileau jusqu'à la zone « intacte » de la matrice calcitique du mortier. La teneur en calcium reste faible dans toute l'interface, mais remonte dans le tuileau. Dans la partie « mortier » de cette interface une zone irrégulière plus claire sur l'échantillon brut est interprétée comme le remplacement des carbonates par divers silicates de calcium. Dans la partie « tuileau » de cette interface, une frange, qui pourrait atteindre 1 mm de large (Charola & Henriques, 2000), est enrichie en calcite.

La formation de ces bordures est supposée correspondre à la dissolution partielle des silicates des terres cuites (de basse température, < 900°C) en contact avec un environnement alcalin (action de la chaux et de l'eau), suivie de la formation de nouveaux silicates (composés pouzzolaniques). On observe éventuellement la migration et la carbonatation de la chaux dans la brique, remplissant ainsi les espaces entre les deux systèmes et remplissant les vides de la terre cuite, créant ainsi une continuité qui

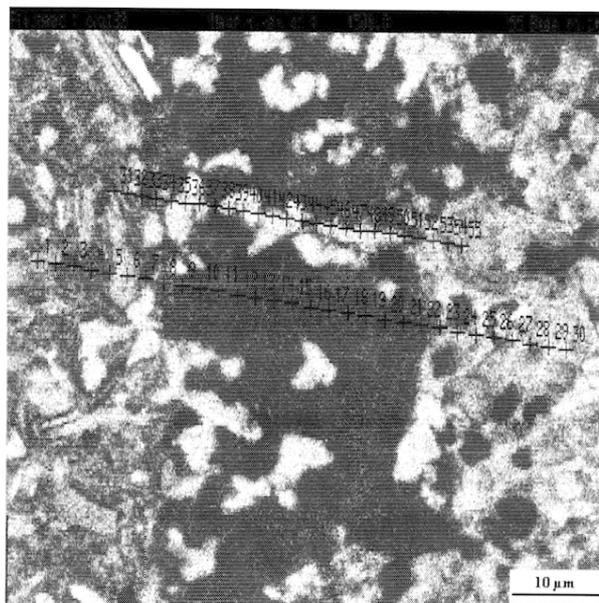


Figure 5a : Détail du contact tuileau (à gauche) et chaux (à droite), avec zone de transition (bande sombre au centre). Les plages blanches dispersées dans la bande sombre sont constituées de calcium. Echantillon QDE30A, images en électrons rétrodiffusés.

Figure 5a : Contact detail between crush brick (on the left) and lime (on the right), with transition zone (dark band in the center). The white zone dispersed in the dark band consist of calcium. Sample QDE30A, back scattered electrons images.

augmente leur adhérence (Baronio *et al.*, 1997 ; Charola & Henriques, 2000).

La cathodoluminescence permet parfois d'observer les remplissages des vides du tuileau par la chaux, ensuite recarbonatée en calcite (fig. 6). Les zones d'interface peuvent aussi se révéler. L'échantillon QDE 30A montre effectivement sur les parois de plusieurs fragments de tuileau des zones de réactions, luminescentes pour la partie accolée au fragment, et plus sombres pour la partie interne. Tous les fragments de terre cuite présents dans le béton ne montrent pas ce phénomène (fig. 7a et 7b). Ces réponses diverses à l'agression calcobasique s'ex-

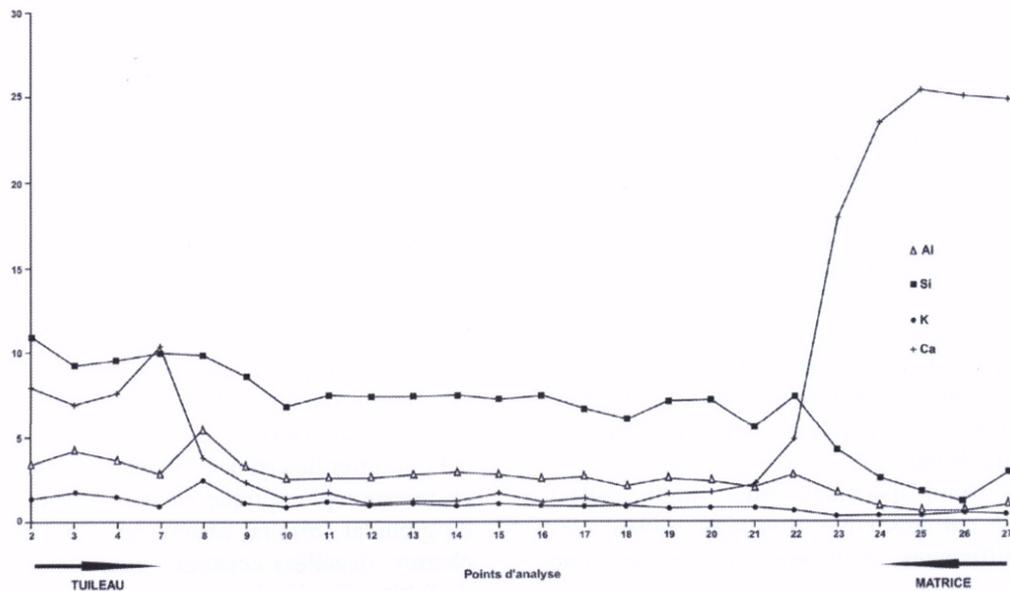


Figure 5b : Teneurs relatives en éléments chimiques, du tuileau jusqu'à la matrice carbonatée, pour la série d'analyses de l'image 5a (points 2 à 27). Certains points correspondant au dégraissant de la terre cuite ont été omis.

Figure 5b : Relative contents of chemical elements, from the crush brick to the carbonated matrix, for the analyses series of the image 5a (points 2 to 27). Certain points corresponding to the terra cotta aggregate were omitted.

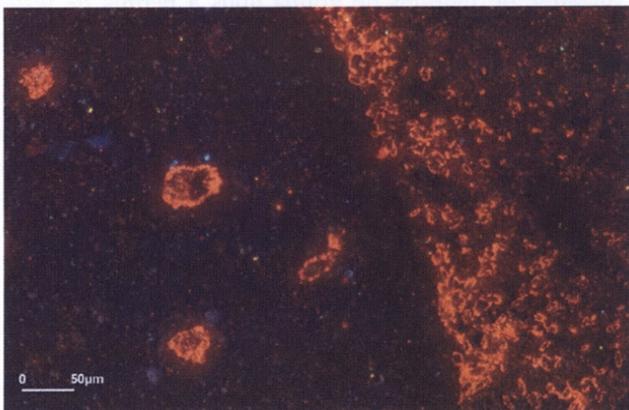


Figure 6 : Béton de tuileau QDE 30A, détail du contact entre la terre cuite (à gauche) et la matrice du béton (à droite). Image en cathodoluminescence de la zone, montrant la présence de calcite dans les pores du tuileau et en concentration contre sa paroi extérieure.

Figure 6 : Crush bricks concrete QDE 30A, contact detail between the terra cotta (on the left) and the concrete matrix (on the right). Cathodoluminescence image of the zone showing the calcite presence in the crush brick pores and in concentration against fragment external side.

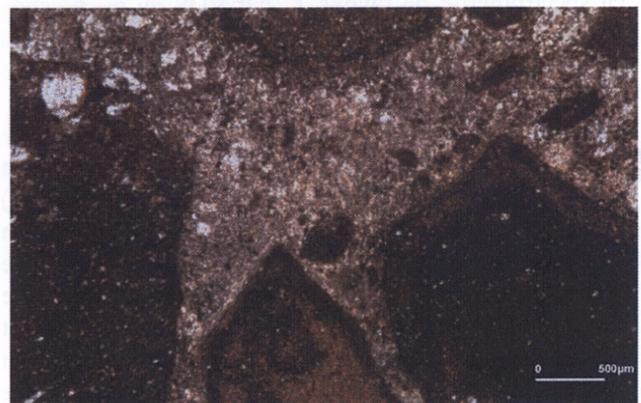


Figure 7a : Béton de tuileau QDE30A. Microscopie optique en transmission, LPNA.

Figure 7a : Crush bricks concrete QDE 30A, Transmission Optical Microscopy, plane polarized light.

pliquent vraisemblablement par des compositions et des températures de cuisson différentes suivant les fragments (la charge du béton est constituée d'un mélange de plusieurs variétés de terres cuites), certaines conditions de préparation des briques (température > 900°C ?) pouvant inhiber la réactivité de ces pouzzolanes artificielles ou leur réponse en cathodoluminescence.

2.4. L'interaction « mortier de chaux/brique » mise en évidence par le traitement des images multispectrales

L'interaction chaux/terre cuite trouve un autre terrain dans les parements des murs de briques, au contact des joints de mortier. Il est aisé de se faire une idée de l'importance d'un tel phénomène lors des phases de prélèvements sur le terrain : l'adhérence mortier/brique est telle

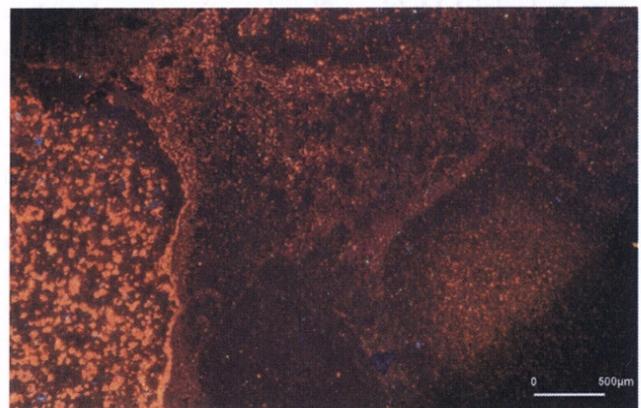


Figure 7b : Image en cathodoluminescence, montrant les différences de réponses suivant les fragments de tuileau.

Figure 7b : Cathodoluminescence image showing differences in answers according to the fragments of brick.

qu'il est fréquent que ce soit la brique qui cède au moment de l'échantillonnage, alors qu'un joint de mortier entre deux moellons en pierre cèdera quasi-systématiquement au niveau du contact mortier/pierre. Les phénomènes intervenant à l'interface entre le liant architectural et la brique sont de même ordre que ceux décrits précédemment. Francini *et al.* (1999) les avaient déduits de l'identification de composés hydrauliques dans des joints de structures en briques, alors qu'il s'agissait de l'utilisation d'une chaux aérienne mêlée à des constituants inertes. Nous les avons observés sur des échantillons de mortier de construction des piliers maçonnés des cryptoportiques d'Arles. L'analyse multispectrale couplée à la micro-imagerie nous a permis de déceler la fine zone de réaction à l'interface mortier/brique.

Les images multispectrales (ou multicanales) correspondent à un ensemble d'images portant des informations différentes, mais pour une même zone d'observation. Elles sont depuis longtemps utilisées en imagerie satellitale et télédétection, les satellites ayant plusieurs canaux d'observation de la Terre (de l'infrarouge à l'ultraviolet). Depuis quelques années, ce type d'images multicanales est apparu dans divers domaines de la microanalyse, notamment par les cartes de répartition d'éléments chimiques obtenues en spectrométrie de rayons X, par EDS au microscope électronique à balayage (MEB) ou par WDS à la microsonde électronique. Chaque pixel de la scène (zone observée) possède alors une signature spectrale.

En cours de développement, nous l'avons employée pour des questionnements simples (teneur en granulats et repérage des zones d'interaction chaux/grulats) à partir principalement des cartes de répartition d'éléments chimiques obtenues par EDS au MEB. Le développement matériel de cette technique d'analyse (utilisation de la microsonde électronique) nous permet déjà d'associer à chaque pixel une valeur précise en chaque élément chimique étudié, créant ainsi une « image spectrométrique ». Cela nous permet non seulement de révéler des structures particulières, mais aussi d'établir directement leur composition à partir de l'image, sans pour cela nécessiter une nouvelle analyse.

Le traitement informatique des images est effectué avec le logiciel Multispec⁶⁴ qui contient tous les algorithmes nécessaires pour l'extraction et l'analyse des données de l'imagerie multispectrale. Toutes les données de la zone étudiée, réparties sur les différents canaux de l'image, sont traitées afin de fournir une carte thématique de la scène, obtenue par extraction et classification des informations, puis par leur restauration. Au final, une seule étiquette est assignée à chaque pixel (principe de la classification). La restauration des données se fait après élimination de l'information non pertinente. La nouvelle représentation de la scène (la carte thématique ou de classification) consiste en une composition de zones homogènes, étiquetées, séparées par des frontières régulières (Landgrebe, 1999 ; Madhok & Landgrebe, 2002).

Pour notre exemple, les images ont été collectées au MEB par analyse en fluorescence X (EDS) sur un échan-

tillon prélevé dans l'un des piliers maçonnés des cryptoportiques d'Arles (Bouches-du-Rhône), dans une partie de l'édifice datée de l'époque flavienne (fin du 1^{er} s. ap. J.-C.). Ce prélèvement a été sélectionné car il permettait l'observation à la fois du liant architectural (le mortier de chaux) et d'une brique de la maçonnerie, le contact ayant été préservé (fig. 8 bse). Les acquisitions d'images ont été réalisées à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), sur lames minces polies de 30 µm d'épaisseur, non couvertes, après métallisation au carbone. Les observations en électrons rétrodiffusés ont été effectuées avec un *Jeol 840A et Tetralink Oxford*. Les analyses de fluorescence X ont été réalisées grâce à un détecteur *EDS II Oxford windowless*.

Le mortier de chaux contient, d'après les observations en microscopie optique en transmission, environ 40 % de granulats (résultat obtenu par comparaison avec des chartes visuelles) constitué pour l'essentiel de quartz, de feldspaths, ainsi que de micas (muscovite et biotite) et de chlorite, associés, dans une faible mesure, à des lithoclastes de roches plutoniques, métamorphiques et calcaires. Le diamètre moyen des grains se situe dans l'intervalle granulométrique des sables fins. Un tel mélange de familles de grains nous a permis de tester la méthode de classification des types de matières premières.

La carte thématique obtenue liste les classes composant la nouvelle image. L'utilisateur peut intervenir sur cette classification en jouant sur la répartition des classes à l'intérieur de groupes d'intérêt particulier. Après reconnaissance de la nature exacte de chaque classe (fig. 9), une interrogation rapide de l'histogramme des valeurs de l'image (aisée à effectuer avec le logiciel Photoshop), permet d'établir le pourcentage de surface qu'occupe une classe dans l'image (fig. 10) et donc, par extension, sur la lame mince et dans l'échantillon si l'homogénéité de ceux-ci a été vérifiée (il faudra sinon multiplier les images, choisir dès le début du travail le champ d'acquisition le plus large).

Lorsque seul le pourcentage total de la charge est souhaité, la manipulation de la carte thématique permet, par le rassemblement des différents minéraux dans un groupe « granulats », d'isoler très rapidement tous les grains. Cette application est renouvelable pour les vides et la matrice. Les proportions des différentes phases de l'image, obtenues par interrogation de l'histogramme des valeurs, sont données dans le tableau 3.

Revenons au contact mortier/brique que la zone étudiée illustre. Une large zone d'interaction a été identifiée entre ces deux systèmes lors de l'analyse en EDS (fig. 8 bse). Le traitement des images multispectrales nous a permis de déceler plus précisément une fine zone de réaction à l'interface mortier/brique (fig. 9, interface « chaux/brique » en orange). Ce niveau n'avait pas été perçu lors de l'acquisition. Son étude a pu être effectuée après acquisition de nouvelles images à la microsonde électronique type CAMECA SX 100, sur une zone couvrant 250 x 250 µm, pour les éléments Al, K, Mn, Na, Si, Ca, Fe et Mg. La

⁶⁴ Ce logiciel est téléchargeable sur internet à l'adresse : <http://dynamo.ccn.purdue.edu/~bichl/MultiSpec/>

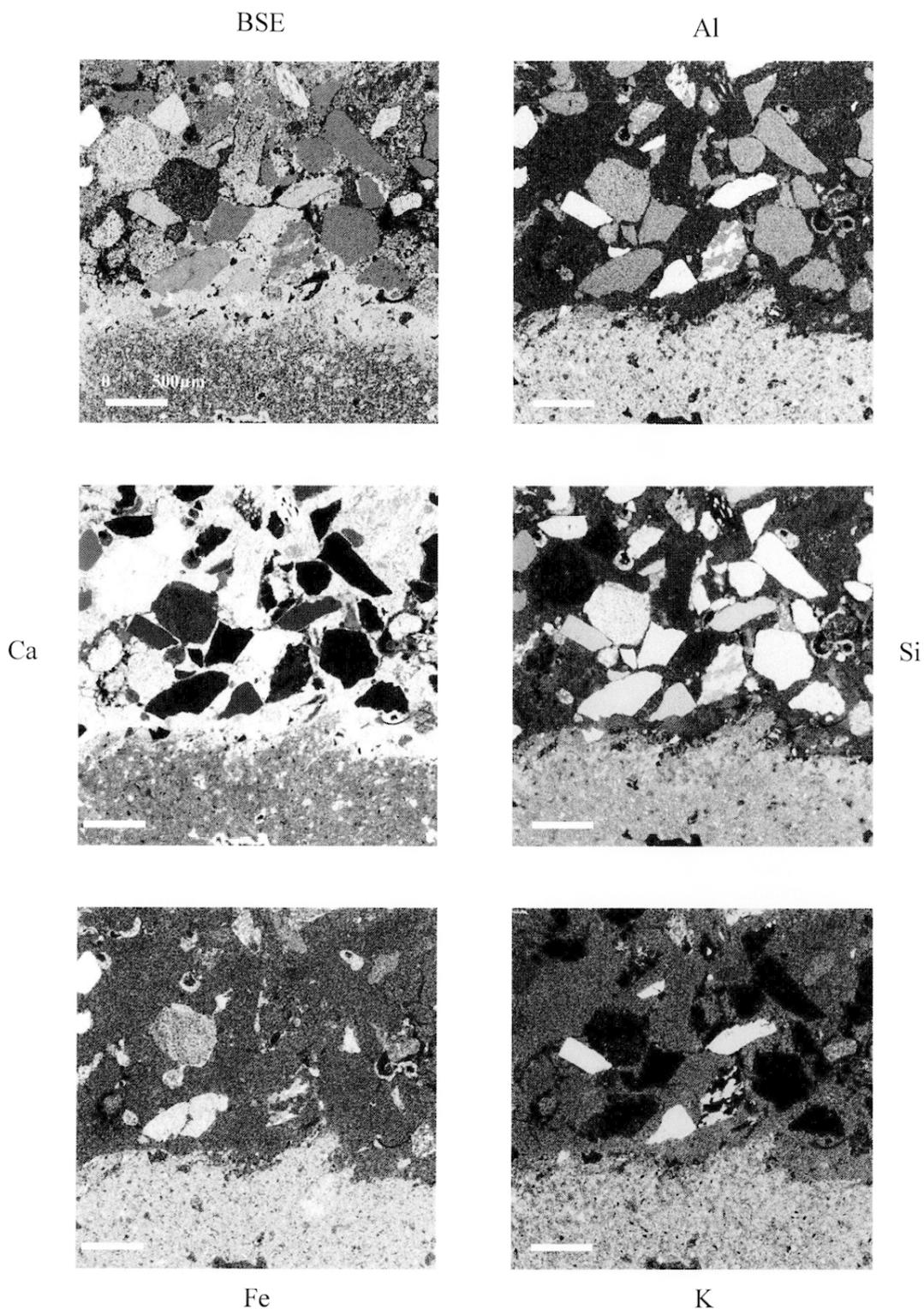


Figure 8 : Cartes d'intensité d'éléments rétrodiffusés (BSE) et de répartition des éléments chimiques (échantillon CPA 15, cryptoportiques d'Arles). Acquisition au MEB (EDS). Le mortier de chaux et de sable est dans la partie supérieure de l'image ; la brique, à dégraissant fin, est dans la partie inférieure. La luminosité est corrélée à l'abondance de l'élément considéré.

Figure 8 : Intensity charts of elements in back scattered electrons (BSE) and chemical elements distribution (sample CPA 15, cryptoportics of Arles). MEB acquisition (EDS). The Lime mortar with sand is in the higher part of the image; the brick, with fine aggregate, is in the lower part. The luminosity is correlated with the abundance of the considered element.

classification a permis d'obtenir une carte élémentaire multicanale calibrée mettant en évidence deux franges de réaction entre le verre réactif de la terre cuite et la matrice calcitique du mortier (fig. 11). La figure 12 résume les teneurs en Al, Si et Ca observées pour la matrice de la terre cuite, celle du mor-

tier, et les deux zones successives de transition entre les deux systèmes : la « bordure » de la brique et une zone de transition entre la brique (et sa bordure) et la matrice du mortier. On note une déplétion régulière du Si et de l'Al depuis la terre cuite jusqu'au mortier. L'augmentation du calcium est effective entre la matrice de la brique

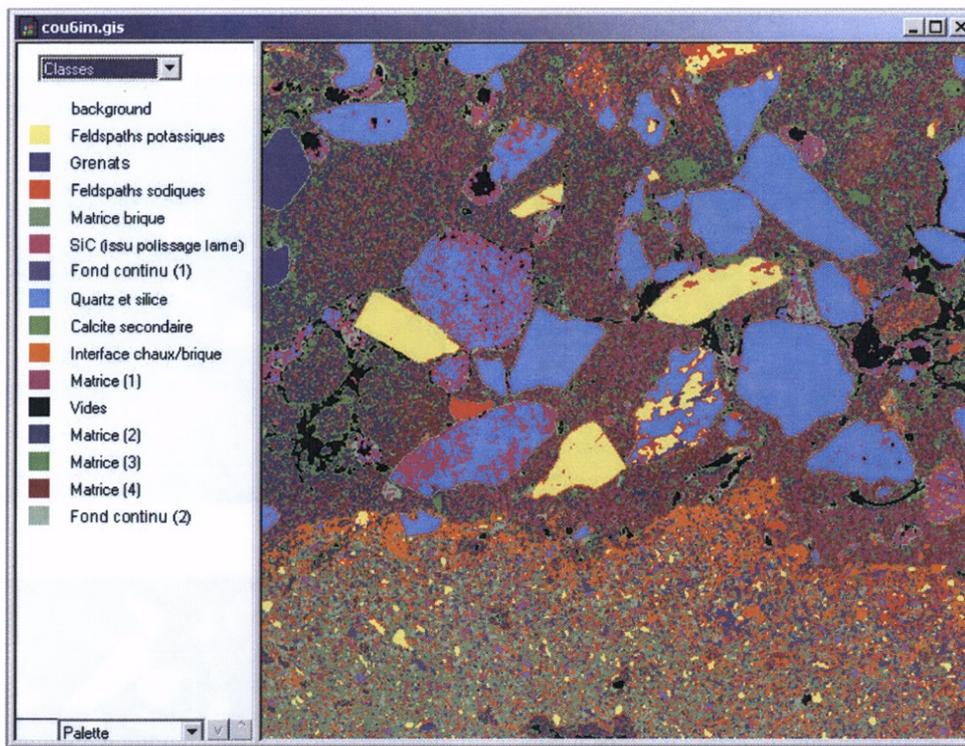


Figure 9 : Carte thématique et identification des classes de l'image. L'abrasif utilisé pour la préparation de la lame mince (carbure de silicium, SiC) a été repéré. Il vient polluer la classification pour certains éléments du granulat.
 Figure 9 : Thematic chart and identification of the image classes. The abrasive used for the thin section preparation (silicon carbide, SiC) was located. It comes to pollute classification for certain aggregate elements.

Matrice	Vides	Total granulat	Granulat					
			Quartz et silex	Feldspaths sodiques	Feldspaths potassiques	Pyroxènes	Quartz à coque d'oxydes ? (Al)-Fe-Si	Indéterminé
59,43%	4,31%	36,26%	21,25%	1,37%	4,50%	1,12%	6,79%	1,23%

Tableau 3 : Pourcentages relatifs en volume de chaque phase identifiée sur la carte thématique de la figure 9.
 Tableau 3 : Relative percentages in volume of each identified phase on the thematic chart fig. 9.

et la matrice du mortier de chaux et de sable. Toutefois, il y a une stagnation entre les deux zones de transition.

Il semble donc s'agir de deux franges de formation de composés pouzzolaniques à l'interface des deux systèmes, zones de diffusion assurant la continuité entre les deux systèmes et venant vraisemblablement renforcer la cohésion de la structure.

Conclusion

Pour résumer, dans les pouzzolanes, c'est le « verre » volcanique, phase vitreuse soluble, qui est réactif. Dans les terres cuites, la cuisson des argiles entraîne la formation d'un verre réactif, au même titre que celui des pouzzolanes ; cette équivalence autorise l'appellation de pouzzolane artificielle pour le tuileau mais, nous l'avons dit, avec une prudence de rigueur au regard des réponses différentes des terres cuites selon la composition des argiles d'origine et la température de cuisson.

La mise en évidence de phénomènes de transition ou de bordure semble grandement aidée par le traitement des images multispectrales. L'application de cette technique aux mortiers de chaux antiques permet l'étude des réactions intervenant à l'interface de la matrice du matériau, que ce soit avec les fragments de terres cuites constituant la charge (le tuileau), ou avec les briques de la maçonnerie.

Les analyses de ces dernières années sur les mortiers de chaux gallo-romains montrent un emploi systématique de chaux aériennes, ce qui suppose une sélection dans l'environnement géologique des pierres calcaires les plus pures. Le domaine des mortiers hydrauliques gallo-romains renvoie principalement aux mortiers de chaux et de tuileau, les pouzzolanes naturelles étant peu abondantes en Gaule. Cette famille de mortiers compose un ensemble très hétérogène, mêlant mortiers à tuileau fin, souvent très roses, et bétons à gros fragments de tuileau, souvent blanchâtres. Les études portant sur ces

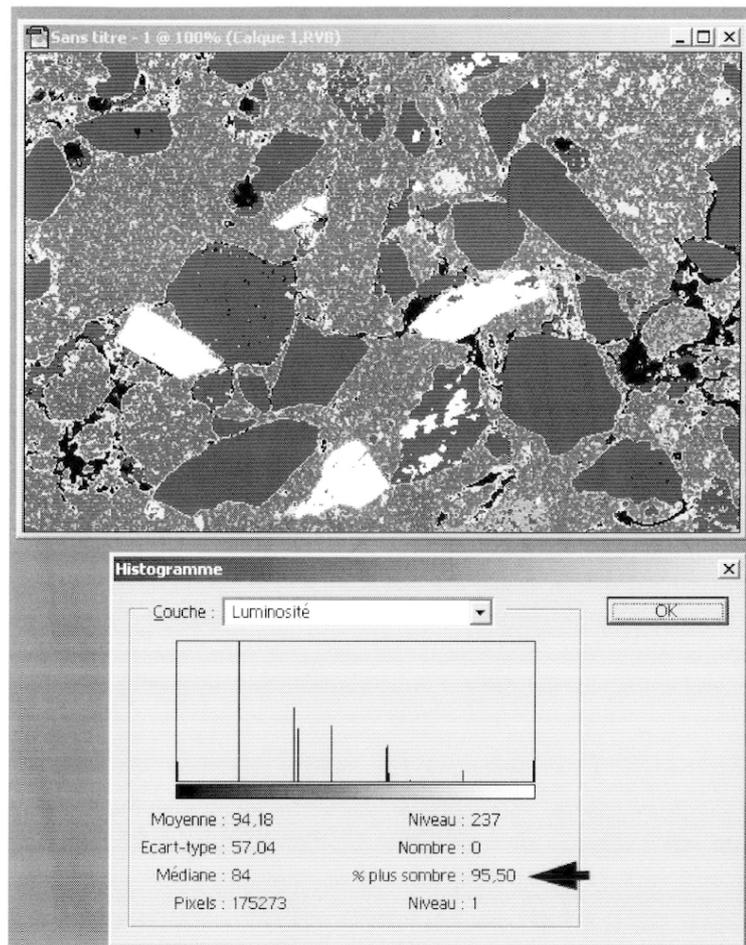


Figure 10 : Carte thématique et pourcentage ($100 - 95,5 = 4,50$) de feldspaths potassiques (en blanc) révélé par l'histogramme de luminosité de l'image.

Figure 10 : Thematic chart and percentage ($100 - 95,5 = 4,50$) of potassic feldspars (in white) revealed by the luminosity histogram of the image.

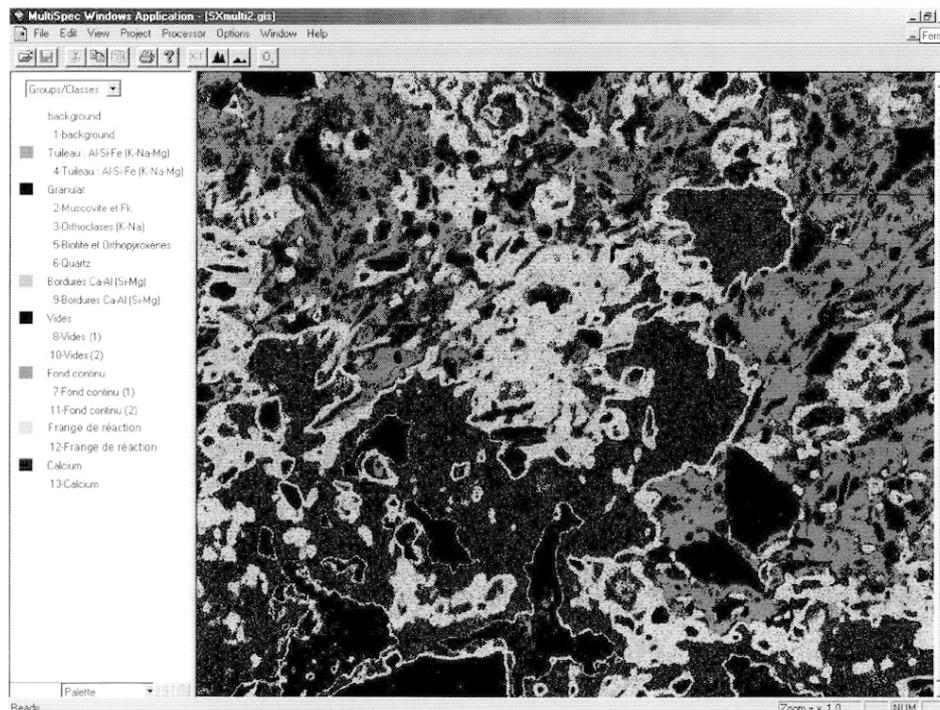


Figure 11 : Carte thématique après groupement des classes de l'image. Echantillon de mortier de chaux des cryptoportiques d'Arles. Contact entre la brique de la maçonnerie (moitié supérieure de l'image) et le mortier de chaux et de sable (moitié inférieure). On peut observer les deux franges de réaction entre la brique et la matrice du mortier : classes 9 et 12.

Figure 11 : Thematic chart after grouping of the image classes. Sample of lime mortar of Arles cryptoportic. Contact between masonry brick (higher half of the image) and lime mortar (lower half). One can observe the two fringes of reaction between brick and the mortar matrix: classes 9 and 12.

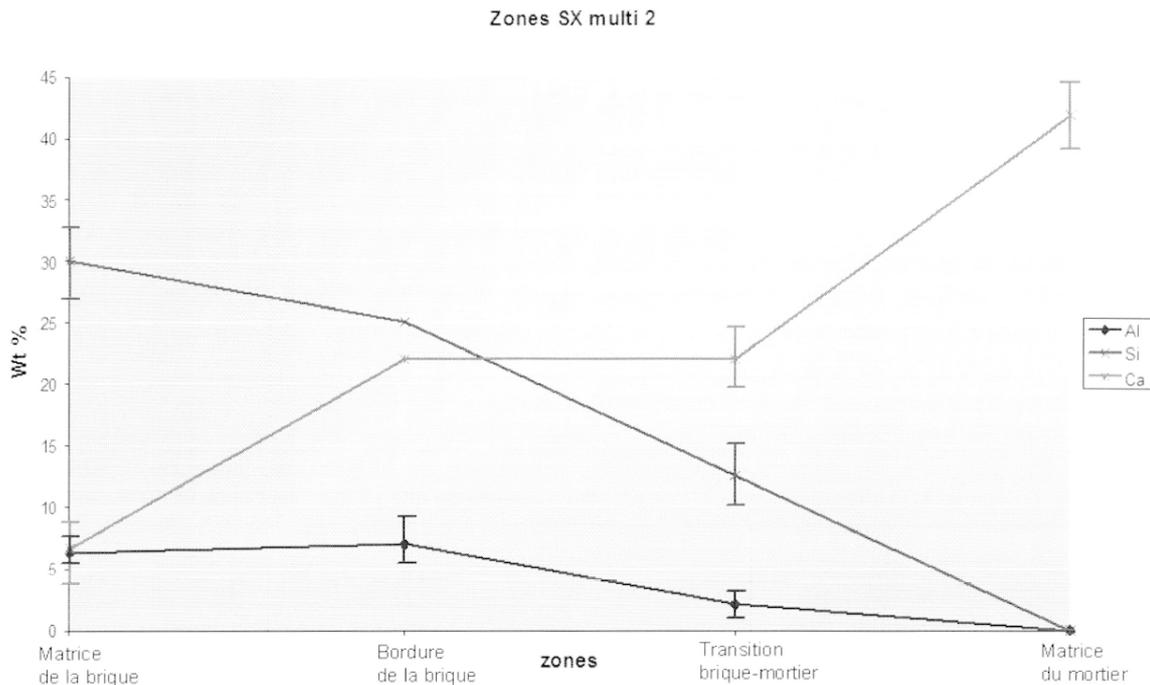


Figure 12 : Moyenne des compositions chimiques élémentaires observées (sur x points) pour quatre classes de l'image : la matrice de la brique, sa première bordure, la zone de transition entre la brique et la matrice calcitique du mortier, et la matrice du mortier. On note une déplétion régulière du Si et de l'Al depuis la terre cuite jusqu'au mortier, et une augmentation du calcium entre la matrice de la brique et la première bordure, une stagnation ensuite entre les deux franges et, enfin, comparativement, une augmentation pour atteindre sa valeur maximale dans la matrice du mortier de chaux et de sable.

Figure 12 : Average of the elementary chemical compositions observed (on X points) for four classes of the image: the matrix of brick, its first edge, the zone of transition between the brick and the calcitic mortar matrix, and the mortar matrix. One notes a regular reduction of Si and Al from the terra cotta to the mortar, and an increase in calcium between the brick matrix and the first edge, then a stagnation between the two fringes and, finally, comparatively, an increase to reach its maximum value in the matrix of the sand and lime mortar.

matériaux, leurs analogues modernes et sur les caractéristiques hydrauliques des terres cuites, nous amènent à considérer en théorie que seuls les mortiers à tuileau fin permettent d'obtenir des mortiers riches en composés pouzzolaniques, plus résistants aux contraintes mécaniques et à l'humidité.

Cependant, nous sommes fréquemment confrontés à nombre de mortiers à tuileau fin ne possédant aucune de ces qualités ; il faut sans doute rappeler ici l'importance de la qualité de mise en œuvre, du choix des matières premières les plus adéquates (certaines étant sans propriétés hydrauliques) et enfin le problème récurrent posé par les conditions de conservation de structures enfouies ou livrées aux intempéries.

D'autre part, la résistance mécanique de nombreux bétons à tuileau prouvé, à l'instar des jonctions entre des mortiers sableux et les briques d'une maçonnerie, que les réactions de contacts entre la chaux et les terres cuites renforcent considérablement les propriétés mécaniques du matériau.

Enfin, la recherche systématique de composés hydrauliques dans les mortiers anciens permet de mettre en évidence la présence de composés pouzzolaniques issus de réactions intervenues entre la chaux et des éléments du granulats telles que les argiles d'illuviation (incorporées avec le sable) ou encore des lithoclastes et minéraux siliceux que l'on sait sensibles à l'attaque calcobasique : silice, quartz, quartzites, feldspaths et phyllosilicates... (Bérubé *et al.*, 1990). Tout ceci est peut-être, pour partie,

à l'origine de la légendaire durabilité que l'on a longtemps prêtée aux mortiers (gallo-)romains, l'autre raison étant tout simplement le soin remarquable apporté à leur réalisation.

Bibliographie

- ADAM, J.-P., 1995 - *La construction romaine : matériaux et techniques*. 3^{ème} édition. Grands manuels Picard, Paris, éditions A. et J. Picard, 368 p.
- BANFILL, P.F.G. and FORSTER, A.M., 2000 - A relationship between hydraulicity and permeability of hydraulic lime. In Bartos, P., Groot, C. and Hughes, J.J. ed. - *Historic mortars : characteristics and tests. Proceedings (PRO 12) of the International RILEM Workshop*, Paisley (Scotland), 12th-14th May 1999, 173-193.
- BARONIO, G., BINDA, L. and LOMBARDINI, N., 1997 - The role of brick pebbles and dust in conglomerates based on hydrated lime and crushed bricks. *Construction and Building Materials*, 11 (1), 33-40.
- BÉRUBÉ, M.-A., CHOQUETTE, M. and LOCAT, J., 1990 - Effects of lime on common soil and rock forming minerals. *Applied Clay Science*, 5, 145-163.
- BINDA, L., BARONIO, G. and TEDESCHI, C., 2000 - Experimental study on the mechanical role of thick mortar joints in reproduced Byzantine masonry. In Bartos, P., Groot, C. and Hughes, J.J. ed. - *Historic mortars: characteristics and tests. Proceedings (PRO 12) of the International RILEM Workshop*, Paisley (Scotland), 12th-14th May 1999, 227-247.
- CANONGE, P., AUTRIC, F. et NOURISSIER, G., 1998 - *Techniques et pratique de la chaux*. Ecole d'Avignon. Paris, éditions Eyrolles, 211 p.
- CHAROLA, A.E. and HENRIQUES, F.M.A., 2000 - Hydraulicity in lime mortars revisited. In Bartos, P., Groot, C. and Hughes, J.J. ed. -

- Historic mortars : characteristics and tests. *Proceedings (PRO 12) of the International RILEM Workshop*, Paisley (Scotland), 12th-14th May 1999, 95-104.
- COUDELAS, A., 2003** - *Pétraarchéologie du mortier de chaux gallo-romain, essai de reconstitution et d'interprétation des chaînes opératoires : du matériau au métier antique*. Thèse de doctorat, Université Paris 1, inédit, 479 p.
- COUDELAS, A., GUYARD, L. et DAVID, C., 2000** - Pétraarchéologie de mortiers gallo-romains. Application de méthodes analytiques à l'étude des thermes du Vieil-Evreux (Eure). *Les Nouvelles de l'Archéologie*, **81**, 31-36.
- DELOYE, F.-X., 1996** - La chaux à travers les âges. *Bull. des Labo. P. et Ch.*, **201**, 94-98.
- DRON, R., 1978** - L'activité pouzzolanique. *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, **93**, 66-69.
- FISHER, R.V. and SCHMINCKE, H.-U., 1984** - *Pyroclastic rocks*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 472 p., 339 fig.
- FOURNIER, A., 1975** - Les facteurs de qualité des chaux industrielles. *Bull. Liaison Labo. P. et Ch.*, **79**, 73-77.
- FRANZINI, M., LEONI, L., LEZZERINI, M. and SARTORI, F., 1999** - On the binder of some ancient mortars. *Mineralogy and Petrology*, **67** (1-2), 59-69.
- FRIZOT, M., 1975** - *Mortiers et enduits peints antiques, étude technique et archéologique*. Centre de recherches sur les techniques gréco-romaines, n° 4, Université de Dijon, 351 p.
- FURLAN, V. et HOUST, Y., 1980** - Les matériaux pouzzolaniques et leur utilisation. *Chantiers*, **7/80**, 29-32.
- HE, C., OSBÆCK, B. and MAKOVICKY, E., 1995** - Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects. *Cement and Concrete Research*, **25** (8), 1691-1702.
- LANDGREBE, D., 1999** - Some fundamentals and methods for hyperspectral image data analysis. In Cohn, G.E. & Owicki, J.C. ed. - *Systems and technologies for clinical diagnostics and drug discovery II*. Proc. of SPIE vol. 3603.
- LETOLLE, R., GEGOUT, P., RAFAI, N. and REVERTEGAT, E., 1992** - Stable isotopes of carbon and oxygen for the study of carbonation/decarbonation processes in concretes. *Cement and Concrete Research*, **22**, 235-240.
- LIEBIG, E. and ALTHAUS, E., 1997** - Kaolinite and Montmorillonite as pozzolanic components in lime mortars - Untreated and after thermal activation. *ZKG International*, **50** (5), 282-290.
- MADHOK, V. and LANDGREBE, D., 2002** - A process model for remote sensing data analysis. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, **40** (3), 680-686.
- MASSE, S., 1993** - Ciments et bétons : principes, technologie et industrielle. *Les dossiers de la Galerie*, **3**, M.N.H.N., 2-6.
- MOROPOULOU, A., CAKMAK, A. and BISCANTIN, G., 1997** - Crushed brick / lime mortars of Justinian's Hagia Sophia. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **462**, 307-316.
- MOROPOULOU, A., CAKMAK, A., LABROPOULOS, K.C., VAN GRIEKEN, R.V., TORFS, K., 2004** - Accelerated microstructural evolution of a calcium-silicate-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: Comparison with historic pozzolanic mortars. *Cement and Concrete Research*, **34**, 1-6.
- PAPADAKIS, M. et VENUAT, M., 1974** - *Industrie de la chaux, du ciment et du plâtre*. Paris, Dunod, 257 p.
- PAPADAKIS, V.G., FARDIS, M.N. and VAYENAS, C.G., 1992** - Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Materials and Structure*, **25**, 293-304.
- PICHON, H., GAUDON, P., BENHASSAINE, A. et ETERRA-DOSSI, O., 1996** - Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes volcaniques. *Bull. des Labo. P. et Ch.*, **201**, 29-38.
- RAFAI, N., LETOLLE, R., BLANC, Ph., GEGOUT, P. and REVERTEGAT, E., 1992** - Carbonation-decarbonation of concretes studied by the way of carbon and oxygen stable isotopes. *Cement and Concrete Research*, **22**, 882-890.
- RAYMENT, D.L. and PETTIFER, K., 1987** - Examination of durable mortar from Hadrian's Wall. *Materials Science and Technology*, **3**, 997-1004.
- ROUGEAU, P., 1994** - *Apport de l'étude de matériaux analogues anciens à la modélisation du comportement des barrières ouvragées en ciment vis-à-vis de la migration des radioéléments*. Thèse, spécialité Matériaux-Minéraux, Université de Poitiers, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers.
- TEUTONICO, J.M., ASHALL, G., GARROD, E. and YATES, T., 2000** - A comparative study of hydraulic lime-based mortars. In Bartos, P., Groot, C. and Hughes, J.J. ed. - Historic mortars : characteristics and tests. *Proceedings (PRO 12) of the International RILEM Workshop*, Paisley (Scotland), 12th-14th May 1999, 339-349.
- VAN BALEN, K. and VAN GEMERT, D., 1994** - Modelling lime mortar carbonation. *Materials and Structures*, **27**, 393-398.
- VITRUVÉ** - Livre II, traduit par Callebaut L., commenté par Gros P., *Vitrave, De l'architecture*, Paris, Les Belles Lettres 1999, 190 p.
- ZOURIDAKIS, N.M., ECONOMOU, I.G., TZEVELEKOS, K.P. and KIKKINIDES, E.S., 2000** - Investigation of the physicochemical characteristics of ancient mortars by static and dynamic studies. *Cement and Concrete Research*, **30**, 1151-1155.