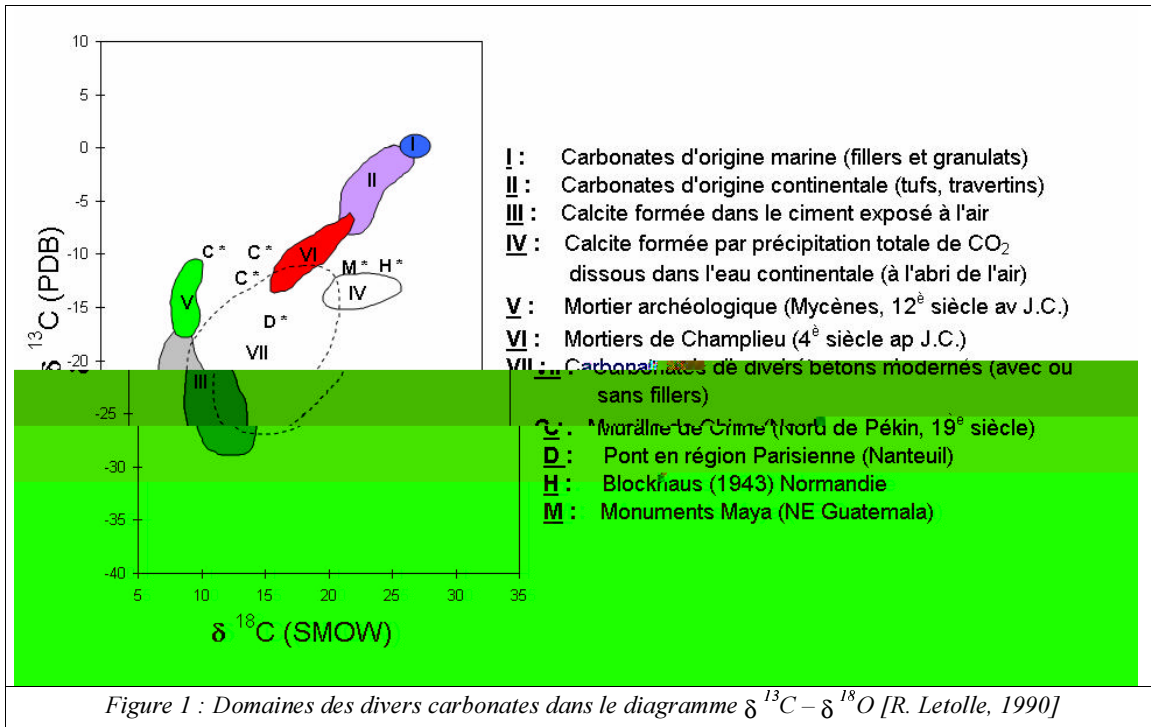


Des travaux récents ont montré que les teneurs en isotopes stables (^{13}C et ^{18}O) des carbonates naturels et des carbonates formés dans les mortiers et bétons sont très différentes. Leur répartition est représentée sur la figure 1.



Ainsi, les différents carbonates peuvent être différenciés grâce aux rapports isotopiques. Les carbonates d'origine marine (sable calcaire dans un mortier par exemple) sont nettement distingués des autres carbonates présents dans les mortiers ou issus de la carbonatation des ciments. Cette dissemblance est fonction de la proportion de sable calcaire qui agit sur la teneur isotopique du ^{13}C et de la nature isotopique de l'eau de gâchage qui agit sur la teneur en ^{18}O .

Principe de la méthode

L'abondance isotopique dans une espèce minérale est exprimée en δ (‰)

$$\delta \left(\text{‰} \right) = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{référence}}} - 1 \right) \times 1000$$

R étant le rapport de l'isotope lourd sur l'isotope léger.

Ainsi le $\delta^{13}\text{C}$ dans un échantillon de CaCO_3 s'écrit :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} \left(\text{‰} \right) = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{référence}}} - 1 \right) \times 1000$$

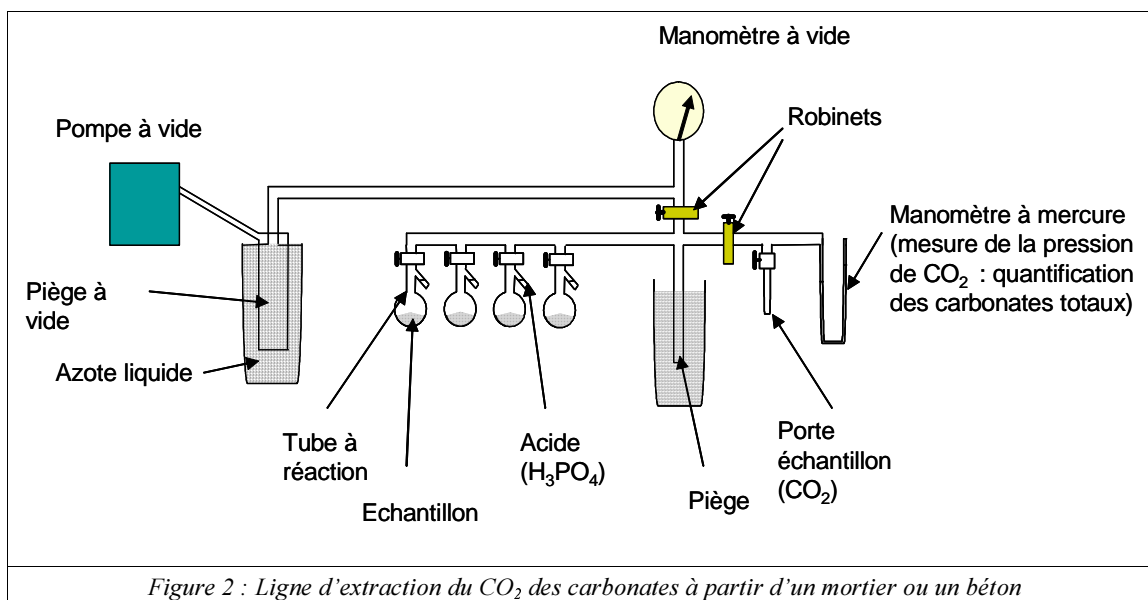
Pour le carbone 13, la référence est le PDB (carbonate provenant du rostre d'une Bellemnite de la "Pee Dee formation" en Caroline du Sud) pour laquelle le $\delta = 0 \text{ ‰}$. La référence pour l'oxygène 18 est une eau Vienna-SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour laquelle le $\delta = 30 \text{ ‰}$.

Ainsi, un échantillon plus riche en isotope lourd que la référence aura un δ positif et les échantillons appauvris (en isotope lourd) auront un δ négatif. La précision absolue des mesures isotopiques est de l'ordre de $\pm 0,02 \text{ ‰}$.

A partir d'un échantillon de mortier ou de béton, le CO_2 total des carbonates (granulats et ceux formés par carbonatation de la chaux ou du ciment) est extrait de la manière suivante :

L'échantillon, broyé est attaqué sous vide à 25°C par un excès de H_3PO_4 à 100 % dans une fiole étalonnée. Le CO_2 issu de la réaction est extrait par pallier de température, et quantifié par volumétrie (figure 2).

Ce CO_2 est ensuite transféré dans le collecteur d'ions isotopes d'un spectromètre de masse pour la mesure des isotopes ^{18}O et ^{13}C .



La chaîne d'extraction du CO_2 a été élaborée au LERM dans le cadre des travaux doctoraux de N. Rafai. Elle constitue l'étape primordiale de la méthode. Les analyses par spectrométrie de masse sont réalisées à l'université d'Avignon (collaboration régulière) par un technicien du LERM.

Les proportions de la calcite néoformée par carbonatation (de la chaux ou des ciments) et des granulats calcaires sont calculées selon la formule suivante :

$$\delta_{\text{granulats calcaires}} \times Q_{\text{granulats calcaires}} + \delta_{\text{carbonates néoformés}} \times Q_{\text{carbonates néoformés}} = \delta_T \times Q_T$$

- $\delta_{\text{granulats calcaires}}$ = δ des carbonates calcaires du sable seul (valeur connue)
- $Q_{\text{granulats calcaires}}$ = quantité des carbonates calcaires du sable dans le mortier (inconnue)
- $\delta_{\text{carbonates néoformés}}$ = δ des carbonates néoformés par carbonatation de la chaux (valeur connue)
- $Q_{\text{carbonates néoformés}}$ = quantité des carbonates néoformés par carbonatation de la chaux (inconnue)
- δ_T = δ des carbonates totaux (carbonates du sable + carbonates néoformés), déterminée par analyse isotopique
- Q_T = quantité des carbonates totaux (carbonates du sable + carbonates néoformés), déterminée par extraction du CO_2 à l'aide de la ligne isotopique

Dans la plupart des cas, les calculs font intervenir uniquement le ^{13}C . Le carbone de la calcite (CaCO_3) néoformée provient uniquement du CO_2 atmosphérique alors que l'oxygène peut avoir plusieurs origines (CO_2 atmosphérique, l'eau de gâchage, l'humidité...).

Ainsi, la quantité des carbonates néoformés est déterminée par :

$$Q_{\text{carbonates néoformés}} = \frac{(\delta_T - \delta_{\text{granulats calcaires}})}{\delta_{\text{carbonates néoformés}} - \delta_{\text{granulats calcaires}}} \times Q_T$$

Ainsi, dans un mortier carbonaté, les quantités de sable calcaire et de la calcite issue de la carbonatation de la chaux peuvent être déterminées. Cette quantification permettra de connaître la quantité de chaux mise à l'origine et de reconstituer le mortier d'une manière assez fidèle, quelle que soit l'époque.