

LES MORTIERS DU CHÂTEAU DE GRAINES À BRUSSON

Lorenzo Appolonia, Giuseppina Bramante*, Annie Glarey*

L'étude de la caractérisation des mortiers du château de Graines s'inscrit dans le cadre d'un projet européen de coopération transfrontalière. Le projet « AVER. Anciens Vestiges En Ruine. Des montagnes des châteaux » a comme objectif de produire des protocoles pour l'approche à l'intervention de restauration et de conservation sur les ruines. L'idée d'une ligne guide pour la méthodologie d'intervention est devenue nécessaire pour une approche systématique à l'évolution de la dégradation de la ruine, qui a souvent conduit à des interventions improvisées, parfois dictées plus par l'urgence du moment que par une méthodologie d'intervention appropriée et programmée.

La définition de ruine s'inscrit dans ce cadre : il s'agit d'un témoignage d'un ensemble dispersé au cours des siècles, dont la structure, désormais privée de ses fonctions d'origine, a été soumise à une lente dégradation due aux facteurs environnementaux, aux agents polluants, aux croissances biologiques, ainsi qu'aux spoliations de la part de l'homme. Tout cela engendre l'illusion que la construction a atteint une stabilité, mais des phénomènes de dégradation imprévus - qui ne laissent pas le temps d'effectuer une enquête diagnostique rigoureuse - sont possibles. Il devient donc fondamental d'effectuer une campagne diagnostique attentive pour la connaissance des matériaux et la programmation de la conservation par le biais d'une confrontation constante entre les différentes figures professionnelles œuvrant sur le chantier.

L'Italie a été le premier et aussi le seul pays à s'être donné des normes spécifiques dans la sphère des biens culturels, incluant aussi le secteur des mortiers historiques.

L'importance de l'étude des mortiers joue un rôle important dans plusieurs domaines, impliquant différentes figures professionnelles :

- dans le **secteur de la conservation**, pour la compréhension des phénomènes de dégradation, de façon à éviter

des problèmes structurels aux bâtiments et pour la formulation de mortiers de restauration compatibles avec les mortiers d'origine ;

- dans le **secteur archéologique**, pour connaître l'origine des matières premières, les technologies de production des mélanges et la connaissance des différentes phases de construction du monument ;

- dans le **secteur de la recherche**, pour l'étude des transformations chimiques et physiques, pour l'identification des additifs, pour la mise au point de nouveaux types de liant et de mortier.

La naissance de nouvelles synergies entre les disciplines historiques et artistiques et les disciplines scientifiques a permis de développer davantage l'étude des mortiers historiques, dont les secrets n'ont pas encore été révélés, suscitant un grand intérêt à l'échelon international. Les nombreuses tentatives de reproduire les procédés de préparation des matériaux d'ancienne conception - d'après les informations tirées de vieilles recettes, les témoignages oraux, les analyses de laboratoire - n'ont pas encore entièrement dévoilé l'art du chantier, à la base de l'habileté manuelle des maîtres artisans d'autrefois. Dans ce cas précis, l'étude des mortiers est née de la nécessité, grâce à la confrontation avec les archéologues, de vérifier le bien fondé des hypothèses formulées pour déterminer les différentes phases archéologiques et de construction du château. Les investigations diagnostiques avaient comme but de caractériser les mortiers pour définir leur composition chimique et minéro-péetrographique et afin d'obtenir des renseignements sur la technique d'exécution, de façon à arriver à planifier les interventions de conservation et de restauration de manière appropriée.

19 échantillons de mortier ont été prélevés de l'escarpe et de l'enceinte externe du côté Sud, puis analysés en laboratoire (tableau 1).

Échantillon	Hypothèse archéologique	Description
AER01		mortier de l'escarpe, sur la droite limite roche
AER02		mortier de l'enceinte, premier trou sur la droite
AER03		mortier de l'escarpe, premier trou
AER04		mortier de l'enceinte, deuxième trou sur la droite
AER05		mortier de l'escarpe, deuxième trou
AER06		mortier de l'enceinte, troisième trou sur la droite
AER07		mortier de l'escarpe, troisième trou
AER08	phase 2	mortier de surface
AER09	phase 2	mortier de surface
AER10	phase 3	mortier de pose
AER11	phase 3	mortier de pose
AER12	phase 3	mortier de pose
AER13	années 1960	mortier de restauration
AER14	phase 1	mortier de surface
AER15	phase 1	mortier de surface
AER16	phase 2-3 ?	mortier de pose
AER17	phase 1	mortier de pose
AER18	phase 2 ?	mortier de pose, angle Sud-Ouest
AER19	phase 3 ?	mortier de pose, angle Sud-Ouest

Tableau 1. Liste des prélèvements.

Techniques d'analyse

Dans le cadre de cette phase diagnostique, une série de déterminations ont été prévues au moyen de différentes techniques d'analyse :

- l'analyse granulométrique, pour obtenir des informations sur la distribution granulométrique des agrégats ;
- la diffractométrie de rayons X (XRD) exécutée grâce à un *Rigaku Miniflex II* avec un générateur à rayons X à haute fréquence caractérisée par un potentiel appliqué au tube de rayons X avec anode en cuivre de 30 KV et les conditions de mesure suivantes : *range 2θ 4-70°*, *step size 0.03°*, *counting time 2 secondes*¹ et un temps total d'analyse de 73 minutes ; cette analyse est utilisée pour l'identification des phases cristallines présentes ;
- l'analyse thermique gravimétrique et différentielle (TG/DTA) exécutée au moyen d'une *Pyris Diamond TG/DTA* en atmosphère d'azote en utilisant une vitesse de réchauffement de 20°C/min pour la détermination quantitative des composants des mélanges et la détermination gaz-volumétrique des composants ;
- la calcimétrie² pour déterminer le contenu d'anhydride carbonique dans les mortiers ;
- la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec des spectres obtenus dans le champ spectral entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ au moyen d'un *Spectrum 2000 Perkin Elmer* pour distinguer la présence dans les mélanges de substances de nature organique et inorganique ;
- l'absorption hygroscopique³ pour distinguer les mortiers sur la base des caractéristiques différentes de la superficie interne ;
- les *spot test* permettent de déterminer les espèces chimiques présentes dans le mortier.

L'étude technologique et morphologique sera complétée par l'observation au stéréomicroscope des échantillons préparés en coupe fine. Les informations obtenues par l'absorption hygroscopique doivent être complétées par l'étude des mortiers de restauration.

Discussion des résultats

Les résultats analytiques proviennent des prélèvements effectués sur l'escarpe et sur l'extérieur de l'enceinte du côté Sud du château (fig. 1).

Au total, 19 échantillons ont été prélevés, 7 sur l'escarpe et 12 sur l'enceinte. Les informations archéologiques des phases de construction sont le résultat des hypothèses formulées par les archéologues sur la base de leurs observations préliminaires du site.

Les questions qui se sont posées pendant les prélèvements concernent en grande partie la possibilité de distinguer les mortiers appartenant aux différentes phases de l'histoire et de la construction du château, de façon à obtenir un instrument en vue, éventuellement, de vérifications et de comparaisons archéologiques.

Ainsi que cela apparaît ci-dessous dans le tableau 2, l'analyse minéralogique XRD effectuée sur les 19 échantillons n'a pas mis en évidence de différences significatives dans les phases cristallines des différentes étapes de construction. Tous les échantillons, en effet, contiennent parmi leurs composants principaux du quartz, du plagioclase et du carbonate de calcium sous forme de calcite ; de plus, ils sont caractérisés par la présence de chlorites, de micas, d'amphiboles, de peu de feldspaths et de serpentine sous forme d'antigorite.

Dans tous les échantillons, l'analyse spectroscopique FTIR a mis en évidence la présence de silicates, de calcites, d'hydroxydes, des traces de nitrates et de substance organique ; par contre, il n'y a que 3 échantillons qui contiennent des sulfates (tableau 3).

L'analyse spectroscopique FTIR, effectuée sur le résidu après l'analyse thermo-gravimétrique TG/DTA, n'a pas fait apparaître de différences particulières dues à des sables différents.

L'analyse thermique exécutée sur les échantillons non modifiés (liant et agrégat moulus ensemble) a permis d'identifier les composants principaux en confirmant les résultats précédents, ainsi que d'en quantifier la présence.⁴



1. En évidence, l'escarpe et l'enceinte extérieure côté Sud.
(Sanguinetti comunicazioni S.r.l.)

Échantillon	Quartz	Calcite	Chlorite	Feldspath	Plagioclase	Mica	Amphibole	Serpentine	Gypse
AER01	22384	8297	tr	tr	15399	1277	tr	35086	
AER02	22328	9853	444	tr	19229	1964	589	tr	
AER03	16300	4756	tr	tr	7982	904	tr	1327	
AER04	30682	1394	646	tr	40546	2847	871	16505	
AER05	26977	4117	486	tr	34503	3123	655	29673	
AER06	39204	1662	642	tr	50210	4505	tr	2500	
AER07	37602	1723	tr	tr	27236	1604	tr	4575	
AER08	35419	7027	710	tr	50081	5366	tr	16485	
AER09	20604	7677	601	4793	20889	3577	tr	12864	
AER10	28975	8339	998	5480	47973	4228	tr	5229	
AER11	28946	5068	707	5939	43170	4993	747	1914	
AER12	3969	15242	tr	tr	6420	869	tr	829	
AER13	23651	6029	571	tr	16006	1785	541	5432	
AER14	16657	15051	1321	tr	34864	5013	1121	9639	
AER15	27396	9062	608	tr	33705	2393	701	14103	751
AER16	34104	5097	1304	6306	39495	5774	909	9048	tr
AER17	37241	8581	1482	Tr	64384	6014	901	9858	
AER18	27260	4118	668	6415	40623	5143	tr	1993	tr
AER19	27901	21735	740	14998	29691	11817	tr	2772	

quartz quartz
calcite calcite
chlorite clinocllore
feldspath microcline
plagioclase albite
mica muscovite, paragonite
amphibole riébeckite
serpentine antigorite
gypse gypse
tr trace

Tableau 2. Tableau récapitulatif de l'analyse par diffraction aux rayons X utilisée pour l'identification des phases cristallines, avec l'indication de l'intensité du pic caractéristique.

Échantillon	CO ₃	SO ₄	SiO ₂	Nitrates	Hydroxydes	Subst. org.
AER01	+++		+++	tr	+	tr
AER02	+++		++	tr	+	tr
AER03	+++		+++	tr	+	tr
AER04	++		++	tr	+	tr
AER05	+++		+++	tr	+	tr
AER06	++		+++	tr	+	tr
AER07	++		+++	tr	+	tr
AER08	+++		+++	tr	+	tr
AER09	+++		+++	tr	+	tr
AER10	+++		++	tr	+	tr
AER11	+++		++	tr	+	tr
AER12	++		++	tr	+	tr
AER13	+++		+++	tr	+	tr
AER14	+++		++	tr	+	tr
AER15	+++	+	++	tr	+	tr
AER16	++	+	+++	tr	+	tr
AER17	+++		++	tr	+	tr
AER18	+++	+	+++	tr	+	tr
AER19	+++		++	tr	+	tr

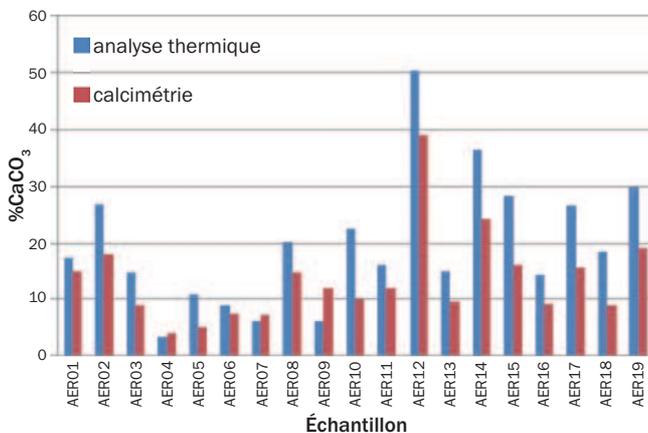
+++ très abondant, ++ abondant, + présent, tr trace

Tableau 3. Tableau récapitulatif de l'analyse FTIR avec attribution semi-quantitative des composants présents.

Échantillon	% Perte de poids				
	<120 °C	120°-200 °C	3701°-500 °C	500°-750 °C	770°-900 °C
AER01		0,14		7,65	1,19
AER02			0,31	11,80	
AER03	0,59			6,50	
AER04				1,60	1,18
AER05		0,14		4,76	1,16
AER06				3,93	
AER07				2,68	0,36
AER08				8,89	
AER09				2,70	
AER10				9,92	
AER11				7,13	0,17
AER12				22,12	
AER13		0,61	0,59	6,67	
AER14		0,12		16,01	
AER15		0,45		12,44	
AER16		0,36		6,39	
AER17				11,73	
AER18		0,46		8,10	0,56
AER19				13,17	0,28

Tableau 4. Analyse TG/DTA exécutée sur les échantillons non modifiés.

Tous les thermogrammes des mortiers ont des courbes endothermiques avec des valeurs de température du pic qui varient de 540-800 °C (décomposition du carbonate de calcium) à 573 °C (transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz). Dans le cas des échantillons AER 15, 16, 18, un pic endothermique a été observé à 120 °C (perte d'eau de cristallisation du sulfate de calcium bihydrate, c'est-à-dire du gypse).⁵ Le tableau 4 reporte les résultats donnés par l'analyse thermogravimétrique : les variations de masse dans les intervalles de température où se vérifient les pertes de poids de l'eau d'hygroscopicité (<120 °C), où apparaît l'eau de cristallisation liée aux sels (120-200 °C), où les hydroxydes se décomposent (370-500 °C), où apparaît de l'anhydride carbonique développée pendant le processus de décomposition du carbonate de calcium (500-750 °C) et où les nitrates et l'antigorite deviennent plus légers (>750 °C). L'analyse thermique permet de remonter à la valeur de CO₂ perdu, au calcul de CaCO₃. Ci-après, cette donnée est mise en relation avec celle qui a été obtenue par la calcimétrie, soulignant ainsi l'utilité et le caractère complémentaire de ces deux techniques d'investigation (fig. 2, tableau 5).

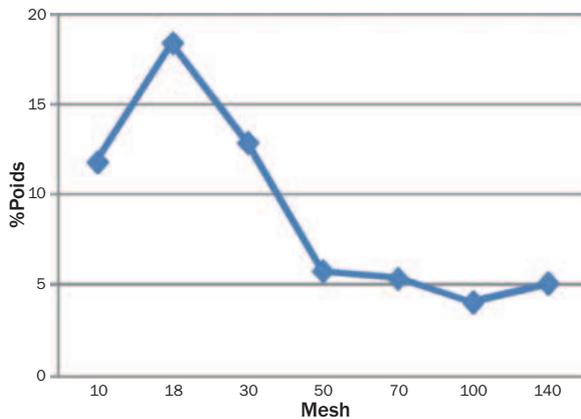


2. Histogramme comparant les pourcentages de carbonate de calcium obtenus par l'analyse thermique et par la calcimétrie.

Si l'on observe les résultats des essais microclimatiques exécutés sur les échantillons de mortier (adéquatement moulus et tamisés à 230 mesh), ils s'avèrent tous négatifs pour ce qui est des amides, des protéines et des huiles. Les polysaccharides, en revanche, sont présents dans neuf échantillons (AER 01, 03, 04, 05, 08, 12, 13, 16, 19) ; ce résultat peut s'expliquer par l'ajout de paille ou d'autres additifs au mélange, ce qui permet de ralentir les phénomènes de prise ou de retrait du mortier lui-même. L'analyse granulométrique ne fait pas apparaître de sélection spécifique de l'agrégat pour les trois phases de construction déterminées par les archéologues. La granulométrie des mortiers est généralement grossière ; dans tous les cas, le pic le plus élevé se situe entre 10 et 18 mesh (fig. 3).

Échantillon	%Ca CO ₃	
	Analyse thermique	Calcimétrie
AER01	17,39	15,07
AER02	26,83	18,09
AER03	14,78	8,91
AER04	3,42	3,94
AER05	10,83	4,95
AER06	8,92	7,39
AER07	6,10	7,26
AER08	20,20	14,85
AER09	6,14	11,82
AER10	22,55	10,02
AER11	16,21	11,96
AER12	50,28	39,10
AER13	15,15	9,47
AER14	36,39	24,30
AER15	28,28	16,07
AER16	14,52	9,08
AER17	26,65	15,67
AER18	18,41	8,96
AER19	29,94	19,25

Tableau 5. Pourcentages de carbonate de calcium.



3. Courbe granulométrique de l'échantillon AER11.

Conclusions

Les techniques d'analyse par lesquelles le matériau a été étudié ont permis d'obtenir une série de données pour caractériser la composition du mortier. Les composants principaux de tous les échantillons ont été déterminés, avec leurs différents pourcentages ; l'utilisation de matières premières de la zone du Val d'Ayas est ainsi confirmée. Les phases cristallines déterminées au moyen de l'analyse XRD s'avèrent les mêmes pour tous les échantillons (quartz, calcite, serpentine plagioclase, micas, chlorites, feldspaths, amphiboles) avec quelques petites variations dans les échantillons AER 15, 16, 18, qui contiennent aussi du gypse. Ces données ont permis de constater que la typologie des agrégats employés dans les mélanges est très semblable pour tous les échantillons, dont la granulométrie est généralement moyenne, et cela semble indiquer que cette matière première provient du même endroit.

Les résultats des analyses témoignent, pour tous les échantillons des différentes phases de construction, de l'utilisation d'un liant à base de carbonate de calcium, avec des pourcentages qui vont de 4 à 25% pour les échantillons de l'escarpe (mortiers principalement maigres) et de 15 à 50% pour ceux de l'enceinte (mortiers normaux ou même gras).

En conclusion, les résultats des analyses font apparaître l'homogénéité des matériaux dans les différentes étapes de construction du château ; puisqu'il s'agit d'un milieu isolé au point de vue géographique, où les échanges commerciaux avaient essentiellement lieu entre les vallées voisines ou avec le fond de la vallée, et aussi en raisons des difficultés économiques, le matériau ne pouvait venir d'ailleurs.

Dans un tel contexte, il est probable que les méthodologies de construction n'aient pas subi d'évolutions technologiques particulières au cours des siècles.

Abstract

The study on the characterization of the mortar used in the castle of Graines of Brusson is included in the European project of cross border cooperation called «AVER. *Anciens Vestiges En Ruine. Des montagnes de châteaux*» and his target is to produce procedures for the approach to the restoring and preservation interventions of the ruins. In this particular case, the study of

the mortar has risen from the need - thanks to the exchange of views among archaeologists - of a test on the suitability of the hypothesis about the spotting of the different archaeological and building stages of the castle. The diagnostic surveys have been oriented towards the characterization of the mortar in order to define the chemical, mineral and petrographical composition and to get information on the implementation technique to obtain a properly planning of restoration and preservation intervention.

1) Le *step size* indique l'ampleur du mouvement du détecteur, alors que le *counting time* indique le temps pendant lequel le détecteur reste fixe sur un angle déterminé.

2) Calcimétrie Norme UNI 11140 de 2004.

3) Absorption hygroscopique Norme UNI EN 12571.

4) A. BAKOLAS, G. BISCONTIN, A. MOROPOULOU, E. ZENDRI, *Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis*, dans « *Thermochimica acta* », 321, 1998, pp. 151-160.

5) A. BAKOLAS, G. BISCONTIN, V. CONTARDI, E. FRANCESCHI, A. MOROPOULOU, D. PALAZZI, E. ZENDRI, *Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice*, dans « *Thermochimica acta* », 269/270, 1995, pp. 817-828.

Cette étude a fait l'objet d'un mémoire de Master en Matériaux et Techniques diagnostiques dans le secteur des Biens culturels - Université de Pise - Département de Chimie et de Chimie industrielle, intitulé *L'approccio metodologico per lo studio di malte antiche per la conoscenza archeologica e per la compatibilità con le malte di restauro: il caso del castello di Graines, un protocollo per il recupero e la valorizzazione*, par Giuseppina Bramante.

*Collaboratrices extérieures : Giuseppina Bramante, étudiante Master en Matériaux et Techniques diagnostiques dans le secteur des Biens culturels, Université de Pise - Annie Glarey, conservateur scientifique.