HAL
open science

Étude des propriétés hydriques et des mécanismesd'altération de pierres calcaires à forte porosité.

Kévin Beck

To cite this version:

Kévin Beck. Étude des propriétés hydriques et des mécanismesd'altération de pierres calcaires à forte porosité.. Minéralogie. Université d'Orléans, 2006. Français. NNT : . tel-00125704

HAL Id: tel-00125704

https://theses.hal.science/tel-00125704

Submitted on 22 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE D'ORLEANS

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

Discipline : **Sciences des Matériaux**

PAR

Kévin BECK

Étude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité

Soutenue le **02 octobre 2006**,

MEMBRES DU JURY :

- Mme Marie-Louise SABOUNGI, professeur – Université d'Orléans	*Présidente*
- Mr Yves GUEGUEN, professeur – Ecole Normale Supérieure de Paris	*Rapporteur*
- Mr Frédéric SKOCZYLAS, professeur – Ecole Centrale de Lilles	*Rapporteur*
- Mr Jean-Didier MERTZ, ingénieur de recherche – LRMH Champs-sur-Marne	*Examinateur*
- Mr Muzahim AL-MUKHTAR, professeur – Université d'Orléans	*Directeur de thèse*
- Mr Alain PLANÇON, professeur – Université d'Orléans	*co-Directeur de thèse*

Etre homme, c'est précisément être responsable. C'est sentir, en posant sa pierre, que l'on contribue à bâtir le monde.

[Antoine de Saint-Exupéry]
Extrait de Terre des hommes

A toi ...

Remerciements

Dans la vie, les hommes sont tous tributaires les uns des autres. Il y a donc toujours quelqu'un à maudire ou à remercier ...

[Madeleine Ferron]

Extrait de Le chemin des dames

Et pour commencer, voilà le paragraphe des remerciements …
J'aurais très bien pu laisser ce que je voulais mettre au début, c'est-à-dire ceci :

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé et/ou soutenu durant ce travail de thèse !
Ils se reconnaîtront …

Mais, il faut bien l'avouer … quelles sont les choses que l'on lit en premier quand on consulte une thèse ?
Ce sont le résumé, la conclusion générale et les remerciements …
Alors, comme je n'aime pas décevoir les gens, les voici !
Mais, n'oubliez tout de même pas de lire le reste …

Ce mémoire de thèse est certes l'aboutissement d'un travail personnel, fruit de quatre années d'efforts, mais c'est surtout le résultat du travail d'un groupe. Ainsi, en espérant que je n'oublierais personne, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin (voire de très loin), à l'existence de ce manuscrit que vous allez lire (si toutefois vous avez le courage d'arriver jusqu'au bout …). Leur aide a pu être aussi bien scientifique, technique, morale ou amicale.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à Orléans au Centre de Recherche sur la Matière Divisé (CRMD : UMR6619), placé sous la direction de Madame Marie-Louise Saboungi, en collaboration avec l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO : UMR6113), placé sous les directions successives de Madame Elisabeth Vergès et de Monsieur Ary Bruand.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma gratitude à tous les membres de mon jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail : Madame Marie-Louise Saboungi, professeur à l'Université d'Orléans et directrice du CRMD, que je remercie d'avoir accepté de présider mon jury de thèse ; Messieurs Yves Guéguen et Frédéric Skoczylas, respectivement professeur à l'Ecole Normale Supérieur de Paris et professeur à l'Ecole Centrale de Lille, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs critiques judicieuses ; Monsieur Jean-Didier Mertz, ingénieur de recherche au Laboratoire de Recherche sur les Monuments Historiques à Champs-sur-Marne, pour sa connaissance des pierres et de leurs altérations ainsi que pour ses remarques pertinentes sur mon travail. Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse, Monsieur Muzahim Al-Mukhtar, professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir été à l'origine et surtout encadrant principal de ces travaux. Je lui adresse mes remerciements les plus sincères pour m'avoir guidé, conseillé, encouragé, supporté (surtout durant la rédaction !), pour m'avoir appris à tirer le côté positif de chaque résultat (et par moment, ce n'est pas évident …), et pour n'avoir jamais douté de moi (contrairement à moi-même …) durant ces années de thèse initiée par un sujet de stage de DEA qui m'avait à l'époque déjà frappé par son originalité. J'adresse aussi ma reconnaissance à Monsieur Alain Plançon, professeur à l'Université d'Orléans et co-directeur de cette thèse, pour ses remarques qui m'ont aidé à avoir un regard extérieur et du recul sur mes travaux. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Olivier Rozenbaum, maître de conférences à l'Université d'Orléans qui a participé à l'encadrement de cette thèse, pour sa rigueur scientifique, ses critiques constructives et ses conseils avisés.

Pour mener à bien ce travail de recherche qui constitue cette présente thèse, j'ai du côtoyer un certain nombre de personnes et leur contact fut particulièrement enrichissant. Je tiens donc à saluer comme il se doit les personnes suivantes : Philippe Badets (dit Fifi le mécano) pour sa sympathie et pour les innombrables bricolages qu'il a pu faire afin que les différents montages de mes manips voient le jour et fonctionnent en plus … ; Patrick Baillif pour les mesures d'ICP ; Luc Barbanson pour m'avoir aidé à force de discussions géologiques à me rendre compte que les traces de cuivre et d'étain dans mes pierres n'étaient dues qu'à des éclats provenant de la scie circulaire qui est en bronze (^_^) ;

Ary Bruand pour m'avoir dépanné pour les mesures de porosimétrie au mercure et ses conseils sur l'analyse des courbes d'intrusion ; Thomas Cacciaguerra pour m'avoir aidé à piéger dans la résine mes petits bouts de pierre (la résine durcit au bout de 47 minutes !! pas 48 …) ; Toum Cam pour m'avoir dépanné avec les pompes à vide et pour son aide dans les manips de DRX, ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité ; Sandrine Delpeux pour ses conseils avisés en chimie ; Sylvain Janiec pour la réalisation des sections polies ; Xavier Laure pour le codage de la macro Excel servant à l'analyse d'image (le code est à l'annexe D) ; Jacky Marie, Rose-Marie Mineau et Laurent Gouleuf qui se sont succédés pour faire fonctionner le porosimètre à mercure qui avait bien des soucis de santé (paix à son âme porosimétrique !) ; Guy Pesnel pour la réparation de l'enceinte climatique réfrigérée (appelé aussi "frigo à Kévin") qui m'a servi pour les essais de gel/dégel qui ne sont pas présentés dans ce manuscrit (le tuffeau blanc résiste un peu plus au gel que la pierre de Sébastopol … et par les cycles de gel/dégel, le tuffeau blanc s'altère principalement par gélidisjonction alors que la pierre de Sébastopol se désintègre de façon granulaire ! … pfff, et dire que je met encore des résultats même dans mes remerciements …) ; Alain Pineau pour ses conseils sur la DRX sur poudre et sur l'ATG ainsi que pour sa sympathie et sa bonne humeur (et aussi pour nos débats sur Harry Potter … et je le dis encore : je suis sûr que Severus Rogue est un gentil !!! ou du moins, il n'est pas réellement avec Voldemort !! bon, le tome 7 sortira dans quelques mois alors patience …) ; Christiane Pipeau pour son aide en paillasse de chimie et pour son éternelle gentillesse ; Isabelle Rannou et Fabrice Muller pour leurs précieux conseils dans les manips de DRX en massif ; Annie Richard et Caroline Andreazza pour les longues heures passées au MEB à rechercher des zones intéressantes pour les clichés (les paysages au cœur du tuffeau sont vraiment superbes et toujours variés !) ; Jean-Louis Robert pour les discussions géologistiques.

Je me dois également de remercier la carrière de tuffeau LUCET à Saint-Cyr-en-bourg pour nous avoir fourni le matériau de base pour mes travaux (le tuffeau blanc) et pour l'accueil qu'ils nous ont réservé, ainsi que la carrière ROCAMAT à Saint-Maximin pour nous avoir donné un petit échantillon de 100 kg de pierre de Sébastopol (Saint-Vaast-les-Mello en fait …).

Je tiens aussi à adresser ma reconnaissance à François Ier que je n'ai malheureusement pas connu mais à qui on doit la construction du château de Chambord, le premier monument en tuffeau que j'ai visité et qui m'a donné quelques unes des belles photographies d'altérations présentées ici !

Ces remerciements ne seraient pas complets sans un merci aux amis et à ceux qui font que chaque journée est ensoleillée, même si il pleut … Ces personnes n'ont pas contribué directement à mon travail mais sans eux, rien n'aurait pu être fait ! Et comme dirait Epicure, que je n'ai malheureusement pas connu lui aussi : « Ce n'est pas tant l'intervention de nos amis qui nous aide mais le fait de savoir que nous pourrons toujours compter sur eux ! » … Je tiens donc à exprimer mes plus chaleureux remerciements à une "grande" amie (ceux qui la connaissent comprendront les guillemets … ^_^), camarade de promo et voisine de bureau : Nathalie Bouet. Sa gentillesse, son dynamisme, son sourire et son éternelle bonne humeur ont toujours été d'un grand soutient. Merci aussi aux amis bordelais du sud : Gérald Lelong, docteur à venir : coming soon 2007, et Vincent « Caouette » Léon, autre docteur millésime 2006 (grand cru !), pour leurs sympathies internationalement reconnues et pour les moments post-travail/déconne du soir avec pauses miam-miam et glou-glou en squatte de leur bureau (magnéto Serge ! et on ne bouge pas pendant le jingle !). A ce trio de joyeux lurons, on doit aussi ajouter le Schumacher de la Ford fiesta 1984, Julien Dudognon, un "exilé" du bâtiment de la fac qui connaissait bien l'heure d'ouverture de la cafèt' à gégé et à qui on doit, entre autre, le fameux sampler (magnéto Serge !) … et bien sûr Romain Fleurier, le maître du magnétisme et vampire à ses heures, qui nous impressionne tous par ses infos farfelus, e.g. les bijoux très spéciaux ;-), et son savoir

en physique (Mes hommages à Elen, sa dame). Et à cette joyeuse équipe se sont greffés d'autres jeunes comme Hinda Dabboue, la relève du Sud (boudi !), la post-doc de Sean-Paul au sourire ultra-bright ; Yasin « Maître Yas » Eker, le footballeur-chimiste-philosophe détenteur officiel de la marque « Yas la classe » ; Haytam Kasem, l'homme des freins carbone-carbone et qui a de l'avenir au bowling ; Mathieu Monville, l'homme des cellules photovoltaïques et pro du tango ; José Penuelas, l'homme en nanoparticules qui a oublié son peigne chaque matin ; Thua-Tri Van, l'homme qui rigole tout le temps et par ailleurs, petit apprenti au pays de tuffeauland ; Irena Milosevic, la future maîtresse du magnétisme qui reprend le titre d'unique thésarde du labo, détenue fut une époque par une ancienne "grande" doctorante (cf. début de ce paragraphe).

En plus du bloc thésard actuel, il est bien sûr nécessaire de remercier mes amis doctorants algériens, Ratiba (camarade de promo elle-aussi) ainsi que Rissel et Fatima (le béton, ce n'est pas si loin de la pierre) et tunisien, Sihem (merci pour les leçons d'arabe) ; ainsi que les anciens thésards et post-docs du labo : Philippe (le véritable "couteau suisse – marteau pilon"), Alex, Jérôme, Yannick, Ahmed, Ahmad, Amina, Lavinia, Conchi (la chimiste ornithologue …). Je remercie également, pour l'ambiance joviale qu'elle crée au laboratoire, les piliers de la pause-café (parti ou encore là) que sont, en plus des thésards bien sûr, Claire, Thomas (le même précité avant), Xavier (le même précité avant), Nani, Fabienne M. (relectrice officielle des thèses), Fabienne W., Jean-Paul (dit Sean-Paul par Hinda …), Yann, Jean-Michel M., et Nicole (Agent NN) ! Merci aussi à Matthieu Angeli, thésard sur les cailloux à Cergy-Pontoise, que je remercie pour nos discussions intéressantes sur la vie des pierres (et aussi de m'avoir mis en référence dans sa publi …). Un dernier clin d'œil aussi à la valse des stagiaires qui sont passés au labo et qui égayaient les couloirs comme par exemple Aurélie F. qui m'a appris à égoutter mon sachet de thé bien comme il faut et qui m'a aidé à choisir la couleur de ma cravate pour ma soutenance de thèse ; Pierre à qui je suis fier d'avoir appris le salut de main Vulcain ; Carine qui doit encore se souvenir de l'aspect contraignant des essais de gel/dégel (12h de gel et 12h de dégel et l'enceinte n'est pas automatique …) et à qui je remercie de m'avoir appris à jouer aux dames chinoises.

Je souhaiterais faire part de ma profonde amitié et de mes sincères remerciements à mes amis de prépa : Benoît Barbarant, un vrai EDF-man à qui on doit plus que la lumière (Mes hommages à Séverine, sa dame et à leur petite Juliette qui est née un mois après ma soutenance …) ; Fabien Claveau, le VTTiste automaticien qui m'a fait comprendre que les espaces vectoriels pré-hilbertiens de dimension 12 avaient une réelle application pratique ; Matthieu Petit, le physicien/historien/globe-trotter, accessoirement bouquetin des alpes en randonnée, pour les conversations psycho-analytico-dépressives sur la condition et le devenir du doctorant moyen. J'adresse aussi tous mes remerciements à ma famille (Maman ; Maud ; Christel et Jean ; Eric et Babette et leur petite Jamie-Lee qui m'obligeait à jouer à la bataille navale pour m'empêcher de lire mes publis) pour leurs encouragements et leur soutient. Et je tiens également à rendre hommage à certains enseignants qui ont marqué ma scolarité : Mr et Mme Faucard (qui m'ont appris à lire, écrire et compter ! et ça, c'est quand même bien utile), Mr Gauthier (qui m'a fait découvrir l'intérêt de l'Histoire et aussi le Seigneur des Anneaux), Mme Lecoeur (qui m'a fait comprendre que la physique-chimie, c'était rigolo …), Mr Foirien (à qui je dois le fait d'avoir compris qu'un livre, ça racontait principalement une histoire et donc que c'est beaucoup plus qu'un tas de caractères noirs sur du papier blanc), Mr Marotte (pour mon choix définitif de la physique-chimie et mon goût ludique de l'enseignement) et Mme Piétri (à qui je dois mon choix d'orientation pour mes études supérieures qui ont conduit finalement à cette thèse).

En dernier lieu, et n'étant jamais mieux servi que par soi-même, je tiens à me féliciter et à me remercier (même si j'ai néanmoins certaines bonnes raisons de me maudire …) d'avoir atteint l'objectif que je m'étais fixé !

- Sommaire -

Introduction générale……... 1

1ère partie : L'altération de la pierre en œuvre…….. 7

Chapitre 1 : Les formes d'altérations rencontrées et étude de cas…… 9

1. Constat des différents types d'altération…… 11

1.1. Les altérations physiques…….. 12

1.1.1. Les dissolutions et ravinements…… 12

1.1.2. Le gel…… 12

1.1.3. Les dilatations…….. 13

1.1.4. Les charges mécaniques…….. 13

1.2. Les altérations chimiques…….. 13

1.2.1. Les patines…… 13

1.2.2. Les croûtes noires…… 15

1.2.3. Les efflorescences…… 17

1.2.4. Les plaques…….. 18

1.2.5. Les altérations sableuses et alvéolisations…….. 20

1.3. Les agents biologiques…….. 22

1.4. Autres facteurs favorisant l'altération…….. 24

1.4.1. La compatibilité pierre-mortier……... 24

1.4.2. La compatibilité pierre-pierre……. 25

2. Une étude de cas : observation et analyse d'un tuffeau altéré in-situ…….. 26

2.1. Présentation et description macroscopique……..…. 26

2.2. Etude des propriétés d'imbibition……..... 27

2.3. Etude des propriétés mécaniques……..… 32

2.4. Modification de l'espace poral……. 33

2.4.1. D'un point de vue visuel…….. 34

2.4.2. D'un point de vue quantitatif…….. 36

2.5. Modification minéralogique……..... 39

2.5.1. D'un point de vue visuel…….. 40

2.5.2. D'un point de vue qualitatif…… *42*
2.5.2.a. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre…… 43
2.5.2.b. Caractérisation par diffraction des rayons X sur massif……. 46
2.5.3. D'un point de vue quantitatif…….. *50*
2.5.3.a. Analyse chimique élémentaire……... 50
2.5.3.b. Analyse thermogravimétrique…… 52
2.5.3.c. Cartographie élémentaire et analyse d'image……. 53

3. Conclusion……. 56

2ème partie : Caractérisation hydro-mécanique des pierres étudiées... 59

Chapitre 2 : Caractérisation morphologique des matériaux……. 61

1. Description macroscopique…….. 63

2. Le squelette solide…….. 64
2.1. Minéraux en présence……. 64
2.2. Proportion des minéraux……. 65
2.3. Morphologie des minéraux……. 66
2.3.1. Observation des minéraux constitutifs…….. *66*
2.3.2. Répartition en taille de grains…….. *71*

3. Le milieu poreux…… 72
3.1. Densités et porosité totale……... 73
3.2. Observation des effets d'échelles……... 74
3.3. Morphologie du milieu poreux……... 77
3.3.1. Distribution porale…… *77*
3.3.2. surface spécifique…….. *79*

4. Conclusion…….. 81

Chapitre 3 : Etude des propriétés hydriques……... 83

1. La rétention d'eau……. 85
1.1. Description des techniques d'imposition de la succion…….. 86
1.2. Résultats expérimentaux……. 89
1.3. Distribution porale estimée par la courbe de rétention d'eau……. 93

2. Le transfert d'eau…….. 95

2.1. Le transfert par phase liquide……. 96
2.1.1. L'imbibition…….. *96*
2.1.1.a. Cinétique d'imbibition et anisotropie…….. 96
2.1.1.b. Profil de teneur en eau durant l'imbibition…….. 100
2.1.1.c. Saturation par immersion……. 101
2.1.1.d. Hauteur limite pour l'imbibition……... 102
2.1.1.e. Cinétique d'imbibition selon l'état hydrique initial…….. 105
2.1.2. La perméabilité à l'eau…….. *106*
2.1.2.a. Principes théoriques…….. 106
2.1.2.b. Dispositif expérimental……. 108
2.1.2.c. Résultats et discussion…….. 19
2.2. Le transfert par phase gazeuse…… 114
2.2.1. La perméabilité à la vapeur……... *114*
2.2.1.a. Principes théoriques…….. 114
2.2.1.b. Dispositif expérimental……. 115
2.2.1.c. Résultats et discussion…….. 116
2.2.2. L'évaporation…… *120*

3. Conclusion…….. 124

Chapitre 4 : Etude du comportement mécanique selon l'état hydrique……... 125

1. La résistance à la compression……. 127
1.1. Description du dispositif expérimental…….. 127
1.2. Résultats expérimentaux…… 128

2. La résistance à la traction (méthode indirecte)…….. 132
2.1. Description du dispositif expérimental…….. 132
2.2. Résultats expérimentaux……. 133

3. La vitesse de propagation du son……. 135
3.1. Description du dispositif expérimental…….. 135
3.2. Résultats expérimentaux……. 136

4. La dilatation hydrique…….. 138
4.1. Description du dispositif expérimental…….. 138
4.2. Résultats expérimentaux…… 138

5. Conclusion…….. 140

3ème partie : La durabilité de la pierre en œuvre……... 143

Chapitre 5 : La compatibilité pierre-pierre : Essai de vieillissement des pierres par cyclage imbibition-séchage……. 145

1. Méthodologie expérimentale…… 147

2. Modification des propriétés d'imbibition…… 147

3. Description macroscopique…….. 152

4. Modification de l'espace poral……. 153
4.1. D'un point de vue visuel…… 153
4.2. D'un point de vue quantitatif…….. 155

5. Modification minéralogique……. 156
5.1. D'un point de vue visuel……. 156
5.2. D'un point de vue qualitatif…… 158
5.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre……. 158
5.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X sur massif…….. 158
5.3 D'un point de vue quantitatif……... 159
5.3.1. analyse chimique élémentaire…… 159
5.3.2. Cartographie élémentaire……... 160

6. Conclusion…….. 162

Chapitre 6 : La compatibilité pierre-mortier : Comportement hydrique et mécanique des joints de mortier……... 165

1. Introduction……... 167

2. Caractérisation des matériaux……. 168
2.1. La chaux aérienne…….. 168
2.1.1. Composition chimique…….. 168
2.1.2. Granulométrie de la chaux en poudre…….. 168
2.2. La poudre de pierre…… 169
2.2.1. Composition chimique…….. 169
2.2.2. Granulométrie de la poudre de pierre…….. 169
2.2.3. Réactivité à la chaux……. 171

3. Etude de la pâte de mortier et préparation……. 171
3.1. Consistance de la pâte de mortier……... 171

3.2. Temps de prise de la pâte de mortier…….. 173
3.3. Compressibilité de la pâte de mortier……. 174
3.4. Formulation et préparation du mortier…… 175

4. Propriétés mécaniques…….. 176
4.1. Mortier durci……... 176
4.2. Pierres jointes par le mortier……... 177

5. Propriétés d'adsorption capillaire (imbibition)…….. 179
5.1. Mortier durci……... 179
5.2. Pierres jointes par le mortier……... 180

6. Caractérisation microscopique du mortier durci……... 182

7. Conclusion…….. 184

Conclusion générale et perspectives…… 187

Références bibliographiques……... 193

Annexes……... 207

Introduction générale

On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres !
mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.
[Henri Poincaré]

Introduction générale

La problématique de la préservation de notre patrimoine bâti est un défi culturel et scientifique. L'objectif principal de cette thèse concerne l'étude, par une approche multi-échelles, du comportement des pierres de monuments vis-à-vis de l'altération. En effet, il convient d'analyser et de comprendre les mécanismes induisant les altérations des pierres en œuvre avant d'entreprendre des recherches sur les techniques de restauration et de conservation.

La roche est un matériau naturel et complexe, constitué d'un ou plusieurs types de minéraux. L'assemblage plus ou moins compact de ces minéraux laisse une porosité plus ou moins importante. La roche, une fois extraite, devient pierre. Mise en œuvre, elle est alors soumise à un environnement en perpétuel changement dont la nature ainsi que l'amplitude de ses variations peuvent le rendre extrêmement agressif. Ainsi devenue matériau de construction, son devenir est lié inexorablement à l'édifice qu'elle constitue. Le vieillissement des pierres est un phénomène naturel et inéluctable. Et l'augmentation de la pollution atmosphérique, favorisée par l'activité humaine, accentue l'ampleur des altérations rencontrées. Néanmoins, il est possible de limiter la dégradation des bâtiments en pierre par des moyens préventifs à défaut d'être curatifs. La restauration des monuments anciens se fait généralement par un remplacement des pierres les plus abîmées. Les pierres utilisées en restauration et les pierres du site doivent présenter une teinte et certaines propriétés physiques semblables. L'idéal serait d'utiliser en restauration la même pierre qui a été utilisée lors de la construction. Malheureusement, le nombre de carrières fournissant les chantiers de restauration devient limité par rapport à la diversité de pierres mises en œuvre originellement. Il convient, en parallèle de l'emploi de techniques de conservation qui peuvent s'avérer lourdes et coûteuses, de veiller à bien choisir les matériaux utilisés comme les pierres de remplacement et les mortiers. En effet, un des points importants concernant la conservation des pierres en œuvre reste la compatibilité entre les matériaux. C'est pourquoi, afin d'améliorer la durabilité des restaurations de monuments, il est nécessaire de caractériser de manière précise les pierres de construction tant du point de vue morphologique que du point de vue du comportement hydrique. En effet, le vecteur principal des phénomènes d'altération est l'eau. Car les matériaux de construction poreux tels que les pierres captent facilement l'eau suivant les conditions environnementales (humidité de l'air, eau de pluie, remontées capillaires provenant du sol), et cette eau peut ensuite circuler à travers le réseau poreux. Ainsi, les flux d'eau à travers la pierre affectent de manière importante son comportement et peuvent générer divers types d'altérations. En effet, l'eau peut agir de manière directe (gel, dissolution sélective de minéraux, recristallisation, …) comme de manière indirecte (transport des sels solubles, favorisation de l'activité biologique, …). Le comportement des pierres vis-à-vis de l'altération étant directement lié aux phénomènes de transfert hydrique, une étude détaillée des propriétés de transfert d'eau dans les pierres est donc essentielle.

Dans la plupart des classifications des pierres de construction (Dinkel, 1997 ; site web *mémoire de pierre*), les fiches d'identité présentées fournissent des informations générales macroscopiques comme l'aspect visuel, la résistance mécanique et la porosité totale. Ces simples caractéristiques apparaissent nettement insuffisantes pour distinguer le comportement des pierres et ainsi faire le choix adéquat vis-à-vis de la durabilité de la restauration. Ainsi, le travail de recherche présenté dans ce mémoire de thèse concerne deux pierres de construction qui ont été choisies à titre d'exemples pour montrer la nécessité d'une étude approfondie visant à bien distinguer deux pierres dont les caractéristiques principales sont très proches : le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol. En effet, ces deux pierres calcaires sédimentaires sont caractérisées toutes deux par une forte porosité de l'ordre de 45% pour une résistance à la compression assez proche de l'ordre de 10 MPa. Cependant, les altérations observées sur les édifices construits avec ces deux pierres apparaissent très différentes.

Le tuffeau blanc est une roche calcaire blanchâtre d'âge géologique Turonien moyen (crétacé supérieur, -90 millions d'années). Le nom de Tuffeau vient du latin *tofus* signifiant *pierre spongieuse*. L'étymologie indique clairement la caractéristique principale de ce matériau : sa forte perméabilité liée à sa forte porosité. Elle est abondante en Touraine, pays du tuffeau, et dans le Saumurois. C'est la pierre des châteaux de la Loire et de la plupart des maisons anciennes de la région. Elle est utilisée dans tout le Val de Loire, d'Orléans à Nantes. La blancheur et la relative ductilité de cette pierre ont permis la construction de façades aux sculptures élégantes. Par exemple, les châteaux de Chambord, de Chenonceau, de Blois, de Saumur et d'Amboise sont construits en tuffeau de même que les cathédrales de Tours et de Nantes. Très utilisées au XVIème siècle dans l'édification des châteaux de la Loire et au XIXème siècle dans le cadre des différentes politiques de restauration du patrimoine, la plupart des anciennes carrières de tuffeau (comme par exemple la carrière de Bourré) sont aujourd'hui reconverties en caves ou en champignonnières, ou bien encore en habitations troglodytiques (région de Saumur). La famille des tuffeaux regroupe plusieurs microfaciès suivant le lieu d'extraction (Dessandier, 1995). Le tuffeau blanc présenté ici est un tuffeau de Saumur qui a été prélevé dans la carrière Lucet à Saint-Cyr-en-Bourg, dans le Maine-et-Loire.

La pierre de Sébastopol (appelée aussi pierre de Saint-Vaast-les-Mello) est une roche calcaire de couleur beige crème d'âge géologique Lutétien moyen (Eocène, -45 millions d'années). On la trouve principalement au nord de la région parisienne, et cette pierre a servi pour la construction et la restauration de divers monuments de l'Oise comme le château de Mello, et aussi à Paris (église Saint-Augustin, la préfecture de police de Paris, anciennement appelée caserne de la cité, la mairie du 3ème arrondissement, …). La pierre de Sébastopol a été prélevée dans la carrière Rocamat de Saint-Maximin, dans l'Oise.

Le travail de recherche réalisé au cours de cette thèse se présente en trois grandes parties :

Tout d'abord, pour comprendre les mécanismes de l'altération des pierres en œuvre, il est nécessaire d'observer les différents types de dégradations sur sites afin de déterminer les morphologies d'altération préférentielles des pierres selon les conditions d'exposition, leurs causes et les facteurs extérieurs amplifiant leur développement. Cette observation, présentée au chapitre 1, est confortée par la caractérisation d'un échantillon de pierre vieillis naturellement sur site afin de déterminer les principaux agents responsables de l'altération ainsi que les modifications minéralogiques et texturales générées par les processus d'altération.

Dans un second point, il est nécessaire de bien connaître la pierre non-altérée du point de vue de sa composition, de sa constitution et surtout de son comportement vis-à-vis de l'eau. Pour ce faire, la caractérisation complète des minéraux constitutifs de ces deux pierres de porosité totale similaire a été entreprise au chapitre 2, en utilisant différentes techniques complémentaires (diffraction des rayons X, analyse chimique, analyse thermo-gravimétrique, microscopies optique et électronique) ainsi que l'analyse de la morphologie de leur milieu poreux (porosité totale à l'eau, porosimétrie au mercure, adsorption d'azote). Ensuite, l'eau étant l'élément majeur dans les phénomènes d'altération, l'étude des propriétés hydriques est effectuée au chapitre 3, et concerne la capacité de rétention d'eau des pierres, ainsi que les propriétés de transfert de l'eau sous forme liquide (imbibition, perméabilité à l'eau en milieu saturé) et sous forme vapeur (perméabilité à la vapeur en milieu non-saturé, cinétique d'évaporation). Le comportement hydro-mécanique est aussi étudié au chapitre 4, afin d'observer l'évolution des caractéristiques mécaniques (résistances en compression et en traction, vitesse du son) en fonction de la proportion d'eau contenue dans la pierre.

Une dernière partie est consacrée à la durabilité des pierres mises en œuvre par deux approches complémentaires avec l'étude de la compatibilité entre pierres et de la compatibilité entre la pierre et le mortier. En effet, pour les deux pierres étudiées, un essai de vieillissement artificiel des pierres est présenté au chapitre 5. Cet essai consiste par l'imposition de cycles imbibition-séchage avec une simple action de l'eau sans aucun polluant ajouté. Le comportement des deux pierres face à ce même processus d'altération est alors comparé. Et par ailleurs, la durabilité des pierres en œuvre dépendant de tous les éléments du bâtiment, une étude préliminaire, réalisée au moyen d'une caractérisation hydro-mécanique des joints de mortier, est proposée au chapitre 6 afin de déterminer les critères de compatibilité entre le mortier et les pierres en œuvre.

Enfin, une synthèse des résultats obtenus lors de cette étude est présentée en conclusion générale, en insistant sur les éléments principaux permettant d'assurer la compatibilité optimale entre les différents matériaux de construction. Et des perspectives ouvertes grâce à ce travail sont ensuite développées.

1ère partie :

L'altération de la pierre en œuvre

Chapitre 1 :
Les formes d'altérations rencontrées

La pierre est immortelle ... l'érosion aussi !
[Yann Bloyet]

Chapitre 1 :
Les formes d'altérations rencontrées

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents types d'altérations rencontrées sur les pierres en œuvre. Un bilan des observations est réalisé avec, en illustration, quelques exemples de dégradations concernant le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol. De plus, une étude de cas sur un tuffeau en œuvre est présentée afin d'observer en détail les modifications minéralogiques et texturales apparues.

1. Constat des différents types d'altérations

Lorsque la roche est extraite pour devenir pierre, le matériau subit un bouleversement important : l'état métastable (variation lente des conditions environnementales) dans lequel elle se trouvait est rompu. La pierre est alors soumise à un milieu en perpétuel changement dont l'amplitude de ses variations peut le rendre très agressif. Et ce phénomène s'est accentué par le rapide développement des polluants atmosphériques au cours du dernier siècle (Price, 1995).

Le phénomène de dégradation des pierres est principalement gouverné par les conditions climatiques (pluie, froid, soleil, vent, pollution atmosphérique, …), par la morphologie du bâtiment (sculptures, façades, corniches, balcons, encadrement de fenêtres, …) et l'exposition (faces Nord, Est, Sud, Ouest vis-à-vis des phénomènes météorologiques, parties basses vis-à-vis de l'influence du sol) mais aussi par la nature de la pierre elle-même (composition minéralogique, structure de porosité).

On distingue donc différentes morphologies d'altérations liées aux différents types de conditions environnementales. Et classiquement, ces altérations et dégradations peuvent se regrouper en trois catégories principales (Jeannette, extrait de Philippon, 1992) : les altérations physiques, qui résultent d'une dissociation des constituants de la pierre mais sans en modifier la composition minéralogique ; les altérations chimiques où les minéraux de la partie superficielle sont transformés par apport ou départ d'éléments ; et les altérations d'origine biologique.

La dégradation des pierres sur un bâtiment résulte en général de la combinaison de ces trois processus principaux. Les exemples d'altérations présentées ici affectent toutes les pierres employées dans les constructions mais elles sont illustrées uniquement dans le cas du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol.

1.1. Les altérations physiques

1.1.1. Les dissolutions et ravinements

Les ravinements se produisent sur des éléments exposés à des ruissellements accidentels (sous des gargouilles, des chéneaux défectueux, …) et ils sont dus à une simple érosion mécanique provoquée par l'écoulement de l'eau. Les formes en relief sont rongées (Figure I.1) et les sculptures réduites à l'état de ruines. Les dissolutions affectent tous les minéraux des pierres exposées à des lessivages importants et plus particulièrement la calcite, et se traduisent par une usure superficielle de la pierre. Une accumulation de débris de roche peut souvent s'observer à la base des murs (Figure I.2). Camuffo (1995) estime que la dissolution est d'autant plus importante que le flux d'eau ruisselant est important et à régime turbulent. Ce lessivage empêche l'accumulation de poussières atmosphériques et emporte les éventuels produits d'altération. Les dissolutions sont d'autant plus intenses et rapides que les eaux de pluie sont acides (Morse, 2002 ; Bravo, 2006) ; c'est pourquoi elles sont amplifiées par la pollution atmosphérique (Johnson, 1996).

(a)

(b)

Figure I.1 (ci-dessus) : érosion des reliefs sculptés en tuffeau
I.1.a : partie d'un mur du château de Chambord ;
I.1.b : encadrement de porte de l'hôtel d'Effiat à Montrichard.

Figure I.2 (ci-contre) : mur en tuffeau rongé par les dissolutions (Donjon de Montrichard)

1.1.2. Le gel

Quand la température de la pierre devient suffisamment basse, l'eau contenue dans les pores peut geler. L'action du gel provoque des dégradations sur les pierres quand leur teneur en eau atteint une valeur critique, propre à chaque pierre, pour laquelle il n'y a plus assez d'espace vide dans le milieu poreux pour permettre la cristallisation de la glace sans exercer de pression destructive (Chen, 2004).
En effet, le comportement du gel résulte du couplage entre l'expansion volumique de 9% lors de la transition eau-glace (Prick, 1995) ; les effets d'interphase qui gouvernent le processus de cristallisation

via la distribution en taille de pores, l'eau ne gelant pas dans les capillaires les plus fins grâce aux énergies impliquées à l'interface solide-liquide (Remy, 1993) et les transports d'eau surfondue au sein du réseau poreux dont le phénomène de cryosuccion qui entraîne l'eau des sites non gelés vers les pores déjà gelés. C'est en effet, la pression hydraulique développée par l'eau poussée par les cristaux de glace qui engendre ce type de détérioration (Thomachot, 2002). La gélifraction affecte surtout les roches sédimentaires bien litées et provoque des éclatements ou des fractures qui écartent les lits les uns des autres ou qui divisent les pierres en tranches épaisses de plusieurs centimètres. Par ces phénomènes, on peut donc observer soit un écaillage en surface, une désagrégation sableuse, ou bien un délitage de la pierre sous forme de plaquettes (appelé gélidisjonction) ou encore un éclatement de la pierre.

1.1.3. Les dilatations

Les pierres soumises à des variations brusques de température et/ou de saturation en eau peuvent subir des dilatations thermiques et hydriques dont l'importance varie en fonction de leur nature minéralogique et de la structure de leur milieu poreux. Les argiles qui gonflent en présence d'eau jouent souvent un grand rôle dans la dilatation hydrique des roches de même que certains hydroxydes et les calcites finement cristallisées. La répétition des dilatations hydriques entraîne un décollement de plaques dont la surface et l'épaisseur correspondent à la partie de la pierre imbibée à chaque cycle. Ce type de plaque se distingue de certaines altérations chimiques (voir paragraphe I.1.2.4) car elles ne présentent pas à leur base de concentration en sels.

1.1.4. Les charges mécaniques

Ce type de détérioration est directement lié à la structure du bâtiment. En effet, sous l'action de sollicitations trop importantes pour la qualité de la roche, les contraintes peuvent provoquer la fissuration et même la rupture d'un élément (Rautureau, 2001). Les causes les plus fréquentes en sont le mauvais remplissage des joints de mortier ou l'utilisation d'un mortier inadéquat, les poses de parpaings en délit ou bien la perte de résistance mécanique dû à la saturation de la pierre en eau (Mamillan, 2003).

1.2. Les altérations chimiques

1.2.1. Les patines

Les pierres anciennes ont souvent une couleur plus foncée, proche de l'ocre, et une texture plus satinée qui leur donne un aspect lisse, comparé à celles tirées de carrière. On dit couramment qu'elles sont patinées. La formation d'une patine est la réaction première de la roche quand elle est extraite de la carrière et mise en œuvre. Elle forme ainsi un épiderme superficiel plus ou moins induré. Son

épaisseur, sa couleur, sa composition dépendent de la nature et de l'âge de la pierre ainsi que des conditions environnementales (Figure I.3). L'aspect en épiderme s'observe facilement sur la figure I.3.a où on peut distinguer nettement, sur une main courante en tuffeau, une patine ocre d'aspect lustré et le cœur de la pierre qui reste blanchâtre. Les patines peuvent se former rapidement comme le montre la figure I.3.b où une pierre neuve posée en 1998 s'est recouverte d'une fine pellicule ocre d'aspect satiné. Les patines couvrent généralement les surfaces exposées aux intempéries et donc soumises à des alternances d'imbibitions et de séchages, et elles ne se forment pas de façon homogène sur toutes les pierres d'un monument. Sur les pierres situées à l'abri des intempéries, ou au contraire soumises à des lessivages entraînant des dissolutions, les patines sont inexistantes. L'acquisition de ces teintes superficielles ocres est souvent due à un très léger enrichissement en oxydes de fer de la couche externe de la pierre (quelques centièmes de pourcentage suffisent). Lors des migrations des fluides par capillarité, les oxydes disséminés dans la pierre sont transférés vers la surface d'évaporation où ils s'accumulent. L'induration superficielle est due à un enrichissement en surface de minéraux comme du gypse ou des carbonates et oxalates de calcium, qui viennent combler la porosité.

(a) (b)

Figure I.3 : patines observées sur une main courante en tuffeau (cloître de la Psalette – Tours). (I.3.a : patine sur une pierre ancienne ; I.3.b : patine sur une pierre posée en 1998)

Par ailleurs, suivant la composition minéralogique ce ces patines, il est utile de préciser les notions de calcin et de sulfin, couramment utilisées par les tailleurs de pierre. Le calcin est une induration superficielle de calcite. Cette croûte plus dense que le reste de la pierre induit une augmentation de dureté d'autant plus grande que la pierre est tendre (Pauly, 1990). Il est admis que le calcin constitue une matière qu'il faut conserver car elle constitue une protection tant qu'elle conserve sa cohésion. Mais dans de nombreux cas, le calcin se détache de la surface sous forme de petites plaques qui se révèlent riches en sulfates mais sans réelle accumulation de particules noires (Figure I.4). Cette croûte a d'abord été appelée "mauvais calcin", puis sulfin à cause de sa composition chimique riche en sulfate et par analogie avec le calcin.

Figure I.4 : croûtes sulfatés en forme de cloques sur un mur en tuffeau (Nantes)

Brunet-Imbault (1999) définit la patine comme la zone superficielle de la pierre subissant l'interaction avec le milieu environnant ; cette zone présentant des modifications de structure et/ou de composition minéralogique. Cette patine se distingue des altérations destructrices dans la mesure où il n'y a pas de décohésion des constituants du matériau. C'est donc une forme d'altération car elle résulte de modifications apparues dans la pierre, mais pas une dégradation à proprement parlée. Dans un premier temps, les patines sont protectrices dans la mesure où elles forment un épiderme qui limite l'accessibilité par imbibition de la structure interne de la pierre aux agents d'altération, mais cette modification superficielle de composition et de structure modifie les circulations des fluides, et cette inhomogénéité elle-même forme une sorte d'initiation aux futures dégradations (Rautureau, 2001).

1.2.2. Les croûtes noires

Les croûtes noires représentent une altération commune et répandue sur tout type de pierre, et spécialement celles provenant d'un milieu urbain. Ces encroûtements ne se développent que dans les parties humides abritées des lessivages où s'évaporent les solutions qui transitent à travers la roche. Ils sont donc bien développés sur les faces intérieures des corniches, des balcons et dans les parties en creux des sculptures. La figure I.5 montre, sur une partie d'un mur en tuffeau abritée du lessivage des pluies, le développement important de croûtes noires qui finissent par se desquamer. En effet, à l'abri de tout lessivage, les encroûtements noirs peuvent recouvrir de grandes surfaces et sur des épaisseurs pouvant aller jusqu'à plusieurs centimètres. Dans le cas de la pierre de Sébastopol, la figure I.7 illustre le fait que les croûtes noires ne peuvent se développer convenablement qu'à l'abri des pluies fouettantes et préférentiellement dans un milieu fortement pollué par les suies atmosphériques comme en milieu urbain (Figure I.8).

Figure I.5 : croûte noire formée sur un mur en tuffeau abrité des pluies fouettantes (Nantes)

Figure I.6 : croûte noire se détachant et laissant le tuffeau pulvérulent (Tours)

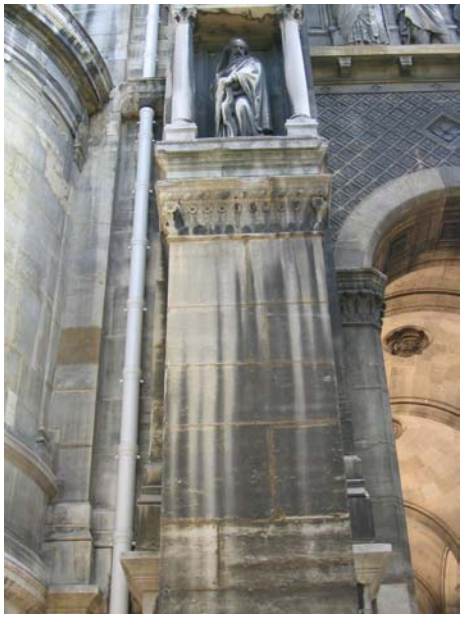


Figure I.7 : dépôt de suies noires limité par le ruissellement des pluies sur un mur en pierre de Sébastopol (église St-Augustin – Paris)

Figure I.8 : dépôt important de suies noires sur un encadrement de fenêtre en pierre de Sébastopol (Mello)

De plus, leurs morphologies diffèrent notamment selon la rugosité superficielle de la pierre sur laquelle elles se développent (Bannery, 1997). Formées principalement par le dépôt de microparticules noires (poussières atmosphériques, suies) cimentées par un feutrage de sels provenant de la pierre, principalement du gypse, l'encroûtement n'induit pas le même type d'altération selon que le substrat pierreux apparaît compact ou poreux. Dans le cas des pierres compactes et peu poreuses, l'encroûtement correspond seulement à des dépôts plaqués sur la surface faiblement cimentée par du gypse. Ces croûtes noires d'aspect friable sont épaisses, stratifiées et se développent assez vite. On peut les trouver aussi sur des bronzes ou même des vitraux. Lorsqu'elles sont enlevées, la pierre sous-jacente est cohérente et apparaît presque intacte. Dans le cas des pierres poreuses, l'encroûtement incruste plus facilement la pierre (Figure I.9) et on observe un passage progressif entre les couches de

dépôt et le substrat pierreux imprégné par le gypse qui devient friable et pulvérulent (Figure I.6 dans le cas du tuffeau et Figure I.9 dans le cas de la pierre de Sébastopol). Ces croûtes noires finissent par se détacher spontanément du substrat et elles entraînent systématiquement dans leur chute la partie superficielle de la pierre. Ce qui a pour effet de mettre à nu la pierre fragilisée et pulvérulente sur plusieurs millimètres, qui peut ainsi s'exposer à un nouveau cycle d'altération.

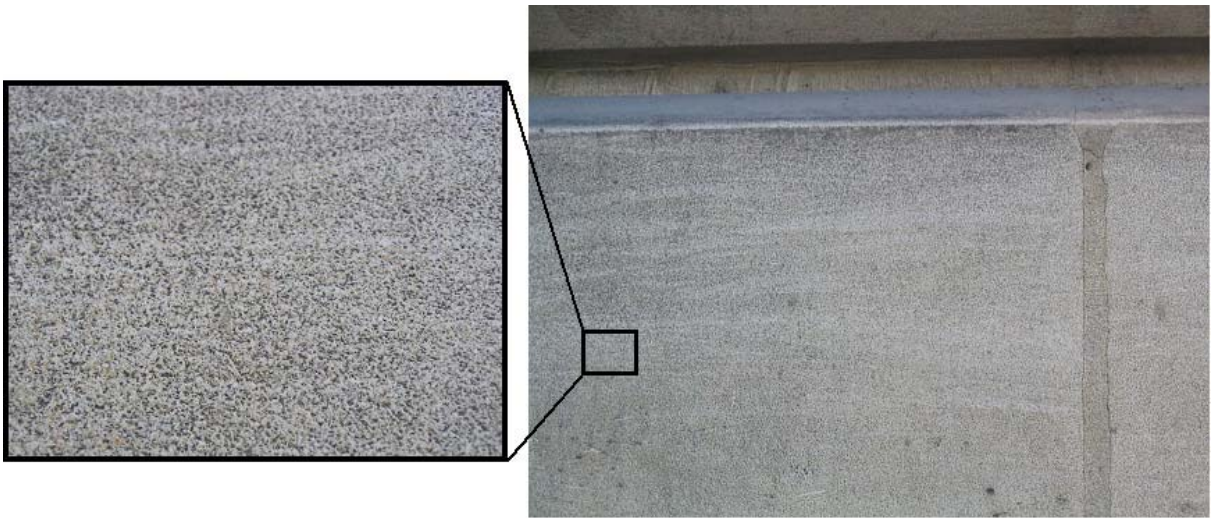


Figure I.9 : dépôt de suies noires dans la rugosité de surface de la pierre de Sébastopol et croûte noire pulvérulente se développant sur une zone abritée des pluies (caserne de la cité – Paris)

1.2.3. Les efflorescences

On peut souvent constater sur les édifices anciens dont les fondations ne sont pas isolées par une barrière anticapillaire (couche d'ardoises, feuille de plomb), des auréoles peu esthétiques qui affectent souvent les parties basses des murs. C'est ce qu'on appelle traditionnellement les "maladies de la pierre" : ces encroûtements de sels peuvent avoir différentes morphologies (efflorescences duveteuses, pulvérulences, croûtes, pustules, …) suivant le type de sel rencontré et la morphologie de la pierre. On rencontre une très grande diversité de sels (Perrier, 2004), et parmi les plus fréquents, on trouve des sulfates Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4$; des carbonates $CaCO_3$, $NaCO_3$; des chlorures NaCl, KCl et des nitrates KNO_3 (le fameux salpêtre), $NaNO_3$ …

Les sels, provenant de la maçonnerie ou du sol cristallisent au niveau où se fait l'évaporation. Quand l'évaporation a lieu sur la surface, on a affaire à des efflorescences disgracieuses (Figure I.10), mais le phénomène est plus grave quand la cristallisation a lieu à l'intérieur des pierres à la limite de l'extension capillaire (subflorescences) car ces sels peuvent engendrer des pressions de cristallisations importantes (Hammecker, 1993). La nature du réseau poreux de la pierre y est essentielle car ses propriétés déterminent si les sels cristallisent à la surface ou à l'intérieur du matériau. Quand la cristallisation se produit à l'intérieur de la pierre, elle y provoque des fissures importantes et des desquamations sous la forme d'écailles de plus ou moins grandes dimensions. Les efflorescences en surface sont moins dommageables.

Figure I.10 : efflorescences blanches de sels provenant de la maçonnerie se développant sur un mur en tuffeau placé sous une charpente mal isolée des pluies (château de Chaumont)

1.2.4. Les plaques

Les pierres soumises à des pluies fouettantes et subissant des cycles d'imbibition et de séchage sont affectées par un débit en plaques dont l'épaisseur peut varier de quelques millimètres à plusieurs centimètres (Figures I.11 et I.12). Cette altération est la plus caractéristique des tuffeaux (Philippon, 1992 ; Dessandier, 1995 ; Beck, 2003).

Figure I.11 (ci-dessus) : altération en plaques (de plusieurs centimètres d'épaisseur) sur un mur en tuffeau (château de Valencay)

Figure I.12 (ci-contre) : altération en plaques (de quelques millimètres d'épaisseur) sur un mur en tuffeau (château de Chaumont)

Les altérations en plaques apparaissent plus fréquemment sur les zones exposées aux pluies ou aux remontées capillaires et connaissant des évaporations intenses comme les murs bien ventilés, les pierres d'angle ou les encadrements de fenêtres (Figures I.13 et I.14). C'est pourquoi ce type de

dégradation se rencontre plus souvent sur les façades ouest et/ou sud plus souvent soumises aux pluies battantes et aux vents. Mais on peut aussi rencontrer une altération en plaques sur des zones où il y a un apport d'eau particulier comme le montrent les figures I.15 et I.16 où, sur un mur en tuffeau, les plaques sont initiées à partir d'une zone proche d'un écoulement d'eau ruisselant.

Figure I.13 : altération en plaques initiée sur des pierres d'angle (château de Chaumont)

Figure I.14 : altération en plaques initiée sur un encadrement de fenêtres (château de Chambord)

Figure I.15 : altération en plaques initiée par un apport d'eau particulier (Nantes)

Figure I.16 : altération en plaques initiée par un apport d'eau particulier (château de Chaumont)

Ces plaques se développent indépendamment du litage stratigraphique et sont parallèles à la surface du mur. Elles se distinguent des éclatements dus au gel et des décollements résultants des dilatations hydriques car elles peuvent affecter sur des murs entiers toutes les pierres de même exposition (Figure I.17). L'analyse de ces plaques indique qu'elles sont formées d'une tranche de roche relativement

cohérente dont la surface peut être dure et homogène, en particulier si elle est recouverte d'une patine. S'ensuit, là où a eu lieu le décollement de la plaque, une partie granuleuse presque pulvérulente, d'un aspect feuilleté, et jalonnée d'un réseau de fissures parallèles (Figures I.11 et I.12). A cet endroit, on observe bien souvent la présence d'une forte concentration en sels (halite NaCl, thénardite Na_2SO_4 et surtout gypse $CaSO_4,2H_2O$).

Figure I.17 : altération en plaques affectant tout un mur (château de Chambord)

Figure I.18 : formation d'une plaque avec fissuration (château de Chambord)

Différents auteurs proposent des interprétations de ce phénomène. Par exemple, selon Thomachot (2002), la cristallisation de sels en subsurface serait due principalement aux mécanismes d'évaporation. Quand le séchage est suffisamment lent et que le réseau poreux le permet, les sels dissous en solution peuvent arriver en surface et forment ainsi des efflorescences. Mais lorsque l'alimentation capillaire ne compense plus le flux d'évaporation, la zone de discontinuité hydraulique se situe sous la surface, et les sels précipitent alors à l'intérieur de la roche, formant un horizon d'accumulation de sels par répétition des cycles d'imbibition et de séchage, et développant d'importantes pressions de cristallisation, à la profondeur d'équilibre hydrique pour laquelle les flux d'évaporation et d'imbibition s'annulent, profondeur qui correspond à l'épaisseur de la plaque. Sous l'effet d'importantes cristallisations de sels (Hammecker, 1993), des craquelures se développent le long de cet horizon puis la surface de la pierre se fissure (Figure I.18) et la plaque ainsi formée peut se détacher et tomber.

Lorsqu'une plaque se détache, la nouvelle géométrie de la surface, désagrégée par les sels, n'est pas propice au développement d'une nouvelle plaque mais favorise plutôt d'autres types d'altération comme la désagrégation sableuse.

1.2.5. Les désagrégations sableuses et alvéolisations

Cette altération se développe dans des endroits humides mais non lessivés et se traduit par le dessertissage des grains de la roche provoqué par la dissolution du ciment de calcite et à la cristallisation de sels comme la halite (NaCl), la thénardite (Na_2SO_4) et le gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$). On observe alors une accumulation poudreuse de sable et de résidus de roche à la base des murs. Malgré

des développements dans des conditions d'exposition identiques, les désagrégations sableuses sont le plus souvent indépendantes des encroûtements gypseux. Cette altération est la plus caractéristique de la pierre de Sébastopol comme pour la plupart des calcaires granulaires. Par la cristallisation de sels provoquant un dessertissage des grains important (Figure I.19), les désagrégations sableuses provoquent une érosion qui peut être assez rapide sous l'action des pluies et du vent. Cette érosion peut se faire soit de façon homogène induisant un recul de la surface de la pierre sur plusieurs centimètres, ou bien de façon différentielle aboutissant à la formation d'alvéoles. En effet, les figures I.20 et I.21 illustrent ce phénomène dans le cas d'un mur en tuffeau où la surface de la pierre a reculé de plus de 10 cm par rapport aux soubassements en granite.

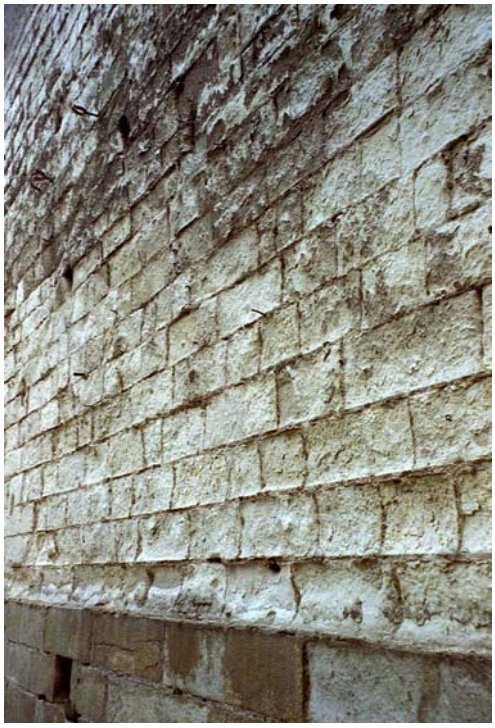


Figure I.19 (ci-dessus): désagrégation sableuse sur un mur en pierre de Sébastopol (Mello)

Figure I.20 (ci-contre) : désagrégation sableuse sur un mur en tuffeau (château des ducs de Bretagne – Nantes)

L'alvéolisation (Figure I.21) a lieu sur les roches hétérogènes à stratifications entrecroisées, les zones peu érodées correspondant aux parois des alvéoles. Dans de nombreux cas, les alvéoles progressent à partir d'irrégularités dans la roche, et ce creusement préférentiel semble modifier les conditions d'évaporation et donc les cristallisations de sels dont dépend le développement des alvéoles. Comme les autres types d'altérations, les désagrégations par dessertissage de grains sont contrôlées par l'exposition et par les propriétés physiques des pierres. La formation préférentielle des alvéoles le long des litages stratigraphiques (Figure I.22) ayant des propriétés physiques sensiblement constantes, en fournissent un bon exemple.

Figure I.21 (ci-dessus) : alvéolisation sur un mur en tuffeau (château des ducs de Bretagne – Nantes)

Figure I.22 (ci-contre) : alvéolisation sur un mur en pierre de Sébastopol (Mello)

1.3. Les agents biologiques

De nombreux organismes vivants peuvent facilement coloniser les pierres en œuvre et aussi être responsables, en plus de leur caractère inesthétique, de dégradations plus ou moins importantes (Warscheid, 2000). Les agents d'altération biologiques sont principalement les mousses, les champignons et les lichens, les algues mais aussi certaines bactéries.

Les bactéries peuvent être présentes en très grand nombre sur la pierre (jusqu'à 10^8 ou 10^9 individus par gramme) et sont souvent responsables des dégradations de certains minéraux par production d' acides organiques, ou par oxydation de différents composés conduisant à la formation de sulfates ou de nitrates. Les algues n'ont quasiment besoin que d'humidité et de lumière pour se développer, et on les trouve souvent sur les murs exposés aux pluies ou le long des écoulements d'eau où il n'y a pas de ravinement (Figures I.23 et I.24). Elles sont surtout responsables de salissures vertes, noires ou même rouges suivant le type d'algues (Figure I.24).

Figure I.23 (ci-dessus) : développement d'algues vertes sur un mur en pierre de Sébastopol exposé aux pluies (Cramoisy)

Figure I.24 (ci-contre) : développement d'algues vertes et rouges sur un mur en tuffeau exposé à un écoulement d'eau provoqué par une gouttière mal entretenue (Nantes)

Le développement des champignons et lichens (Seaward, 1997) peut être destructeur car il fragilise localement la pierre de façon mécanique par la croissance de leurs thalles incrustés dans la pierre et de leurs racines, les rhizines, qui peuvent pénétrer profondément dans la pierre, et aussi de façon chimique car la pierre est attaquée par les rejets de leurs métabolismes comme par exemple l'acide oxalique qui attaque les carbonates pour former des oxalates souvent responsables d'une coloration ocre de la surface des pierres (Bromblet, 2002). Les mousses sont moins nocives que les lichens mais elles entretiennent l'humidité sur les murs, ce qui favorise le développement des bactéries. On les trouve souvent à la base des murs, là où ont lieu les remontées capillaires provenant du sol. La figure I.25 montre d'ailleurs la limite de montée de l'eau dans la pierre par un liseré d'efflorescence ocre. Le développement des mousses et lichens est très important en dessous de cette zone, là où la pierre est constamment humide.

Enfin, le développement des herbes, plantes grimpantes et arbustes - surtout signe d'un manque d'entretient du bâtiment - sont destructeurs car leurs systèmes radiculaires s'infiltrent dans les fissures et les joints entre pierres (Figure I.26) exerçant des pressions suffisamment importantes pour la fragmentation de la pierre. Ils génèrent en outre des microsols humides qui sont une source de sels et le lieu d'une intense activité biologique.

Figure I.25 (ci-dessus) : développement de mousses et de lichens à la base d'un mur en tuffeau (château de Chambord)

Figure I.26 (ci-contre) : développement d'herbes et d'arbustes entre les joints de pierre (château de Chambord)

1.4. Autres facteurs favorisant l'altération

Lors de la construction ou lors de la restauration, certains agents extérieurs peuvent contribuer à amplifier les processus d'altération comme par exemple la corrosion d'éléments métalliques en contact avec la pierre. Mais les facteurs les plus importants sont la nature des joints de mortier et l'association de certaines pierres :

1.4.1. La compatibilité pierre-mortier

Sur la plupart des anciens bâtiments en pierre de taille, on remarque que sur les murs assemblés avec des mortiers à la chaux, peu ou pas d'altération se développe sur les pierres bordant les joints. Les chaux utilisées étaient, sauf exception, des chaux aériennes ou à faible indice d'hydraulicité. Ces mortiers à la chaux, dépourvus de sels nocifs et très perméables, ne créent pas d'obstacle à la continuité hydrique entre les pierres et donc, ne favorisent pas la rétention de l'eau. A l'opposé, les mortiers modernes, à base de ciment silicatés ou de chaux fortement hydrauliques, forment des zones riches en sels (Perrier, 2004) et moins perméables qui favorisent l'accumulation d'eau et de sels dissous dans les pierres (Bromblet, 2002). C'est pourquoi sur des murs anciens ayant été rejointoyés avec des mortiers de ciment, on observe un creusement rapide de la pierre avec le départ d'une plaque ou en désagrégation sableuse, ainsi que la mise en relief des joints de ciments. Une illustration du phénomène est présentée en figure I.27 où des blocs de tuffeau sont liés avec un mortier à base de ciment. La pierre a un aspect pulvérulent en surface, et elle s'est creusée sur plusieurs centimètres laissant les joints de mortier en relief. Le même phénomène se rencontre aussi avec la pierre de Sébastopol rejointoyée avec du ciment (Figure I.28).

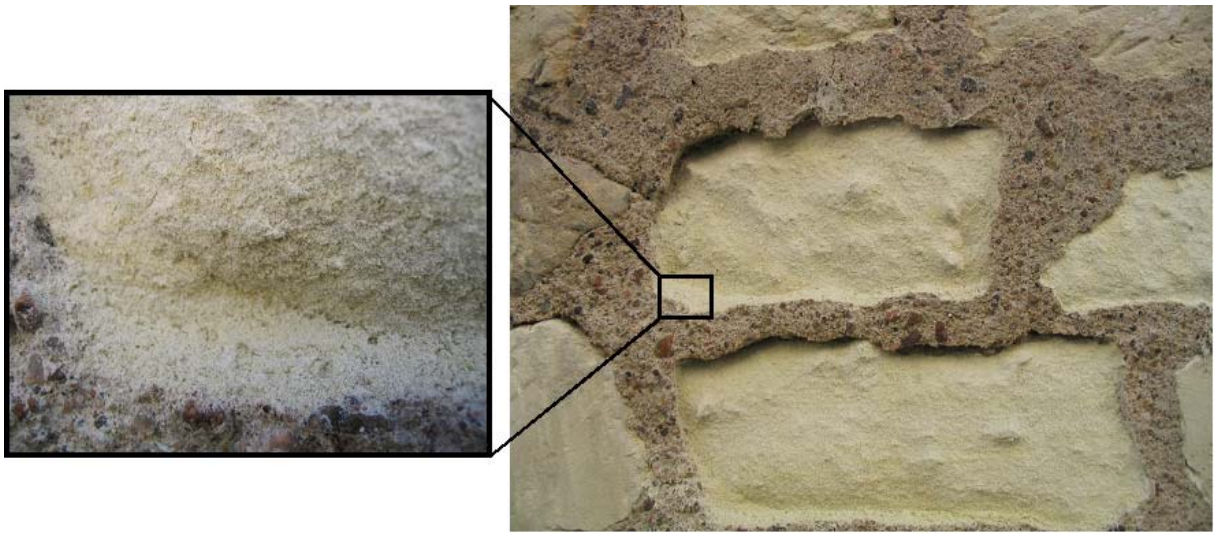


Figure I.27 : incompatibilité entre le tuffeau et un mortier à base de ciment provoquant une altération des pierres en désagrégation sableuse (Tours)

Figure I.28 : incompatibilité entre la pierre de Sébastopol et un mortier de ciment provoquant une altération des pierres en désagrégation sableuse (Mello)

1.4.2. La compatibilité pierre-pierre

La restauration des monuments se fait généralement par un remplacement des pierres les plus abîmées. Dans la mesure du possible, les pierres utilisées en restauration et les pierres du site doivent présenter une teinte et certaines propriétés physiques semblables. L'idéal serait d'utiliser en restauration le même type de pierre qui a été utilisé lors de la construction. Malheureusement, le nombre de carrières fournissant les chantiers de restauration devient limité par rapport à la diversité de pierres mises en œuvre originellement.

Sur un monument, la juxtaposition de pierres d'aspect similaire mais de nature pétrophysique différente peut accélérer la dégradation de l'une d'elles (Dessandier, 1995). Une pierre laissant faiblement circuler les fluides, juxtaposée à une pierre favorisant leur passage, va empêcher la

circulation homogène des fluides. Cette dernière sera beaucoup moins drainée que sa voisine et accumulera les sels dissous favorisant sa dégradation. Par exemple, l'association du tuffeau et de la pierre de Richemont accélère l'altération du tuffeau (Thomachot, 1998 ; Derbez, 1999). Dans le cas de la cathédrale de Tours, Derbez (1999) a montré que les différences de propriétés pétrophysiques de ces deux roches calcaires sont essentiellement responsables de ce comportement. Une illustration du phénomène est présentée en figure I.29 où des blocs de tuffeau sont juxtaposés à un calcaire dur. La tuffeau se désagrège très fortement alors que l'autre type de pierre ne présente pas de faciès d'altération.

(a) (b)

Figure I.29 : incompatibilité entre le tuffeau et une pierre plus compacte provoquant une altération du tuffeau en : (a) désagrégation sableuse (Orléans) et (b) alvéolisation (Nantes)

2. Une étude de cas : observation et analyse d'un tuffeau altéré in-situ

2.1. Présentation et description macroscopique

Une caractérisation de l'altération d'un tuffeau a été effectuée avec pour but d'observer les modifications minéralogiques et texturales d'une pierre mise en œuvre. Quelques échantillons de pierre altérée naturellement ont pu être prélevés sur un bloc de tuffeau blanc (Figure I.30) provenant d'un chantier de rénovation d'une maison du centre ville d'Orléans. La façade de la maison où ont été prélevés les échantillons est orientée vers l'Est et se situe dans une rue assez étroite. L'exposition de la pierre est donc assez ombragée et à l'abri des pluies battantes.

Le parpaing prélevé in-situ est un bloc massif de tuffeau blanc. Cet échantillon de pierre possède un état d'altération assez avancé. La zone de contact avec le milieu extérieur présente une croûte noire

d'environ 0,5 mm d'épaisseur (Figure I.31). Cette croûte noire ne présente pas un aspect vernissé mais plutôt pulvérulent, et se desquame facilement. Dans les trois premiers millimètres sous-jacents à cette croûte noire, la pierre est facilement friable et comporte de nombreuses fissures parallèles à la surface exposée. Cette pierre possède donc un état d'altération assez avancé, ce qui justifie le fait que le bâtiment ait subi une restauration lourde et complète de sa façade.

On constate aussi la présence de liserés jaunâtres parallèles entre eux et perpendiculaires à la surface exposée. Ils semblent être disposés sous forme de strates et sembleraient indiquer le sens du lit de la pierre. Mais l'observation la plus intéressante est la présence d'un liseré orange d'environ 2 mm d'épaisseur parallèle à la surface exposée. Ce liseré est assez régulier et situé à environ 20 mm de la surface (Figure I.31).

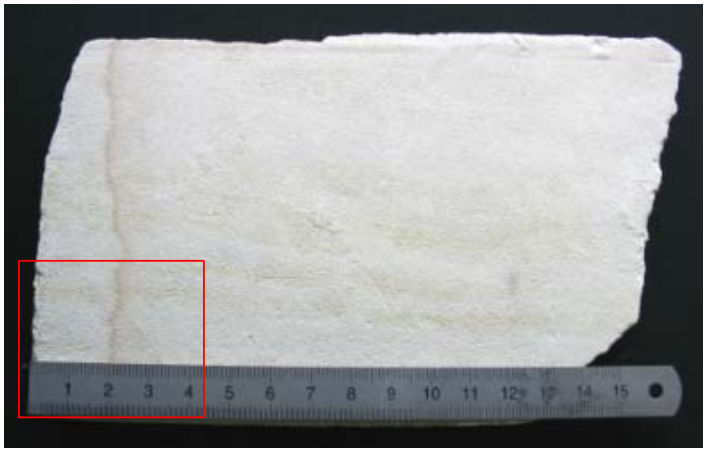
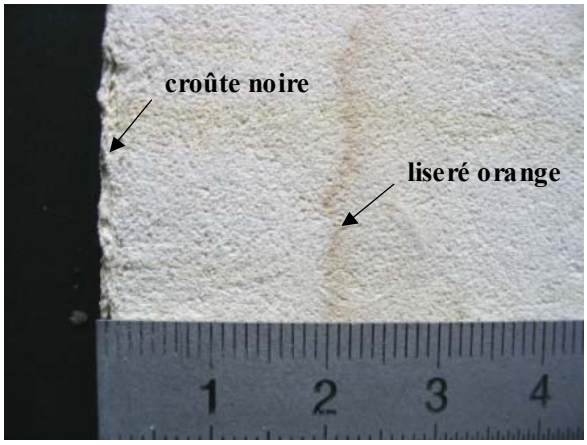


Figure I.30 (ci-dessus) : bloc de tuffeau prélevé in-situ.



Figures I.31.a et I.31.b (ci-contre) : plaquette du tuffeau prélevé in-situ en plan large et en plan serré sur la partie proche de la surface exposée à l'environnement extérieur.

2.2. Etude des propriétés d'imbibition

La propriété d'imbibition par capillarité d'une pierre est directement liée à la taille et à la forme des pores, ainsi qu'à la connectivité du milieu poreux. Le principe est que lorsqu'un solide poreux est mis en contact avec de l'eau liquide, le fluide non mouillant (air) qui remplissait les pores est déplacé par le fluide mouillant (eau) sans qu'une pression extérieure soit appliquée. Le modèle théorique se base sur la remontée de l'eau par capillarité dans un tube cylindrique vertical de rayon r_c de faible hauteur (figure I.32), ce qui permet de négliger l'effet de la gravité.

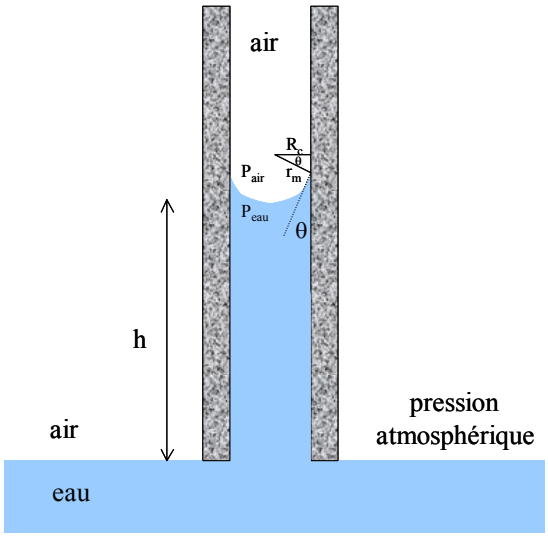


Figure I.32 : ascension capillaire dans un tube cylindrique

Le gradient de pression provoquant l'écoulement du fluide résulte de la pression capillaire ΔP qui est régie par la loi de Laplace [Eq.1]

$$\Delta P = P_c = P_{air} - P_{eau} = \frac{2\sigma}{r_m} = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_c} \qquad \text{[Eq.1]}$$

où σ est la tension superficielle du fluide (σ = 0,072 N/m) et θ l'angle de contact capillaire solide-fluide (θ ≈ 0° pour l'eau qui est un fluide mouillant) et r_m le rayon du ménisque. La pression capillaire s'exprime donc comme la variation de pression au niveau de l'interface air/eau. C'est donc une chute de pression qui entraîne le déplacement du ménisque à l'intérieur du capillaire (de Gennes, 2005).

Le débit du fluide en régime permanent et laminaire dans un tube cylindrique est donné par la loi de Hagen-Poiseuille [Eq.2]

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r_c^2 dh}{dt} = \frac{\pi r_c^4 \Delta P}{8\eta h} \qquad \text{[Eq.2]}$$

où Q est le débit volumique, h la hauteur capillaire, η la viscosité de l'eau (η = 0,001 Pa.s).

De ces deux lois, on obtient l'équation de Washburn (Washburn, 1921) qui relie la hauteur *h* parcourue par le ménisque durant le temps *t* [Eq.3] et qui devient l'équation Eq.4 mise sous une forme massique, *Δm* étant la masse de liquide imbibant le tube capillaire de section *S*. Les coefficients d'imbibition massique A et visuel B correspondent respectivement aux pentes des courbes de prise de masse et d'ascension du front capillaire en fonction de la racine carrée du temps.

$$h = \sqrt{\frac{r_c\sigma}{2\eta}}\sqrt{t} = B\sqrt{t} \qquad \text{[Eq.3]}$$

$$\frac{\Delta m}{S} = A\sqrt{t} \qquad \text{[Eq.4]}$$

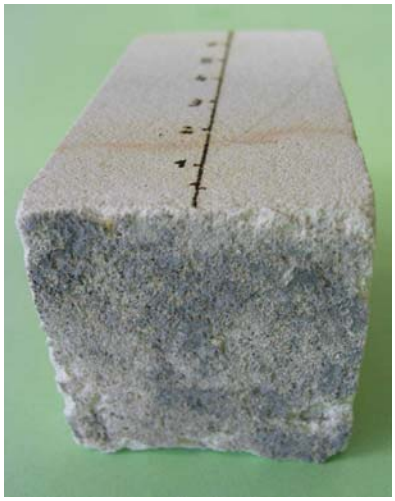
Si le front d'imbibition est bien régulier, les deux coefficients d'imbibition A et B peuvent être reliés à la porosité accessible à l'eau par montée capillaire N_c qui correspond au volume qu'occupe l'eau par rapport au volume du matériau durant l'imbibition par la relation :

$$A = \rho_{eau}\, B\, N_c \qquad \text{[Eq.5]}$$

La concordance entre le modèle du tube capillaire de rayon r_c et l'expérimentation est essentiellement qualitative car le réseau poreux d'une pierre ne peut évidemment pas se résumer à un simple tube cylindrique. Cependant, ce modèle est utile car il décrit la forme des courbes d'imbibition capillaire obtenues expérimentalement sur les pierres ($h = B\sqrt{t}$ et $m = A\sqrt{t}$) et met en évidence l'influence du rayon de pore sur la cinétique d'imbibition.

Dans cet essai (norme AFNOR B10-613), l'échantillon de pierre préalablement séché est placé dans une cuve hermétique au fond de laquelle le niveau d'eau distillée est maintenu constant pendant toute la durée du test. A intervalles de temps croissants, l'échantillon est pesé et la hauteur de la frange capillaire est mesurée au pied à coulisse.

Afin d'observer les propriétés d'imbibition de ce tuffeau prélevé in-situ, un échantillon a été prélevé en notant bien sa position dans le bloc. Les trois grandes directions de l'espace sont représentées par les sens noté A, B et C (Figure I.33).



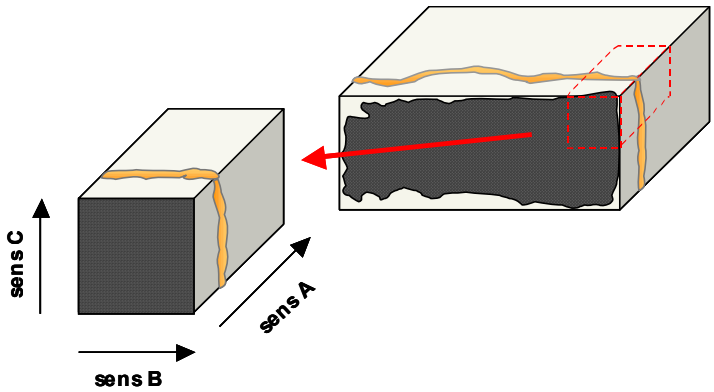


Figure I.33 : prélèvement de l'échantillon (photographie ci-contre) à partir du bloc de tuffeau prélevé in-situ.

Les résultats du test d'imbibition sont présentés sur la figure I.34. Les courbes d'imbibition sont segmentées en trois parties. En effet, dans un premier temps, l'eau monte par capillarité dans la pierre à travers la croûte noire sans difficulté jusqu'au niveau du liseré orange (15-20 mm). A ce niveau, la montée de l'eau est grandement freinée et les coefficients d'imbibition sont quasiment divisés par deux. Progressivement, les particules formant le liseré orange commencent à être drainées par l'eau

comme le montre la figure I.35, et la cinétique d'imbibition retrouve une allure homogène similaire à la première partie.

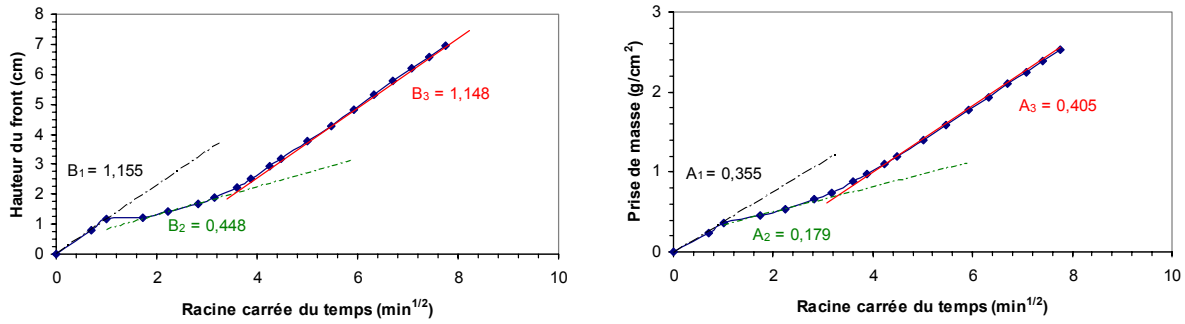
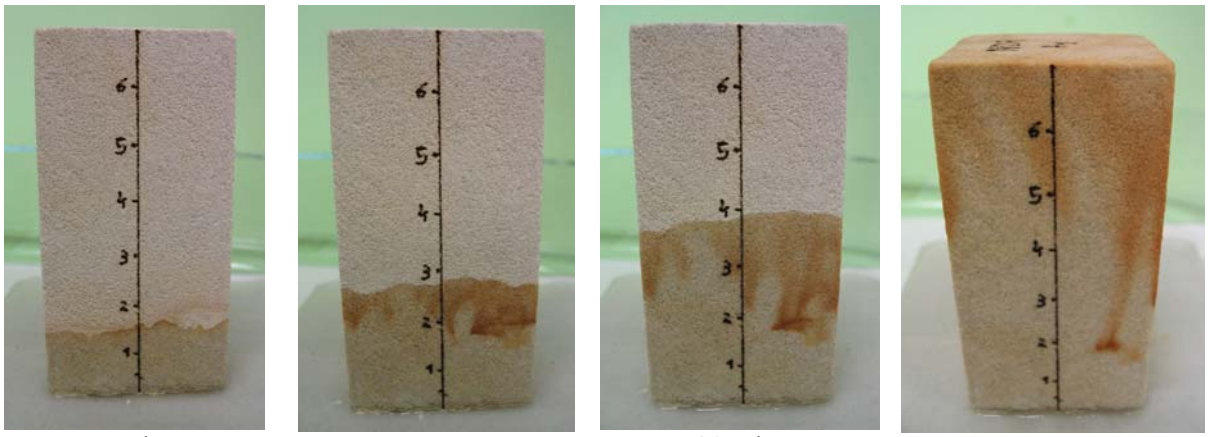


Figure I.34 : courbes d'imbibition pour le tuffeau prélevé in-situ (sens A)



5 min. 20 min. 30 min. 60 min.

Figure I.35 : photographies de l'essai d'imbibition (temps écoulé = 5, 20, 30, 60 min.)

Ce test d'imbibition montre que le liseré orange situé à 20 mm de la surface exposée provoque une forte perturbation de la cinétique d'imbibition. Il doit donc y avoir dans cette zone une modification texturale réduisant localement la progression de l'eau. En effet, le test est utile car il permet de déterminer d'une manière simple si le réseau poreux de la pierre est homogène, ceci se traduisant alors par une courbe d'imbibition bien linéaire (Jeannette, 1992).

Afin de déterminer si la rupture de pente des courbes d'imbibition localisé à 20 mm est due à la présence de ces particules oranges qui peuvent facilement se drainer par l'eau, ou bien à une réelle modification de structure de la pierre, un nettoyage par lixiviation a été entrepris. Le nettoyage total de l'éprouvette a été réalisé par trois lixiviations successives (selon le protocole expérimental de la norme Afnor X31-210). Le premier lixiviat est d'une couleur jaune orangé très nette, le deuxième légèrement coloré et le troisième incolore, témoignant du nettoyage complet de l'éprouvette.

Une fois nettoyée et séchée, l'éprouvette a été de nouveau soumise à un test d'imbibition. Les coefficients d'imbibition sont pratiquement identiques à ceux déterminés pour la troisième partie des premières courbes d'imbibition (Tableau I.1), et les courbes d'imbibition sont cette fois-ci bien linéaires témoignant de la relative homogénéité de la structure porale de l'éprouvette (Figure I.36).

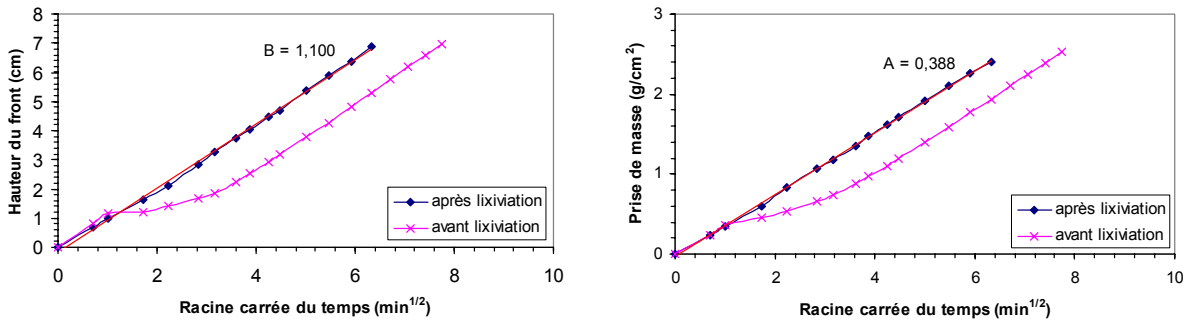


Figure I.36 : courbes d'imbibition pour le tuffeau prélevé in-situ (sens A) avant et après nettoyage par lixiviation

Ce test d'imbibition a aussi été fait selon les deux autres sens principaux. Les résultats sont présentés au tableau I.1. Pour les tests d'imbibition qui ont été effectués, les porosités capillaires N_c sont globalement identiques, ce qui montre que le volume d'eau ayant pénétré dans l'échantillon est le même quelque soit le sens d'imbibition. Néanmoins, la vitesse de pénétration de l'eau n'est pas la même selon le sens d'imbibition. En effet, les coefficients d'imbibition par le sens C sont plus faible que ceux obtenus pour les deux autres sens. Cette anisotropie de la morphologie capillaire, évaluée ici à environ 10 %, est due au sens de stratification, le lit de la roche étant perpendiculaire au sens C. La connaissance du sens du lit de la roche est essentielle lors du positionnement des pierres de construction car les règles de l'art stipulent qu'il faut monter les pierres de manière que la charge mécanique s'applique dans le sens du lit (Laurent J.M., 2003).

	coeff. A ($g/cm^2/min^{1/2}$)	coeff. B ($cm/min^{1/2}$)	Porosité capillaire N_c (%)
sens A : (1)	0,40	1,15	35,3
sens A : (2)	0,39	1,10	35,3
sens B	0,38	1,09	35,3
sens C	0,35	0,98	35,7

Tableau I.1 : résultats des tests d'imbibition suivant les trois directions principales de l'éprouvette (1 : 3ème partie de l'imbibition avec particules oranges ; 2 : échantillon nettoyé)

Visuellement, la zone altérée de cet échantillon couvre les trois premiers millimètres avec la présence d'une croûte noire incrustant la surface du tuffeau et de micro-fissures parallèles à la surface. Il apparaît que la croûte noire n'a pas de réel effet sur les propriétés d'imbibition. Pour cet échantillon, le test d'imbibition ne permet pas donc d'observer ce type d'altération car les modifications sur le diamètre d'accès au pore ne sont pas suffisamment importantes au regard de la faible profondeur considérée. Néanmoins, le test d'imbibition a confirmé que le parpaing de tuffeau était bien disposé selon les règles de l'art, et donc suivant le lit de la pierre. Il a aussi démontré que le liseré orange situé régulièrement à une profondeur de 20 mm provoque une forte limitation à la cinétique d'imbibition. Mais une fois que les particules formant ce liseré orange sont mises en solution et détachées de la

matrice solide de la pierre, elles sont facilement véhiculées par l'eau et ne modifient alors plus l'imbibition.

2.3. Etude des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques ont été observées par le test de résistance à la compression uniaxiale. Dans cet essai (Norme AFNOR P94-420), une éprouvette d'élancement égal à 2, est soumise à un effort de compression croissant, dans l'axe de l'éprouvette, jusqu'à la rupture. L'essai de compression a été effectué avec une presse Instron 4485 avec une vitesse de chargement de 0,05 mm/min. Tous les essais sont réalisés à l'état sec de référence (24h dans une étuve à 105°C, puis 6h dans un dessiccateur à humidité quasi-nulle contrôlée par de l'anhydride phosphorique P_2O_5 pour le retour à la température ambiante).

Les essais ont été effectués sur le même échantillon qui a servi au test d'imbibition, la croûte noire correspondant à la base de l'éprouvette, et sur un échantillon de même dimension prélevé au cœur de parpaing de tuffeau, supposé inaltéré. Ce dernier étant découpé selon le même sens stratigraphique (et donc parallèle au lit de la roche), il sert de référence afin d'observer l'effet de la zone altérée sur le comportement mécanique. Les résultats sont présentés dans le tableau I.2 et l'allure des courbes contrainte-déformation est illustrée par la figure I.37.

	Module d'Young : E (MPa)	Résistance à la compression : Rc (MPa)
Zone avec croûte noire	490	3,76
Zone de coeur	1350	5,42

Tableau I.2 : résultats des tests de compression uniaxiale pour des éprouvettes de tuffeau prélevé in-situ (zone de cœur et zone altérée)

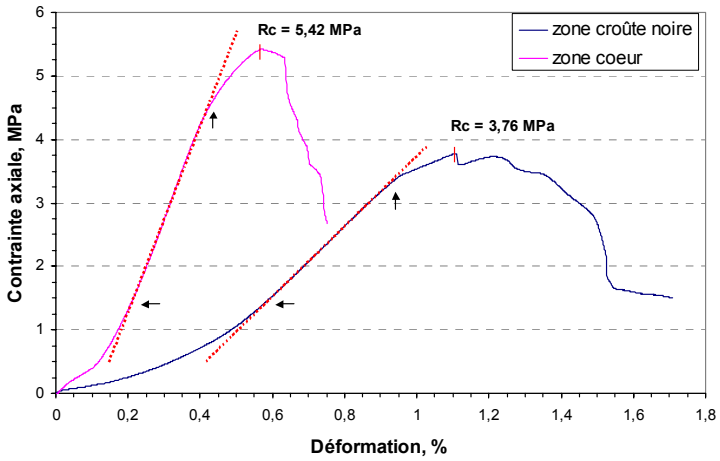


Figure I.37 : courbes contrainte-déformation lors de l'essai en compression uniaxiale pour le tuffeau prélevé in-situ (zone de cœur et zone altérée)

Du fait de la croûte noire et des micro-fissures qui jalonnent la zone altérée sur les trois premiers millimètres, la résistance à la compression est de 30 % plus faible que dans la zone de cœur servant de référence, et cette perte de résistance mécanique est encore plus marquée pour le module élastique (tableau I.2). Les courbes contrainte-déformation (Figure I.37) sont typiques d'une roche (Guégen & Palciauskas, 1992). On peut y distinguer trois grandes étapes : tout d'abord, une faible augmentation de la contrainte pour une déformation pouvant aller jusqu'à 0,2 %, due principalement à une fermeture des fissures pré-existantes orientées perpendiculairement à la contrainte axiale appliquée et à un tassement de la rugosité des surfaces en contact avec les plateaux de la presse ; ensuite un comportement élastique représenté par une allure linéaire (la pente donnant le module d'Young statique) et enfin, une allure élasto-plastique avec ouverture et propagation des fissures orientées parallèlement (ou légèrement inclinées) à la contrainte axiale appliquée jusqu'à la rupture. On peut voir une nette différence du comportement à la compression des deux éprouvettes essentiellement par la première partie de la courbe où l'éprouvette comprenant la croûte noire subit de très grandes déformations car, outre le fait que la surface de la croûte noire présente un aspect assez rugueux, la zone qui lui est sous-jacente est assez fragilisée par de multiples micro-fissures et elle s'affaisse littéralement lors de l'imposition d'une contrainte axiale. Le comportement élastique du matériau ne commence qu'une fois que les fissures se soient toutes refermées, soit à un taux de déformation de plus de 0,5 %.

2.4. Modification de l'espace poral

L'espace poral correspond au domaine occupé par le vide dans le matériau. Il est représenté par la porosité totale qui correspond au volume des vides rapporté au volume total de la roche, et par la distribution en taille de pores qui peut être explorée par diverses techniques dont la porosimétrie au mercure qui est couramment utilisée en pétrographie. On distingue classiquement la porosité connectée de la porosité occlue qui n'est pas accessible aux fluides et qui est négligeable dans la plupart des pierres sédimentaires. Et pour la porosité connectée, il existe deux grands ensembles : la porosité de fractures et la porosité matricielle. La première peut être considérée comme une porosité à deux dimensions car elle est constituée principalement de fissures et de canaux de dissolution (Fronteau, 2000). Ce type de porosité est rarement initial, car elle résulte souvent de l'altération de la roche. La porosité matricielle résulte des vides générés par l'agencement des particules solides. Les pores peuvent être de forme et de taille très variées depuis le nanomètre jusqu'au centimètre.

Les classifications de la porosité en fonction de la taille des pores sont très nombreuses et souvent arbitraires car les seuils de coupures entre les domaines dits microporeux et macroporeux varient selon les auteurs et selon les méthodes utilisées pour l'investigation du milieu poreux. Fronteau (2000) donne quelques exemples de classification de la porosité (Figure I.38).

Auteur (année)	Méthode d'analyse	Seuils des classes de porosité
Goni et al. (1968) in Bousquié 1979	porosimétrie mercure	Infra 0.03µm Micro 7.5µm Macro
Pittman (1971) in Bousquié 1979	MEB	Micro 0.5µm Macro
Choquette et Pray (1970)	lames minces	Micro 62µm Macro
Bousquié (1979)	porosimétrie mercure	Infra 0.01µm Micro 1µm Macro
	lames minces	Micro 5µm Macro
Chrétien (1986)	lames minces	Micro 30µm Macro
Rémy (1993)	porosimétrie mercure	Infra 1µm Micro
Verrechia (1992)	loupe binoculaire	Micro 50µm Macro
	théorie	Infra 1µm Micro
Loisy (1997)	porosimétrie mercure	Infra 0.1µm U-Micro 1µm Micro
	lames minces	Micro 30µm Macro

Figure I.38 : seuils des classes de porosité choisis par différents auteurs (Fronteau, 2000)

Il est donc nécessaire de se donner une convention pour classer les différents domaines poreux. Celle-ci est inspirée de celle proposée par Cardell (2003) qui définit les intervalles de porosité selon les forces influençant le mouvement des fluides à travers le milieu poreux : (i) l'infraporosité quand la taille du pore est inférieure à 0,01 µm où les mouvements du fluide sont causés par les forces d'adsorption ; (ii) la supraporosité quand la taille du pore est supérieure à 2500 µm où la mobilité du fluide est gouverné par les forces gravitationnelles ; et (iii) la porosité capillaire entre 0,01 et 2500 µm où les mouvements de l'eau sont dus aux forces capillaires. Dans ce dernier intervalle dans lequel se situent les distributions porales de la plupart des pierres sédimentaires, on peut faire plusieurs subdivisions (Figure I.39) pour définir les domaines micro et macroporeux pratiques pour cette étude :

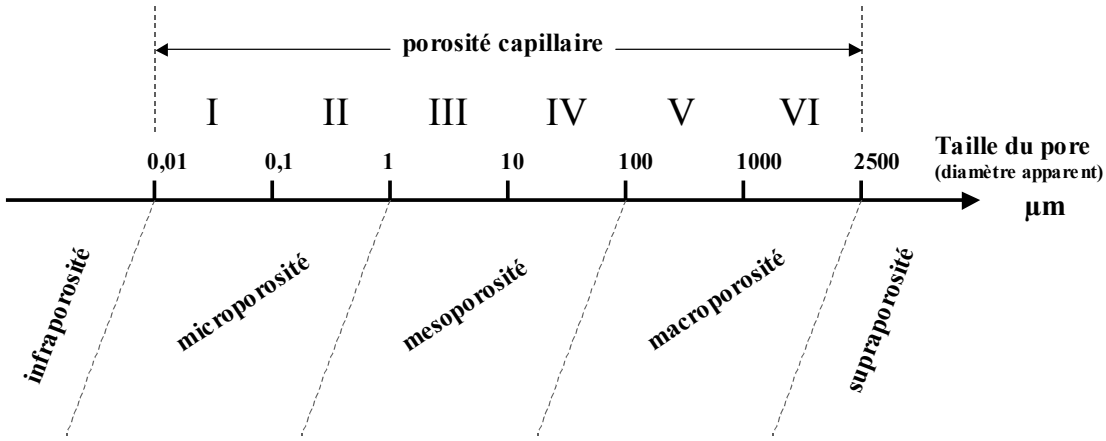


Figure I.39 : seuils de classe de porosité choisi pour cette étude

2.4.1. D'un point de vue visuel

L'altération la plus notable se situe dans les premiers millimètres proche de la surface exposée avec la présence d'une croûte noire et de micro-fissures sous-jacentes. Les images acquises grâce à la loupe binoculaire (Figure I.40) sur une section polie d'un échantillon de pierre imprégné de résine

confirment l'épaisseur de la croûte noire qui est d'environ 500 µm, ainsi que la présence de multiples fissures parallèles à la surface dans le deuxième millimètre.

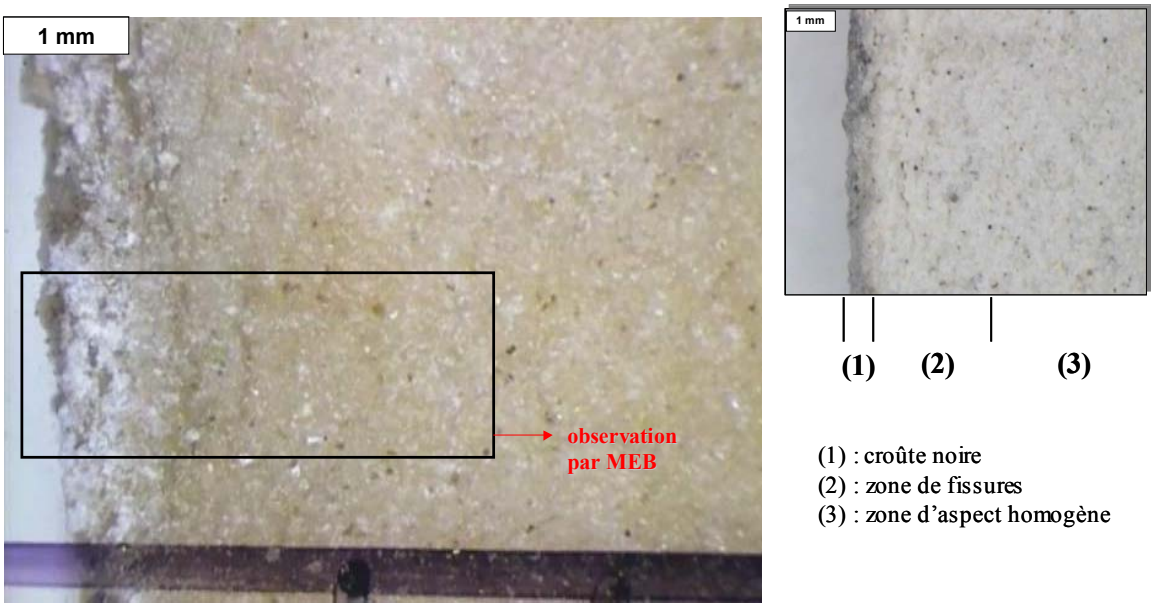


Figure I.40 : image acquise par loupe binoculaire d'une section polie du tuffeau prélevé in-situ (×20)
- en détail : la section avant polissage -

Une zone d'environ 2 mm sur 4 mm a été sélectionnée à partir de l'observation par loupe binoculaire afin d'être observée en microscopie électronique à balayage (Figure I.41). Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) est présenté à l'annexe A1. On observe un gradient d'organisation des grains solides par rapport à la surface. Cet effet est plus marqué sur les deux premiers millimètres proche de la surface exposée où l'on constate une légère décohésion des grains ainsi qu'une augmentation de la macroporosité. On peut aussi observer la présence de micro-fissures d'environ 100 µm de largeur qui forment des pores planaires parallèles à la surface. La porosité est différente en profondeur car la cohésion entre grains paraît plus forte et on n'observe plus que la seule présence des pores dus à l'agencement des grains solides.

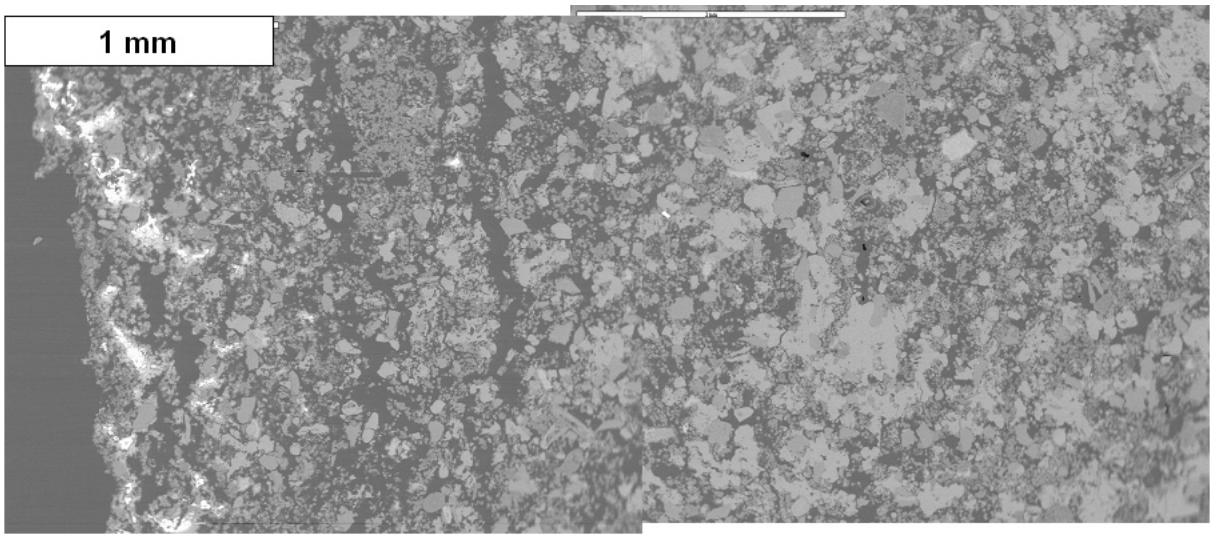


Figure I.41 : image acquise par Microscopie Electronique à Balayage d'une section polie du tuffeau prélevé in-situ (électrons rétrodiffusés ×50)

2.4.2. D'un point de vue quantitatif

L'analyse du milieu poreux a été approchée par porosimétrie au mercure. Ce test est très couramment employé car il permet de déterminer de manière assez simple la porosité et la distribution en taille des pores des matériaux poreux tels que les roches. Le principe est d'injecter sous pression (jusqu'à 205 MPa) du mercure (fluide non mouillant) dans un matériau poreux dégazé (vide de 0,0035 MPa). Le volume de mercure injecté correspond au volume cumulé des pores accessibles au mercure à une pression donnée. La pression appliquée P est reliée au rayon d'accès aux pores r_c grâce à la loi de Laplace :

$$P = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_C} \qquad \text{[Eq.1]}$$

où σ est la tension superficielle du mercure ($\sigma = 485.10^{-3}$ N/m à 25°C) et θ l'angle de contact du ménisque solide-mercure ($\theta = 130° > 90°$ car le mercure est un fluide non mouillant). Par incrément de pression, on peut donc explorer les différentes classes de pores présents dans le matériau. En effet, en faisant une hypothèse sur la forme des pores, le volume de mercure injecté correspond à celui généré par des pores ayant un diamètre donné, et ainsi une distribution porale caractérisant le matériau est obtenue. L'exploitation des mesures d'intrusion du mercure repose sur un modèle de pores cylindriques. Ce modèle pour le calcul des rayons équivalents de pores n'est bien sûr pas totalement représentatif des matériaux naturels tels que les roches mais il forme une représentation conventionnelle de la structure poreuse. Le réseau poreux d'une roche présente une géométrie complexe, et la porosimétrie au mercure, avec l'hypothèse simplifiée de pores cylindriques, donne donc une mesure du rayon d'accès au pore, qui n'est pas nécessairement égale au rayon du pore lui-même. C'est pourquoi cette technique n'est pas rigoureusement quantitative, mais elle est très utile pour la comparaison de différents matériaux.

De plus, la principale difficulté d'interprétation de la porosimétrie au mercure est l'effet "bouteille d'encre" qui a principalement pour résultat de surestimer les petits pores au détriment des plus grands (Renault, 1988 ; Fitzner, 1990). La figure I.42 explique ce phénomène : si pour arriver dans un pore de rayon R2, le mercure doit passer par un pore de rayon r inférieur à R2, la pression appliquée au mercure pour le remplissage du pore de rayon R2 sera P_r et non P_{R2} ($P_r > P_{R2}$) et donc le volume du pore de rayon R2 sera attribué au pore de rayon r < R2. Le volume poreux envahi par le mercure à une pression donnée représente donc la fraction de l'espace poral, composée de pores de diamètres variables, uniquement accessibles par des étranglements de rayons donnés par la loi de Laplace.

Une autre limitation de cette technique est liée à la pression maximale d'injection. En effet, cette pression maximale définit, selon la loi de Laplace, le rayon minimal de pore que l'on peut observer. Cette pression peut s'avérer insuffisante dans le cas d'une roche renfermant une infraporosité. Et dans ce cas, la porosité totale du matériau, correspondant au volume maximal d'intrusion du mercure, sera sous-évaluée car une partie du volume poreux n'est alors pas accessible.

Théoriquement, les pores de diamètre d'accès compris entre 350 µm et 6 nm peuvent être mis en évidence avec l'appareillage utilisé : un Porosizer 9320 de Micromeritics.

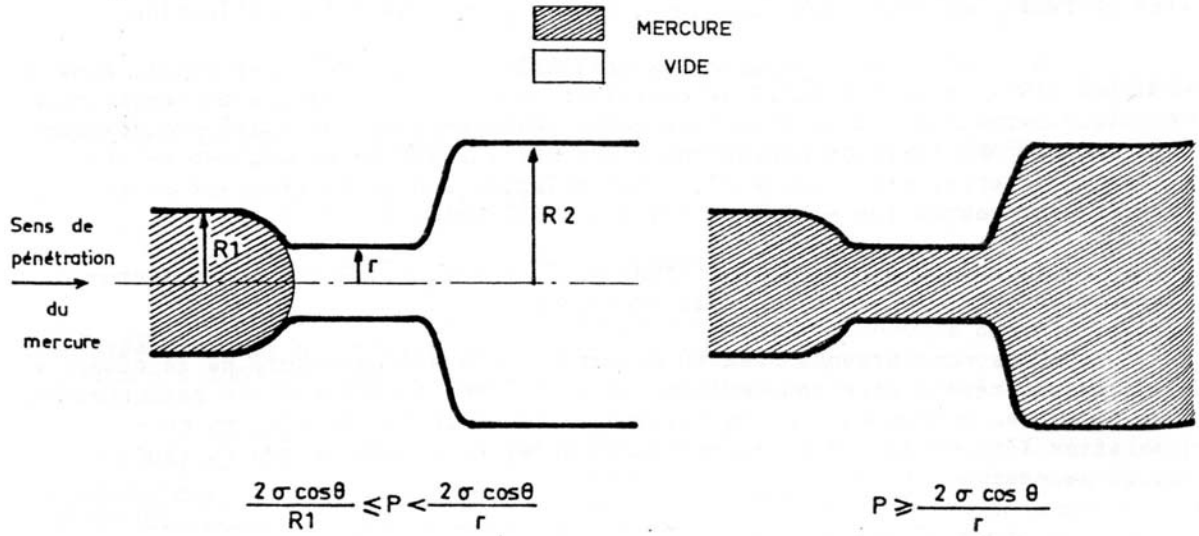


Figure I.42 : schéma explicatif de l'effet "bouteille d'encre" lors de l'injection du mercure d'après Bousquié (1979)

Les courbes d'injection du mercure peuvent avoir diverses formes selon la structure porale de la roche. Elles peuvent comporter, par exemple, plusieurs points d'inflexion témoignant d'un réseau poreux multimodal où plusieurs familles d'accès aux pores coexistent. L'étalement du spectre porosimétrique est mesuré par un coefficient de dispersion C_d, calculé à partir d'un rapport de pression d'injection (Wardlaw, 1988 ; Dessandier, 1995) :

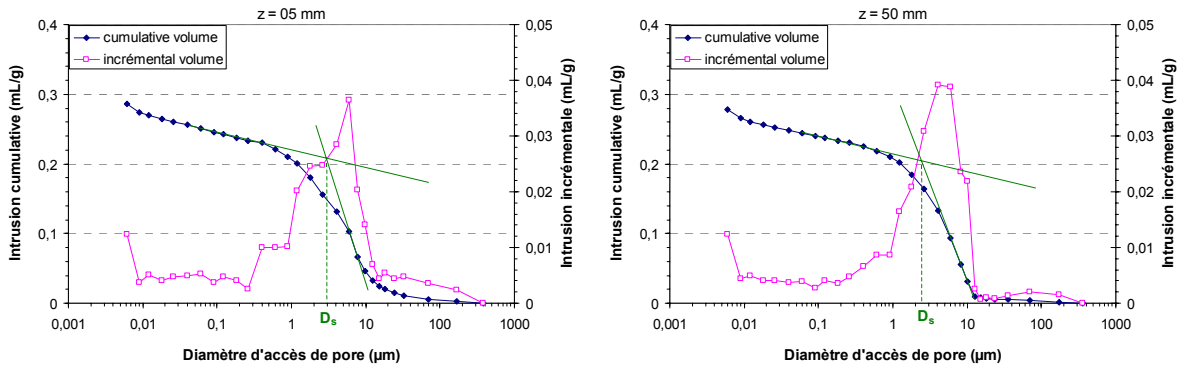
$$C_d = \frac{P_{80} - P_{20}}{P_{50}} \qquad \text{[Eq.6]}$$

où P_{80}, P_{50} et P_{20} sont les pressions d'injection correspondant respectivement à l'envahissement de 80, 50 et 20% du réseau poreux.

Pour les valeurs de $C_d < 1$, les accès aux pores sont peu dispersés et la distribution est resserrée autour d'une valeur de rayon d'accès aux pores. Ainsi, soit le réseau est unimodal strict ne présentant qu'une seule taille de pore, soit la distribution porale du réseau est large mais répartie aléatoirement.
Pour les valeurs de $C_d > 1$, les accès aux pores sont moyennement ou très dispersés et la distribution est étalée. On a donc affaire soit à un réseau unimodal à distribution étalée, soit à un réseau multimodal strict ou à distribution étalée. Cette répartition est considérée comme non aléatoire, et l'arrangement spatial des pores conduit à un milieu compartimenté en domaines de pores d'une taille donnée.

En présence d'une roche dont la répartition des volumes poreux possède une caractéristique unimodale où il existe une famille de pores dominante qui se traduit par un seul point d'inflexion sur la courbe d'injection du mercure, il est possible de déterminer un diamètre seuil d'accès de pore D_s : celui-ci correspond au plus grand diamètre d'accès de pore qui, pour un faible incrément de pression du mercure, donne accès au maximum de volume poreux. Ce concept est emprunté à la théorie de la percolation (Dullien, 1992). Le diamètre seuil peut être déterminé graphiquement sur la première courbe d'injection du mercure par le diamètre correspondant au point d'inflexion de la courbe d'injection (Mertz, 1991 ; Rousset-Tournier, 2001 ; Thomachot, 2002) déterminé par la méthode des tangentes.

L'analyse par porosimétrie au mercure a pu être effectuée sur deux échantillons d'un volume proche de 1 cm^3 : l'un englobant la zone proche de la croûte noire sur les cinq premiers millimètres, et l'un prélevé au centre du parpaing à une distance de 50 mm de la surface exposée afin d'être représentatif du cœur du bloc de pierre. Les résultats sont présentés à la figure I.43 et au tableau I.3. Les courbes d'intrusion du mercure sont assez proches pour ces deux échantillons avec une porosité accessible au mercure similaire (de l'ordre de 39%) ainsi que des valeurs de diamètre seuil et de coefficient de dispersion quasiment identiques (Tableau I.3). Néanmoins, les distributions porales diffèrent au niveau de la mésoporosité (essentiellement au niveau des diamètres d'accès de pore de type IV) où on constate une plus grande proportion de volume poreux accessible par des pores de diamètre d'accès supérieurs à 10 µm dans la zone prélevée sur les cinq premiers millimètres de la surface. Ce volume correspond aux micro-fissures observées sur les images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage. Le tableau I.4 présente les mesures de densité des solides obtenues par pycnométrie Hélium, dont le principe est détaillé à l'annexe A.2, et ces valeurs sont supérieures à celles déterminées par porosimétrie au mercure. En effet, les courbes d'intrusion du mercure montrant que tout l'espace poral n'a pas été exploré lors de la mesure à la plus haute pression (et donc le diamètre d'accès de pore le plus petit : 6 nm), les densités du squelette solide et donc la porosité sont sous-estimées par cette technique.



(a) (b)

Figure I.43 : distribution porale obtenue par porosimétrie au mercure dans la zone de surface (a) et dans une zone de cœur (b)

	z = 05 mm (zone croûte noire)	z = 50 mm (zone de cœur)
Volume intrusif V_{Hg} (mL/g)	0,286	0,278
Densité sèche apparente ρ_a (g/cm^3)	1,37	1,42
Densité du squelette solide ρ_s (g/cm^3)	2,24	2,34
Porosité accessible au mercure N_{Hg}	39,1 %	39,4 %
Diamètre seuil D_s	3 µm	2,5 µm
Coefficient de dispersion C_d	7,1	7,2

Tableau I.3 : résultats de la porosimétrie au mercure pour le tuffeau prélevé in-situ

	z = 05 mm (zone croûte noire)	z = 50 mm (zone de cœur)
Densité des solides ρ_s (g/cm^3)	2,41	2,54
Porosité totale N_{tot}	43,3 %	44,0 %

Tableau I.4 : résultats de la pycnométrie pour le tuffeau prélevé in-situ

La porosité totale de ce tuffeau prélevé in-situ est d'environ 44%. Cette forte porosité, typique des tuffeaux, implique une densité apparente assez faible de l'ordre de 1,40. La distribution porale apparaît assez étendue mais à forte dominance mésoporeuse type III. Il existe aussi une forte proportion d'infraporosité (de l'ordre de 10% du volume poral) générée par la rugosité de surface de certains minéraux et par les phases les plus fines, qui ne peut être explorée par la porosimétrie au mercure. La présence de pores de grandes dimensions tels que les micro-fissures présents sur une profondeur de plus de 2 mm montre que le bloc de tuffeau est plus profondément altéré que ne l'indique la croûte noire superficielle de 500 µm d'épaisseur.

2.5. Modification minéralogique

La pierre a été soumise à un environnement urbain plus ou moins agressif. Comme le témoigne la présence d'une croûte noire, c'est la zone de la pierre proche de la surface exposée à l'atmosphère qui a subi le plus d'altérations.

2.5.1. D'un point de vue visuel

La figure I.44 présente une vue du cœur du matériau (prélèvement à 50 mm de la surface) supposé inaltéré. La morphologie des différents minéraux constitutifs de cette pierre est typique des tuffeaux (Dessandier, 1995 ; Dessandier, 1997 ; Rautureau, 2001 ; Beck, 2003). Les phases cristallines principales sont la calcite $CaCO_3$ et la silice SiO_2 qui se présente essentiellement sous deux formes cristallines (le quartz et l'opale Cristobalite-Tridymite). Sur ces images, on peut observer la variété des minéraux présents dans ce tuffeau ainsi que la variété de pores résultant de l'arrangement des grains solides ou générés par l'état de surface de certains minéraux (structure en crêtes imbriquées des sphérules d'opale, par exemple).

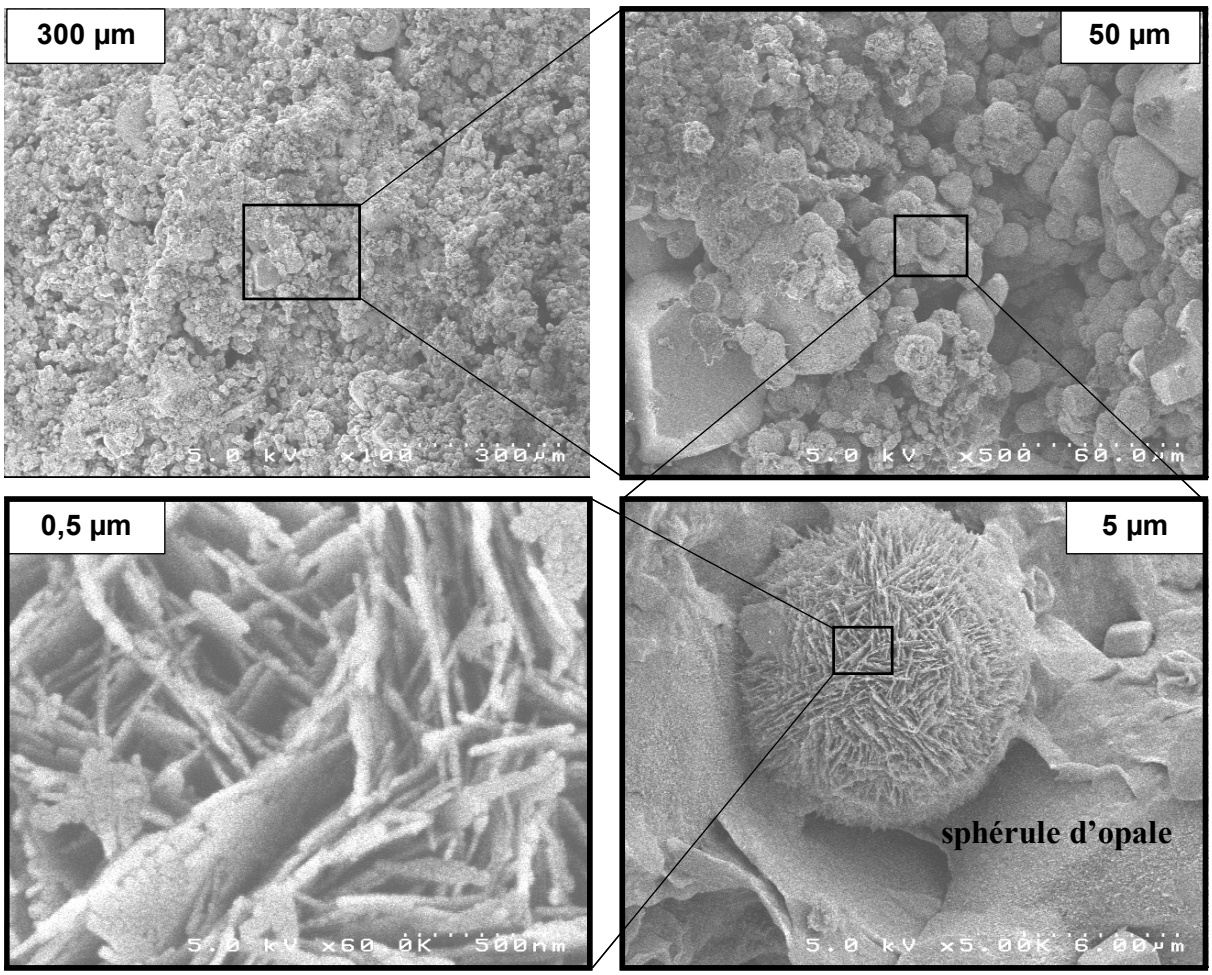
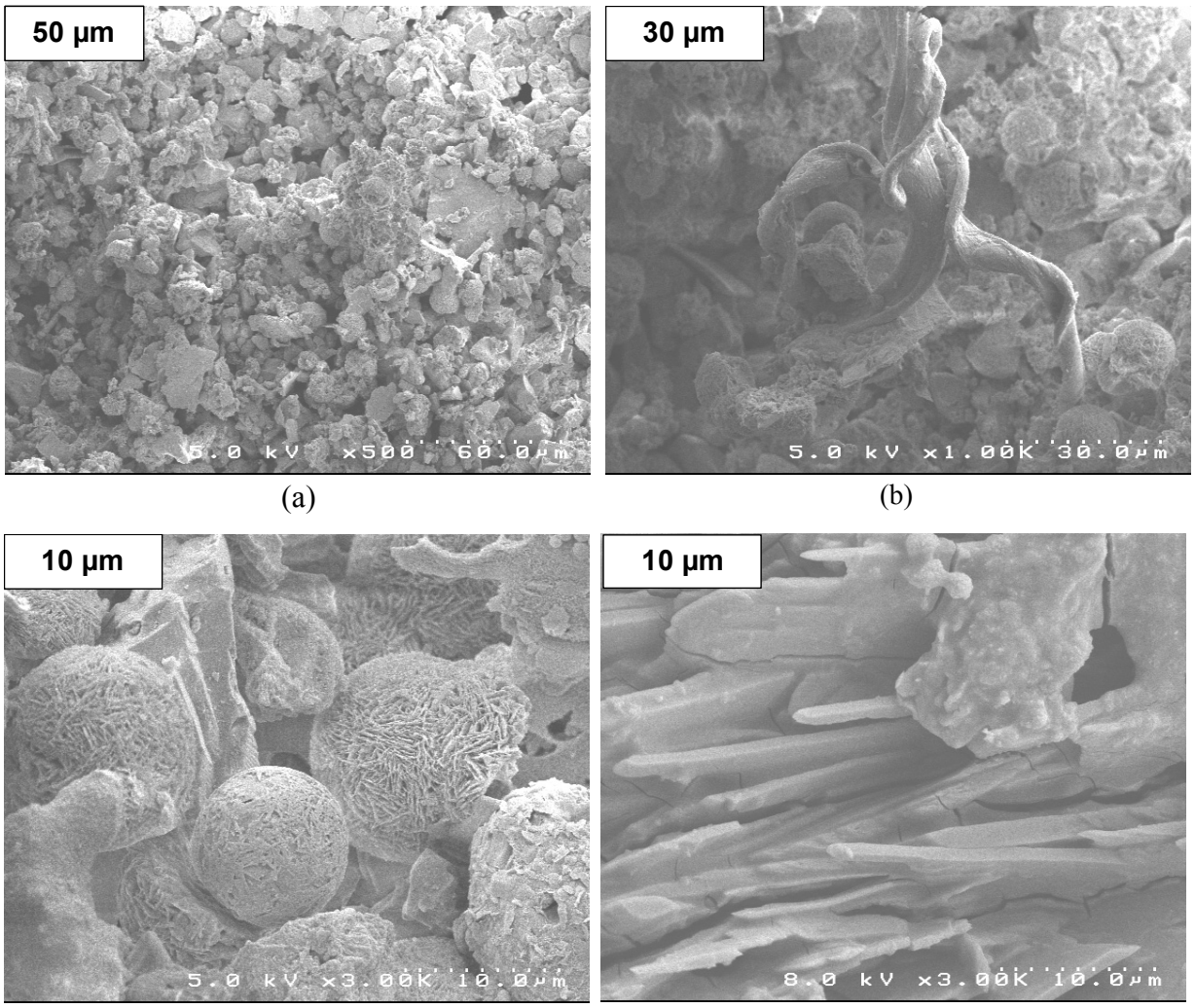


Figure I.44 : images acquises par Microscopie Electronique à Balayage d'une zone de cœur du tuffeau (électrons secondaires ×100 à ×5000)

Les images de microscopie électronique à balayage réalisées sur la surface de la croûte noire présente les différents objets que l'on peut y rencontrer (figure I.45). La plupart des grains solides sont de faibles dimensions comparés à ceux rencontrés dans le cœur du matériau (figure I.45.a). On constate la présence éparse d'éléments biologiques comme des algues, ainsi que du gypse et de nombreuses sphérules d'opale ayant une surface extérieure souvent d'aspect érodé.

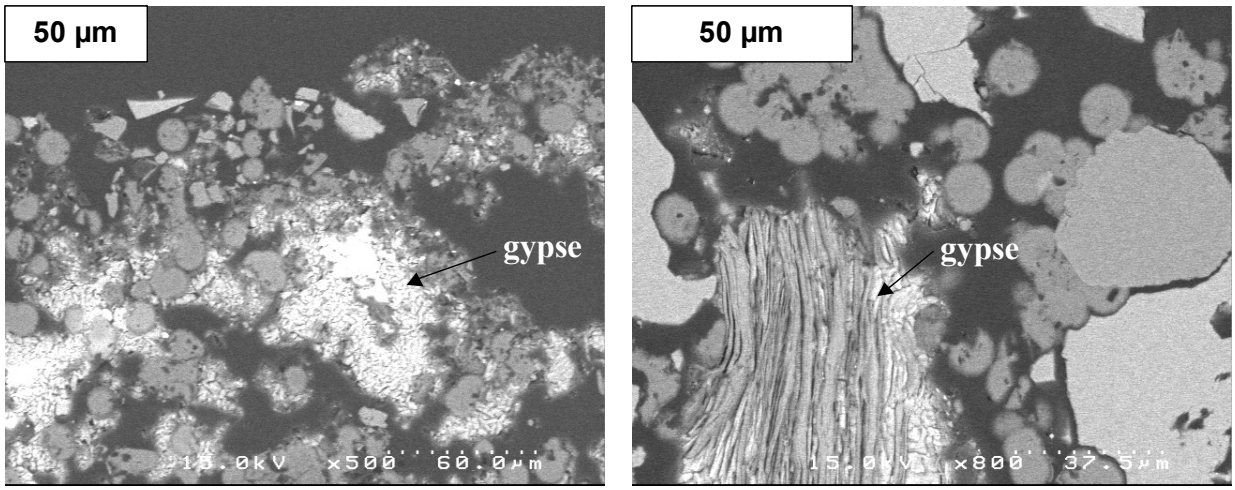


(a) (b)

(c) (d)

Figure I.45 : images acquises par MEB en électrons secondaires de la croûte noire
(a) : vue d'ensemble ; (b) : élément biologique ;
(c) : sphérules d'opale altérées ; (d) : cristaux de gypse

Les images de microscopie électronique à balayage obtenues sur coupes polies couplées à une microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) montrent que la croûte noire est composée principalement de sphérules d'opale cimentés par du gypse (figure I.46.a). Des cristaux de gypse d'une taille plus ou moins importante peuvent également se rencontrer plus en profondeur comme le témoigne la figure I.46.b présentant un grain composé de cristaux de gypse situé à environ 5 mm de la surface.



(a) (b)

Figure I.46 : images acquises par MEB en électrons rétrodiffusées sur la zone de croûte noire (a) et à 5 mm de profondeur (b)

2.5.2. D'un point de vue qualitatif

L'objectif est de déterminer quels sont les différents minéraux qui composent la pierre en œuvre et d'observer l'évolution minéralogique de la surface exposée jusqu'au cœur de la pierre. La caractérisation par diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans le matériau. La direction des rayons diffractés permet de déterminer les distances interéticulaires d'une espèce cristalline grâce à la loi de Bragg. Chaque ensemble de pics est caractéristique d'une phase cristalline donnée.

Afin de déterminer les modifications minéralogiques de la pierre en œuvre suivant la profondeur, deux méthodes d'analyse utilisant la diffraction des rayons X ont été utilisées : une analyse sur poudre et une analyse sur matériau massif. Un premier échantillonnage est effectué en segmentant la pierre en petits blocs de 5 mm d'épaisseur qui sont ensuite réduits en poudre (figure I.47). Cette méthode ne permettant pas d'observer les variations minéralogiques locales proches de la surface, un deuxième échantillonnage a été effectué par la découpe d'une lamelle de pierre.

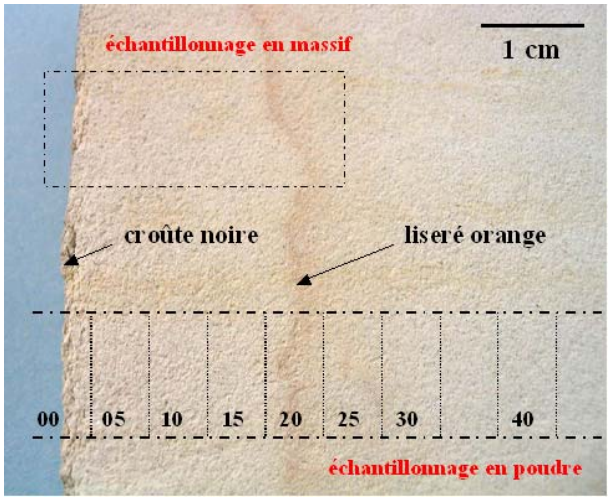


Figure I.47 : échantillonnage en massif et en poudre servant à l'analyse minéralogique

2.5.2.a. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

L'observation des éventuelles modifications minéralogiques a été effectuée jusqu'au milieu du bloc de pierre prélevé in-situ (soit 8 cm de profondeur) afin d'aller jusqu'au cœur de la pierre en œuvre (zone supposée inaltérée). L'échantillonnage en poudre effectué tous les 5 mm permet d'avoir accès à la composition moyenne de la pierre suivant la profondeur. Un descriptif complet de la méthode de caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre est présenté à l'annexe A.3. Les diffractogrammes (effectués avec la raie $K\alpha_1$ du Cuivre : λ_{Cu} = 1,5406 Å) sont enregistrés par un diffractomètre à poudre Philips. L'intérêt de travailler avec une poudre est principalement d'avoir un diffractogramme homogène car moyenné sur les intensités diffractées par les différents cristallites. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une poudre possédant une granulométrie fine afin d'avoir un nombre de cristallites contribuant à chaque réflexion suffisamment important pour obtenir une statistique correcte. Mais avec cette méthode, l'étude de l'évolution minéralogique suivant la profondeur doit se faire par prélèvement qui doit se faire avec un pas minimum (5 mm ici) afin d'avoir suffisamment de matière.

L'allure des diffractogrammes suivant la profondeur d'échantillonnage est représentée à la figure I.48. Les phases minéralogiques principales sont la calcite $CaCO_3$ (pic principal à 29,4°, soit d_{104} = 3,04 Å), la silice SiO_2 sous forme de quartz (pic principal à 26,6°, soit d_{011} = 3,35Å) et d'opale critobalite-tridymite (zone présentant un pic assez large, caractéristique d'un minéral plus ou moins amorphe proche de la structure de la cristobalite et de la trydimite où les pics principaux se situent entre 21° et 22° en 2θ). On peut remarquer aussi la présence de minéraux argileux (pic à 8,8° soit d_{001} = 10 Å, caractéristique des phyllosilicates comme la glauconite). L'observation la plus intéressante concerne l'évolution assez significative avec la profondeur de prélèvement des pics caractéristiques du gypse (pics principaux à 29,1°, soit d_{-121} = 3,06 Å et à 11,6°, soit d_{020} = 7,59 Å). En effet, l'intensité de ces pics décroît régulièrement avec la profondeur pour être à peine perceptible à 15 mm de profondeur moyenne. Le diffractogramme correspondant à l'échantillonnage fait à 20 mm est comparable à celui correspondant à une zone de cœur (50 mm de profondeur) et aucune trace de gypse n'est détectée. Par ailleurs, cette zone située à 20 mm englobe le liseré orange observé macroscopiquement, et l'analyse par diffraction des rayons X ne décèle pas d'autres phases cristallines. Les particules donnant cette coloration orange ne possèdent pas de structure cristalline ou sont en trop faible quantité pour être détectées.

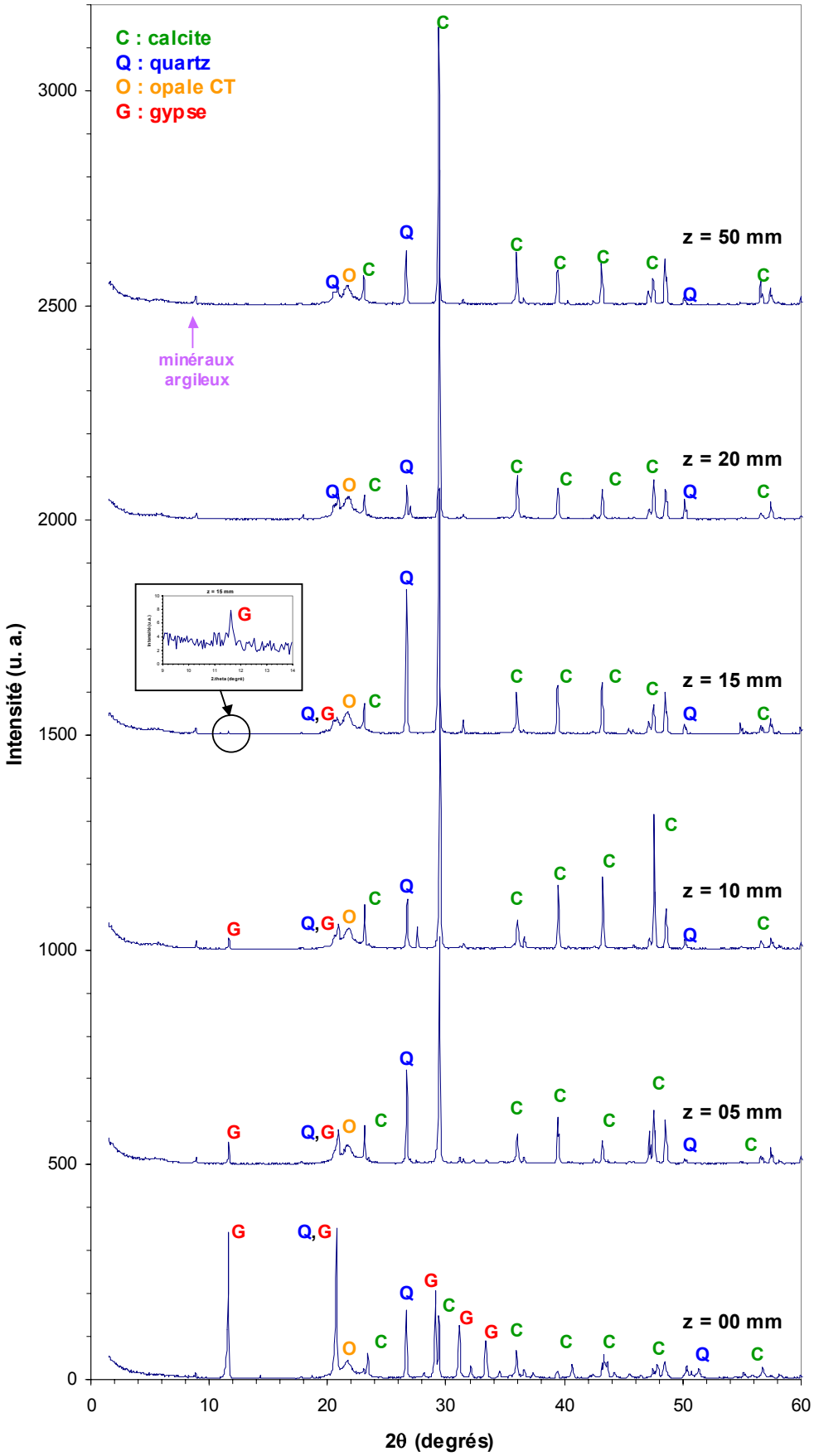


Figure I.48 : évolution des diffractogrammes sur poudre selon la profondeur de prélèvement ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha 1}$ = 1,5406 Å)

Pour l'exploitation des ces différents diffractogrammes, seules les trois phases majeures – calcite, quartz, gypse – seront considérées. En effet, dans les échantillons polyphasés, il faut que le signal de diffraction d'une phase minéralogique par rapport aux autres phases soit suffisamment important pour être exploitable. C'est pourquoi les phases mineures tels que les minéraux argileux et l'opale cristobalite-trydimite, qui est un minéral mal cristallisé, ne sont pas retenues dans le traitement des résultats.

Les diffractogrammes sont traités avec le logiciel Profit de Philips qui permet d'obtenir la position des pics en 2θ ainsi que leur intensité correspondant à l'aire intégrée du pic. Chaque pic de diffraction des différents diffractogrammes est attribué à une phase minéralogique. L'intensité intégrée de diffraction de chaque phase minéralogique est calculée en faisant la somme des intensités de tous les pics propres à la phase considérée, ceci afin de minimiser les éventuels effets d'orientation de cristallites. Par ailleurs, dans ces échantillons polyphasés, il arrive que deux pics appartenant à deux phases différentes soient si proche en 2θ qu'ils ne puissent pas être séparés sur le diffractogramme. C'est le cas par exemple de la réflexion –121 du gypse (2θ = 20,75°) et de la réflexion 100 du quartz (2θ = 20,79°). Dans ce cas, il a été choisi d'attribuer les pics en question proportionnellement aux deux phases minéralogiques au regard de leurs intensités relatives théoriques tirées des fiches JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standard) et des pics des diffractogrammes propres uniquement à chaque phase considérée qui en servent de référence.

Il est utile de signaler que cette méthode n'est pas quantitative à proprement parlé car il faudrait pour cela disposer d'étalon artificiel contenant tous les minéraux présents dans les pierres étudiées et de même granulométrie avec des proportions connues. Néanmoins, cette méthode de caractérisation est intéressante car elle permet d'observer l'évolution minéralogique jusqu'au cœur du bloc de pierre altérée. Les proportions relatives des intensités diffractées des trois phases principales sont alors représentées suivant la profondeur moyenne de prélèvement (figure I.49).

Au regard des trois seules phases principales considérées, la proportion de quartz est globalement stable suivant la profondeur avec une moyenne de 15%. Par contre, les proportions de gypse et de calcite sont à peu près complémentaires. En effet, la croûte noire (z = 0 mm) contient une très forte proportion de gypse et environ trois fois moins de calcite. Et, plus la profondeur de prélèvement augmente, plus la proportion de gypse par rapport à la calcite diminue. La présence de gypse diminue très fortement jusqu'à ne plus être détectée à une profondeur de 20 mm, et la proportion de calcite reste alors stable autour de 80%. Plusieurs diffractogrammes ont été acquis pour chaque échantillonnage afin de s'assurer de la répétitivité de la mesure. Et il a été aussi constaté que la croûte noire pouvait comporter des traces de sulfure de plomb. Ceci a été confirmé par les travaux de Anne (2004) qui a observé par microsonde électronique la présence de minéraux ayant une forte teneur en plomb à la surface de tuffeaux prélevés en milieu urbain.

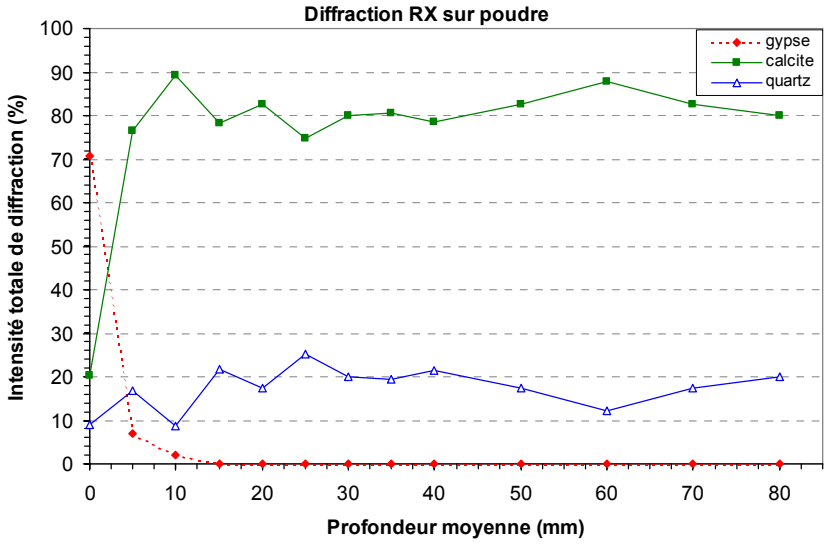


Figure I.49 : variabilité des phases majeures d'après les diffractogrammes sur poudre

2.5.2.b. Caractérisation par diffraction des rayons X sur massif

Les résultats de diffraction des rayons X sur poudre ont montré que la présence de gypse diminuait fortement sur les dix premiers millimètres. Afin de déterminer de manière plus précise les modifications minéralogiques dans la zone proche de la surface exposée, une caractérisation des phases cristallines par diffraction des rayons X a été effectuée sur des échantillons massifs. Par cette technique décrite dans les travaux de Brunet-Imbault (1999), l'échantillon peut être analysé sur une grande zone de l'ordre du centimètre sans être découpé et on peut ainsi observer les modifications minéralogiques dans des zones fragiles comme la croûte noire avec des pas de quelques dizaines de micromètres seulement. Pour ce faire, une lamelle de pierre, préalablement indurée avec une résine époxy, d'environ 500 µm d'épaisseur et de 2 cm de long est découpée perpendiculairement à la surface. Un porte-échantillon spécifique permet d'étudier des échantillons massifs avec un diffractomètre des rayons X sur poudre utilisé en transmission (Brunet-Imbault, 1998). Le dispositif expérimental est illustré en figure I.50. Le faisceau de rayons X possède une largeur de 50 µm pour une hauteur de 3 mm. L'hypothèse faite est que, en considérant l'épaisseur de l'échantillon et la taille moyenne des grains de la pierre étudiée, le nombre de cristallites diffractant est suffisant pour assimiler l'étude par diffraction des rayons X d'échantillons massifs de ce type de pierre à la diffraction de poudre (Brunet-Imbault, 1999).

Figure I.50 : montage expérimental de diffraction des rayons X en transmission appliqué à l'étude d'échantillons massifs (en détail : le porte-échantillon)

L'étude suivant la profondeur a été effectuée en déplaçant l'échantillon par translation à l'aide d'une vis micrométrique avec un pas allant de 100 µm dans la zone proche de la surface jusqu'à 1 mm dans les zones plus éloignées. Les différents diffractogrammes (effectués avec la raie $K\alpha_1$ du Molybdène : λ_{Mo} = 0,70926 Å) ont été enregistrés par un détecteur courbe INEL CPS120, et quelques uns sont représentés à la figure I.51. Les diffractogrammes ont la même allure que ceux effectués par diffraction des rayons X sur poudre avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre, et ceux-ci sont traités avec le logiciel Prolix qui permet d'obtenir, après une calibration du détecteur à l'aide d'un matériau étalon (Rannou, 1998), la position des pics en 2θ ainsi que leur intensité correspondant à l'aire intégrée du pic. On peut voir que l'intensité des pics caractéristiques du gypse décroît régulièrement avec la profondeur.

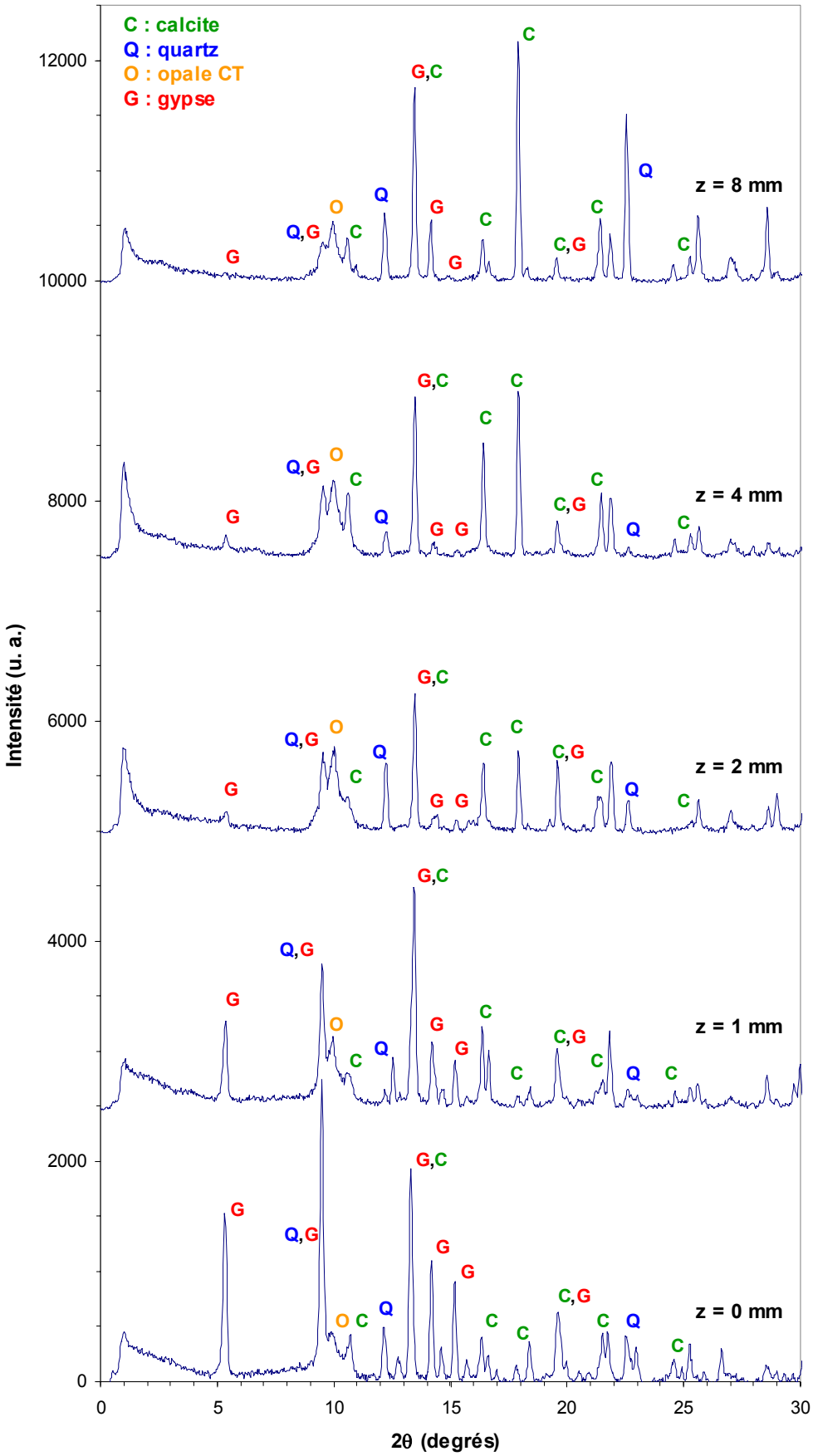


Figure I.51 : évolution des diffractogrammes sur massif selon la profondeur (λ_{Mo} = 0,70926 Å)

Cette méthode de caractérisation est très intéressante car elle permet d'observer de manière très précise et non-destructive les modifications minéralogiques de la pierre de la zone de surface jusqu'au cœur. Malheureusement, il n'est pas possible de comparer de manière rigoureuse les intensités relatives propres à chaque phase cristalline. En effet, au regard de la largeur du faisceau de rayons X, certains grains de taille importante par rapport au volume d'étude, comme la calcite sparitique et une partie des grains de quartz (ϕ : 50-100 µm), sont à l'origine des effets d'orientation rencontrés sur les diffractogrammes. Le tuffeau présentant une grande proportion de grains fins comme la calcite micritique (taille < 1 µm) et microsparitique (taille comprise entre 1 et 10 µm), les proportions relatives des intensités diffractées des trois phases principales considérées peuvent être néanmoins appréciées en première approximation. La figure I.52 représente les proportions relatives du quartz, de la calcite et du gypse déduites de ces mesures. On observe bien comme précédemment que les proportions de gypse et de calcite sont à peu près complémentaires. En effet, les zones de surface étudiées ici contiennent une très forte proportion de gypse et environ trois fois moins de calcite. Ce ratio calcite/gypse est globalement stable sur un peu plus de 500 µm, ce qui confirme l'épaisseur de la croûte noire gypseuse estimée par microscopie. Ensuite, ce ratio augmente progressivement sur plusieurs millimètres. A partir de 5 mm de profondeur, la proportion de gypse n'atteint plus qu'à peine 5 % tout en devenant moins régulière, et la proportion de calcite commence à se stabiliser, aux effets d'orientation près, autour des 80 % comme dans les expériences de diffraction sur poudres prélevées. La proportion de quartz est relativement stable suivant la profondeur avec une moyenne de 10%. Il est toutefois important d'indiquer que le quartz est responsable de nombreux effets d'orientation comme l'indique les irrégularités rencontrées sur la figure I.52, ceci en raison de son pouvoir diffractant important ainsi que de sa forte granulométrie.

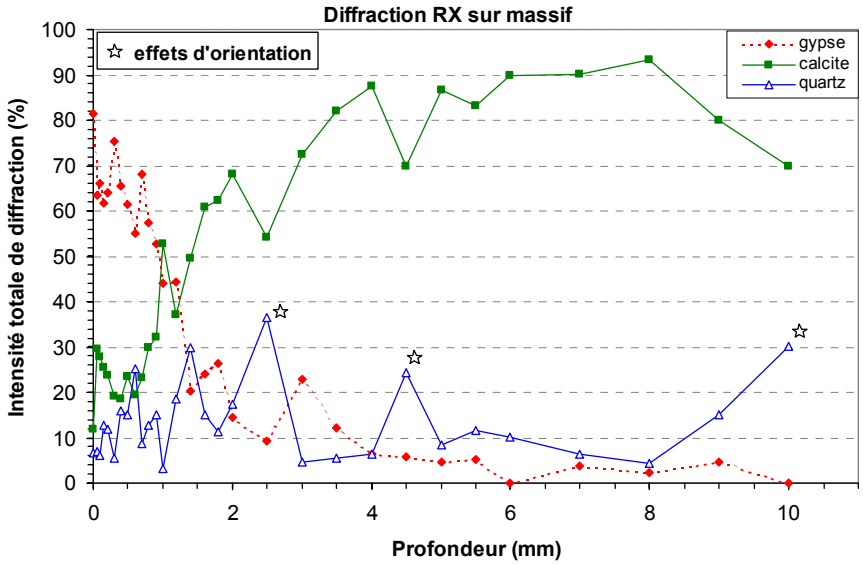


Figure I.52 : variabilité des phases majeures d'après les diffractogrammes sur massif

2.5.3. D'un point de vue quantitatif

L'analyse par diffraction des rayons X a montré la forte présence de gypse à la surface de la pierre prélevée in-situ et sa diminution progressive suivant la profondeur, de même qu'une estimation des proportions relatives des trois phases principales. Les mesures de diffraction des rayons X sur matériau massif est très utile car elle permet de sonder de manière très précise les premiers millimètres de la pierre. Afin d'observer de manière rigoureusement quantitative l'évolution minéralogique de la surface exposée jusqu'au cœur de la pierre, des analyses chimiques ont été réalisées sur le même échantillonnage en poudre qui a servi aux expériences de diffraction des rayons X, c'est-à-dire par échantillonnage tous les cinq millimètres.

2.5.3.a : Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique a été effectuée par spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif (I.C.P. pour Induced Coupled Plasma) qui permet de doser les éléments présents dans l'échantillon mis sous forme de solution homogène. La technique par ICP détecte et quantifie les teneurs en éléments allant de quelques ppm (partie par million) à de très fortes concentrations. Quand on excite les atomes d'un élément, les électrons changent de couche électronique en absorbant de l'énergie du plasma d'argon et émettent une onde lumineuse caractéristique de l'élément au moment de leur retour sur la couche initiale. L'intensité de l'onde est proportionnelle à la quantité d'élément présent dans l'échantillon. La quantification impose un étalonnage établi à partir de solutions synthétiques de concentrations connues ou bien d'échantillons géostandards mis en solution. Les pertes au feu sont effectuées à 1000°C. L'appareillage utilisé (spectromètre Jobin-Yvon ULTIMA à visée radiale) nécessite des échantillons sous forme liquide. C'est pourquoi les échantillons de pierre sont mis en solution par fusion alcaline avec ajout d'un fondant (en général $LiBO_2$). Malheureusement, avec cette préparation, les raies du soufre ne sont pas exploitables. Ainsi, le soufre a été dosé séparément à l'aide d'un analyseur de marque LECO (modèle SC144) par combustion totale du soufre à 1350°C sous courant d'oxygène et quantification du dioxyde de soufre ainsi produit à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge.

Les résultats des analyses chimiques sont présentés aux tableaux I.5 et I.6. A partir de la composition chimique élémentaire, on peut estimer la composition minéralogique des pierres. Les fortes teneurs en SiO_2 et en CaO confirment que les phases principales de cette pierre sont la calcite, le quartz et l'opale comme montré par l'étude en diffraction des rayons X. Ce tuffeau contient aussi une certaine quantité de minéraux argileux. Les phyllosilicates sont constitués de tétraèdres SiO_4 et de cations divers tels que Ca^{2+}, Al^{3+}, $Fe^{2+,3+}$, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} … Le tableau I.5 indique que quelque soit la profondeur de prélèvement, la quantité de ces différents cations ne varie pas de façon importante. La teneur en minéraux argileux est donc globalement stable suivant la profondeur, de même que celles des minéraux détritiques comme le rutile TiO_2. La croûte noire (z = 0 mm) contient une teneur en

phosphore non nulle témoignant d'une activité biologique (champignons, algues, …) à la surface de ce bloc de tuffeau. Par ailleurs, cette croûte noire contient aussi du plomb comme l'étude en diffraction des rayons X le laissait supposer. Ce métal n'est en proportion significative que sur la surface extérieure de la croûte noire, ce qui confirme l'hypothèse de dépôt de suies provenant de la pollution automobile. La répartition du silicium est globalement homogène, autour des 35 %, suivant la profondeur bien qu'on puisse remarquer une légère augmentation de SiO_2 dans la zone des 20-25 mm correspondant au liseré orange. Les mesures de la teneur en soufre sont concordantes avec les expériences de diffraction des rayons X dans la mesure où l'on observe une décroissance importante sur les cinq premiers millimètres et une absence, étant donnée la précision de détection, passés 20 mm de profondeur. Dans les zones où la diffraction des rayons X n'a pas détecté de gypse, tout le calcium est attribué à la calcite. Et dans les zones où le gypse a été détecté, la quantité de gypse est calculée à partir de la teneur en soufre (la teneur de la pierre en pyrite FeS_2 étant négligée), le calcium restant est ensuite attribué à la calcite. Ainsi, une répartition des proportions massiques des phases principales ($CaSO_4,2H_2O$; $CaCO_3$; SiO_2 comptant pour le quartz, l'opale et les minéraux argileux) peut être donnée suivant la profondeur de prélèvement (figure I.53). On remarque clairement que cette répartition quantitative des phases principales a la même allure que celle déterminée par les expériences de diffraction des rayons X sur poudre. De plus, il est intéressant de remarquer qu'en attribuant une proportion massique d'environ 20 % à l'opale et aux minéraux argileux, on retrouve à peu près les proportions estimées précédemment en diffraction des rayons X.

profondeur	z = 00	z = 05	z = 10	z = 15	z = 20	z = 25	z = 30	z = 35	z = 40	z = 50
SiO_2	31,56	33,96	34,53	37,39	39,09	40,44	36,75	36,60	37,24	36,70
CaO	25,37	34,90	35,27	34,15	32,43	31,56	33,53	33,50	33,22	34,07
Al_2O_3	1,76	1,52	1,52	1,52	1,56	1,57	1,60	1,59	1,58	1,57
Fe_2O_3	0,75	0,69	0,69	0,68	0,68	0,65	0,71	0,70	0,70	0,72
MgO	0,12	0,15	0,21	0,16	0,19	0,16	0,15	0,24	0,14	0,21
Na_2O	0,06	0,05	0,11	0,06	0,10	0,01	0,06	0,06	0,03	0,09
K_2O	0,41	0,41	0,43	0,41	0,42	0,42	0,43	0,40	0,39	0,40
TiO_2	0,14	0,13	0,13	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
P_2O_5	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
perte au feu	20,63	27,59	27,72	27,81	26,43	26,17	27,42	27,52	27,65	28,00
total	80,85	99,41	100,62	102,33	101,06	101,13	100,80	100,76	101,10	101,91
Elément trace : Pb (ppm)	141	11	10	6	<2	<5	-	-	-	-

Tableau I.5 : résultats des analyses chimiques par ICP sur les éléments majeurs (en % de la roche séchée à 110°C) et sur un élément trace (le plomb) pour le tuffeau prélevé in-situ

profondeur	z = 00	z = 05	z = 10	z = 15	z = 20	z = 25	z = 30	z = 35	z = 40	z = 50
Soufre (%)	9,51	0,85	0,32	0,19	0,12	0,11	0,04	0,04	0,05	0,03

Tableau I.6 : résultats du dosage du soufre (par combustion et détection infrarouge du SO_2) pour le tuffeau prélevé in-situ

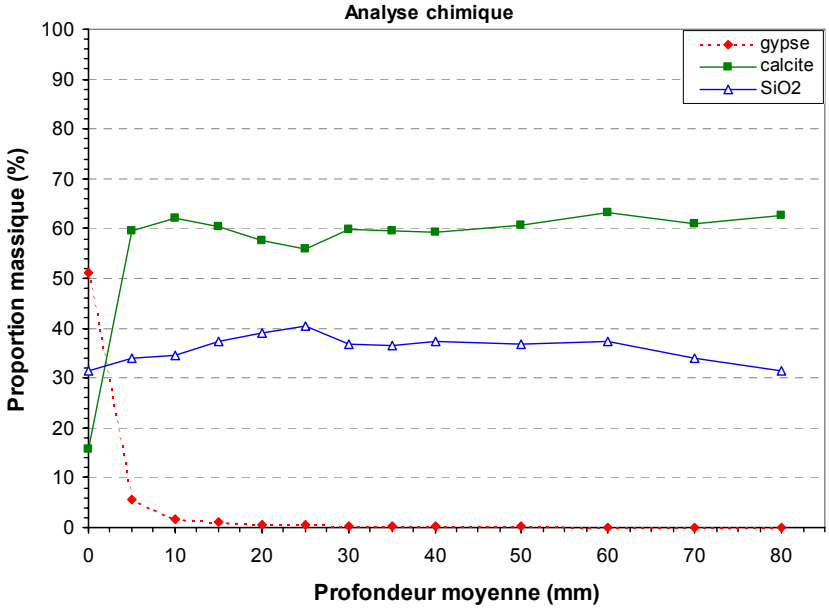
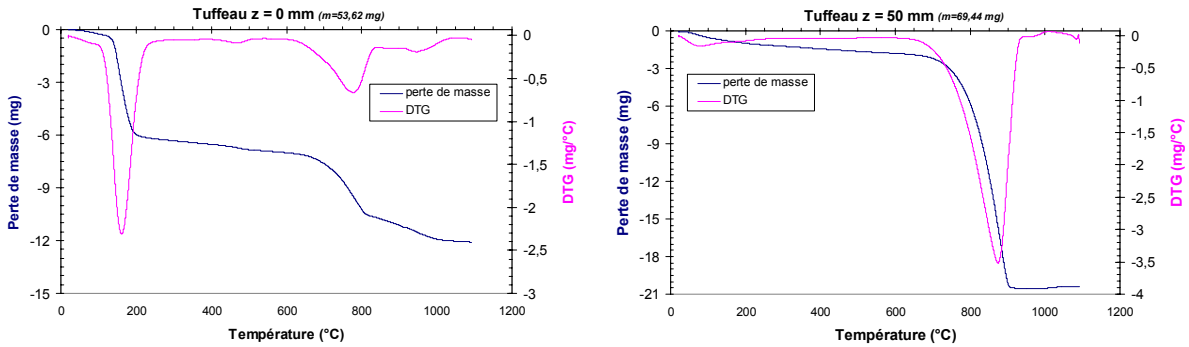


Figure I.53 : variabilité des phases majeures d'après les analyses chimiques

2.5.3.b. Analyse thermogravimétrique

Afin de confirmer les teneurs en gypse et en calcite déterminées précédemment par ICP, des analyses thermo-gravimétriques ont été effectuées. Dans cette technique, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C à une vitesse constante de 10°C par minute, cette rampe importante n'a pour conséquence qu'un effet d'inertie de la perte de masse par rapport à la température réellement appliquée. Grâce au dispositif utilisé, une électrobalance Setaram TG-DTA 92-18, la perte de masse liée au départ de l'eau ou à d'éventuelles réactions chimiques suivant la montée en température est mesurée. Dans le four, l'échantillon est placé sous un léger flux d'argon (25 mL/min) afin d'entraîner les gaz émis pour éviter une recondensation sur l'échantillon ou sur la balance. L'allure des courbes de perte de masse est présentée à la figure I.54 dans le cas de la croûte noire et d'une zone de cœur.



(a) *(b)*

Figure I.54 : analyse thermo-gravimétrique du tuffeau altéré en zone de croûte noire (a) et en zone de cœur (b)

D'après Bénard (1958), la perte de masse autour de 150°C résulte de la déshydratation du gypse $CaSO_4,2H_2O$ (perte de 1,5 H_2O vers 120°C et déshydratation totale vers 160°C) et la perte de masse autour des 800°C résulte de la décomposition de la calcite $CaCO_3$ (perte de CO_2). On peut donc en déduire les proportions massiques de gypse et de calcite présente dans ce matériau. Les mesures, illustrées à la figure I.55, sont similaires à celles déterminées par l'analyse chimique élémentaire par ICP, ce qui confirme la pertinence des résultats obtenus. La croûte noire est composée à 50 % de gypse, et cette teneur diminue progressivement sur les vingt premiers millimètres. Et de manière complémentaire, la proportion de calcite augmente fortement pour atteindre 60 %, ce qui correspond à la teneur en $CaCO_3$ propre au matériau.

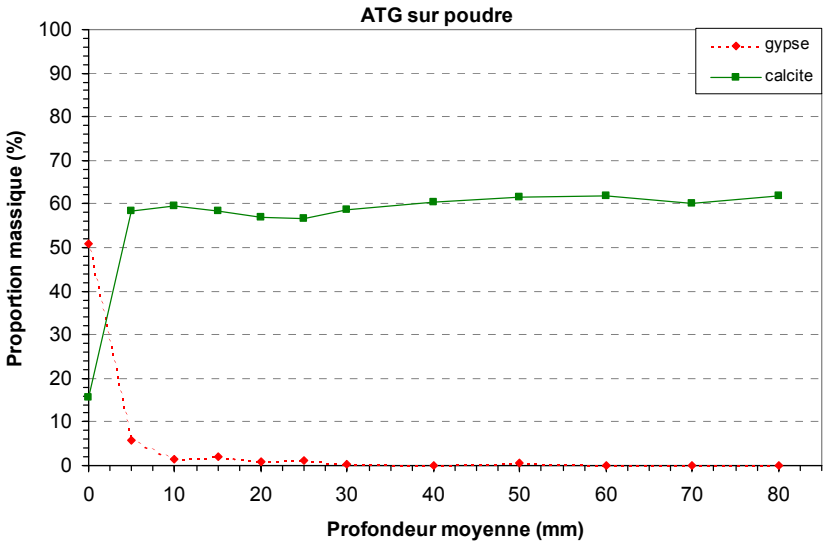
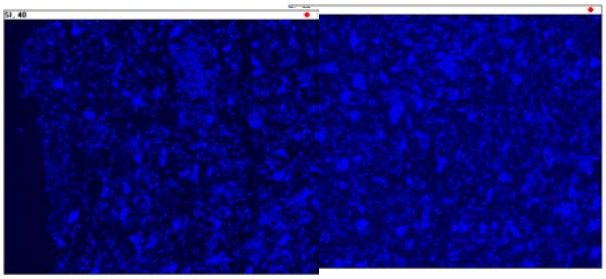


Figure I.55 : variabilité des phases majeures d'après l'analyse thermo-gravimétrique

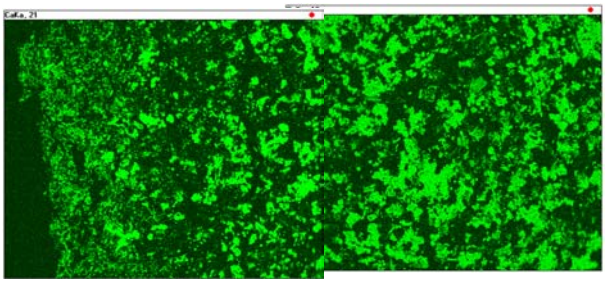
2.5.3.c. Cartographie élémentaire et analyse d'images

Les analyses chimiques locales peuvent être obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB). L'interaction des électrons avec la matière génère des rayons X permettant d'identifier la nature des éléments ayant interagit avec le faisceau d'électrons. L'intensité des rayons X émis est liée à la teneur du matériau en un élément donné. Pour que l'analyse soit parfaitement quantitative, il faut que l'objet analysé soit parfaitement plan comme l'est une section polie. La microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) permet de cartographier la répartition des éléments constitutifs du matériau comme le silicium, le calcium, l'aluminium, le fer et le soufre (figure I.56). Le soufre est l'élément dont la répartition est la moins homogène. On observe une concentration élevée du soufre sur une épaisseur d'un peu plus de 500 µm, confirmant la zone occupée par la croûte noire. Dans cette zone, les signaux du silicium et du calcium paraissent moins présents que dans le reste de l'échantillon. En fait, les grains constituant cette zone de croûte noire sont plus petits que dans le cœur car ils proviennent essentiellement d'une recristallisation d'éléments provenant de l'extérieur et de la pierre elle-même. Ensuite, le signal du soufre diminue régulièrement sur plus d'un millimètre pour ne

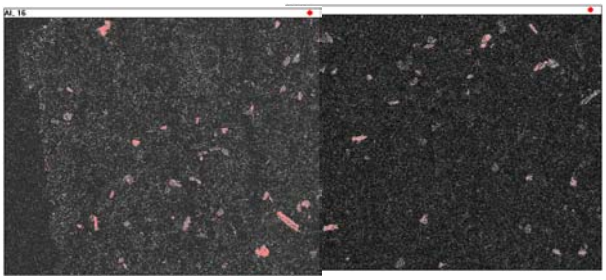
plus être présent que par quelques grains de gypse isolés. Certains grains ont des signaux forts pour le fer et l'aluminium. Ils correspondent aux minéraux argileux qui sont réparties de manière uniforme dans la pierre. Il est intéressant de remarquer qu'on peut distinguer des phyllosilicates contenant une certaine quantité de fer comme la glauconite par rapport à d'autres qui n'en contiennent pas comme la muscovite que l'on rencontre sous forme de paillettes.



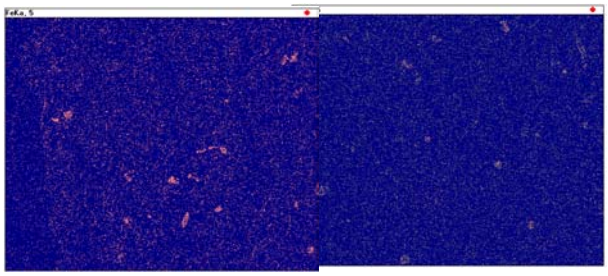
(a) : silicium



(b) : calcium

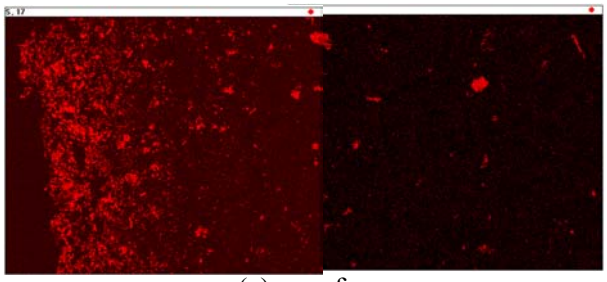


(c) :aluminium



(d) : fer

1 mm



(e) : soufre

Figure I.56 : cartographie par analyse EDX de Si, Ca, Al, Fe et S effectuée à partir de la surface exposée jusqu'à une profondeur de 4,5 mm

Au regard du fort gradient de répartition du soufre observé en cartographie, une analyse d'image a été effectuée afin d'être comparée avec les résultats de l'étude en diffraction des rayons X sur massif. Pour ce faire, un programme (voir annexe D) a été réalisé afin de compter dans une même colonne les pixels ayant une gamme de gris supérieure à un seuil donnée. L'image provenant de la cartographie élémentaire ne possédant que douze niveaux de gris, le niveau seuil de pixel a été pris au milieu de l'histogramme, soit un niveau de gris de 128. La taille de chaque pixel a été estimé à 5 µm, ainsi la proportion de pixel correspondant au soufre peut être représentée suivant la profondeur (figure I.57).

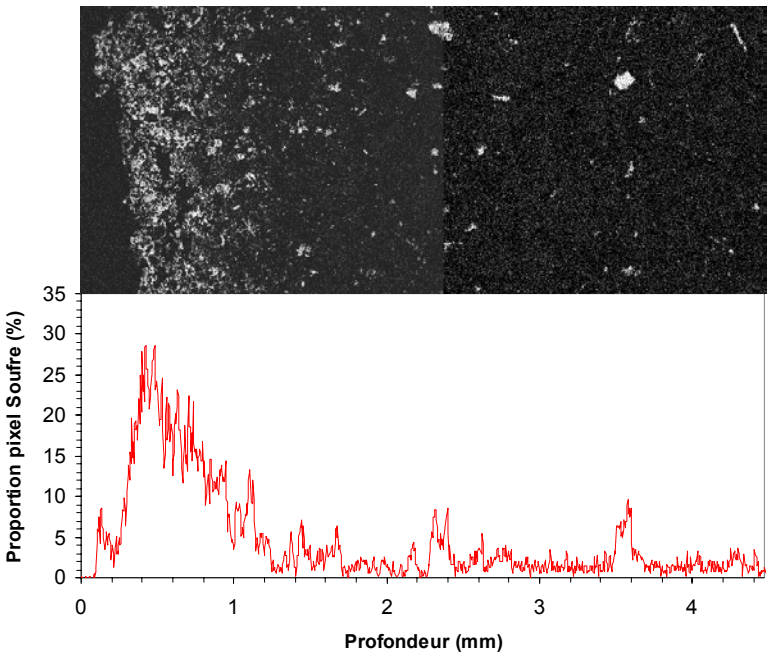


Figure I.57 : évolution de la proportion des pixels correspondant au soufre avec la profondeur

Etant donné qu'une partie des pixels "noirs" est due à la porosité et non aux minéraux autre que le gypse, on peut remonter grâce à ces mesures à une répartition du gypse suivant la profondeur en divisant la proportion de pixels correspondant au soufre par la porosité totale qui a été estimée à 45 %. Les résultats sont représentés à la figure I.58. La délimitation de la surface (z = 0 mm) n'est pas évidente car la surface de la croûte noire n'est pas parfaitement plane. Néanmoins, le point d'origine de la profondeur a été pris pour une zone où pour une même colonne de pixel, toute la pierre est analysée. Cette analyse d'image corrobore les résultats de diffraction des rayons X en massif où on voit que la proportion de gypse diminue grandement sur le premier millimètre à partir d'un maximum proche de 50 %. Plus en profondeur, la localisation du gypse est moins homogène et n'est due qu'à quelques grains épars comme le montrent les pics situés vers 2 mm et 3,2 mm.

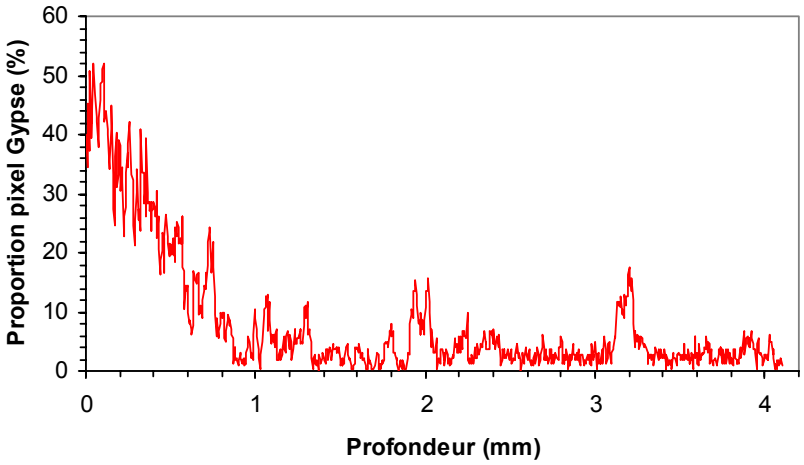


Figure I.58 : évolution de la proportion du gypse

3. Conclusion

L'intérêt actuel pour la préservation de notre patrimoine bâti engendre de nombreuses études portant sur la description et l'analyse d'altérations développées sur un monument (Samson-Gombert, 1993 ; Bernabé, 1996 ; Bannery, 1997), de techniques de nettoyage, de restauration ou de conservation (Pauly, 1990 ; Fisher, 1993 ; Venaille, 1997). L'apparition, la répartition et la croissance des altérations sur une pierre mise en œuvre dépendent de la nature même de la pierre mais aussi de l'exposition du bloc de pierre, des circulations d'eau et de la composition de l'atmosphère ambiante. Le vieillissement, et donc la dégradation, d'une pierre est une évolution naturelle et donc inéluctable. Néanmoins, les pierres en œuvre sur un édifice présentent une différence dans leur schéma d'altération, que ce soit en vitesse de développement ou en intensité, avec la roche dont elles sont issues. Fronteau (1999) introduit les notions d'altération préférentielle et altération développée. En effet, chaque type de pierre possède un microfaciès donné, lié à sa morphologie, qui conduira en milieu naturel à un certain type d'altération dite préférentiel, mais c'est l'interaction de la pierre avec le milieu dans laquelle elle est placée qui incitera un développement d'une altération conditionnée par la mise en œuvre (exposition, pollution, agents extérieurs).

La description des différents types d'altérations rencontrés montre que le comportement des pierres vis à vis de l'altération est directement lié à l'eau et à ses mouvements. En effet, l'eau peut agir de manière directe (gel, dissolution sélective de minéraux, recristallisation, …) comme de manière indirecte (transports des sels solubles, favorisation de l'activité biologique, …). La présence de l'eau est aussi nécessaire afin d'exhaler les actions nocives des agents polluants (Winckler, 1966) et le dioxyde de soufre fait parti des polluants les plus importants (Rodriguez-Navarro, 1996 ; Böke, 1999). Les mouvements d'eau peuvent ainsi être responsables de grandes modifications structurales et minéralogiques, principalement dans les premiers centimètres de la surface. Néanmoins, à la vue des observations faites sur les deux types de pierre étudiés, on peut remarquer qu'il existe des différences au niveau de l'altération entre ces deux pierres calcaires : l'altération majoritaire du tuffeau est le décollement de plaques alors que la pierre de Sébastopol s'altère préférentiellement par désagrégation sableuse.

L'étude de cas sur un tuffeau proposée ici, confirme le rôle essentiel de l'eau dans le phénomène d'altération. En effet, l'altération de ce tuffeau prélevé en milieu urbain va bien au delà en profondeur de la seule croûte noire présente en surface et concerne une épaisseur de plusieurs millimètres. La croûte noire est très riche en gypse qui représente plus de 50% des minéraux la constituant. Ce gypse a pour origine la recombinaison du calcium provenant de la calcite dissoute par les différentes solutions circulant dans la pierre et du soufre apporté de l'extérieur par la pollution atmosphérique et peut être présent sur plusieurs millimètres (Brunet-Imbault, 2000). Cette croûte noire est aussi le terrain de développement biologique comme le témoigne la présence de phosphore dans les analyses et les images de microscopie. De plus, l'effet de la pollution atmosphérique est clairement démontré par la

présence de particules riches en plomb. En-dessous de cette croûte noire, le tuffeau présente de nombreuses micro-fissures fragilisant grandement la pierre sur plus de trois millimètres. A l'aide de plusieurs techniques complémentaires, la présence de gypse a été détectée sur près de 20 mm de profondeur. Constituant majoritaire de la croûte noire, sa proportion décroît très fortement sur les cinq premiers millimètres pour n'être plus présent que par quelques grains épars. Au-delà de 20 à 25 mm de profondeur, il n'y a plus de gypse, et la pierre peut être considérée comme saine. A cette limite des 20 mm se trouve un très net liseré de couleur orange réparti de manière assez régulière. Les particules donnant cette coloration orange n'ont pas pu être identifiées car en trop faible quantité pour être détectées. Elles sembleraient donc être présentes naturellement dans la pierre mais trop dispersées pour que leur coloration puisse s'observer. Les mouvements d'eau forceraient leur accumulation dans une zone où leur concentration devient suffisamment importante pour qu'elles deviennent visibles. Ces particules sont probablement d'origine biologique et résultent de l'infiltration dans la roche de la matière organique provenant du sol. Néanmoins, l'existence de ce liseré est très intéressant car les particules le constituant sont colorées et facilement transportables par l'eau. Ce liseré orange fonctionne donc comme un marqueur qui indique la profondeur maximale de pénétration des eaux de pluie. Et la présence de gypse, qui est un produit de l'altération, n'est détectée que jusqu'à cette limite. L'analyse de cette pierre prélevée in situ et altérée naturellement met donc clairement en évidence le rôle déterminant de l'eau dans les phénomènes de dégradation des pierres en œuvre. C'est de l'eau, de son impact direct sur les pierres, de son cheminement à travers le matériau, de sa composition et de sa capacité à dissoudre, déplacer et précipiter les minéraux que dépendent la plupart des altérations des pierres.

2ème partie :
Caractérisation hydro-mécanique des pierres étudiées

Chapitre 2 :

Caractérisation morphologique des matériaux

Savoir pour prévoir, afin de pouvoir !
[Auguste Comte]

Chapitre 2 :
Caractérisation morphologique des matériaux

Ce chapitre est consacré à l'étude de la morphologie des deux pierres sédimentaires étudiées. Pour ce faire, il est nécessaire de caractériser la nature, la taille et la forme des grains constitutifs de ces pierres ainsi que la géométrie du réseau poreux formé par l'agencement plus ou moins compact de ces grains. La caractérisation morphologique a été entreprise sur le matériau sain, tiré de carrière.

1. Description macroscopique

Les pierres étudiées sont des matériaux naturels, complexes, issu d'un processus sédimentaire leur conférant une nature polyphasique, une porosité et une texture particulière. Le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol sont toutes deux caractérisées par une forte porosité, et elles sont considérées comme des pierres tendres car elles sont faciles à travailler. Leur aspect extérieur est défini par une couleur blanche à texture homogène à grains fins pour le tuffeau, et une couleur beige-crème à texture homogène à grains moyennement fins pour la pierre de Sébastopol (figure II.1).

Tuffeau blanc **Pierre de Sébastopol**

Figure II.1 : blocs de tuffeau blanc (à gauche) et de pierre de Sébastopol (à droite)

La figure II.2 présente la morphologie de surface visible à l'œil nu où on constate que la pierre de Sébastopol possède une texture plus rugueuse que le tuffeau blanc. Les pierres étant extraites de carrières, le sens de stratification appelé couramment le lit de la pierre a été soigneusement repéré. Celui-ci est très facile à observer dans le cas de la pierre de Sébastopol : sur une vue parallèle au lit,

les différentes strates de sédimentation sont très visibles alors que sur une vue perpendiculaire au lit, on n'observe qu'un aspect nuageux (figure II.2). La reconnaissance du lit est beaucoup plus difficile dans le cas du tuffeau et il faut s'aider de quelques débris coquillés de grande taille pour l'identifier.

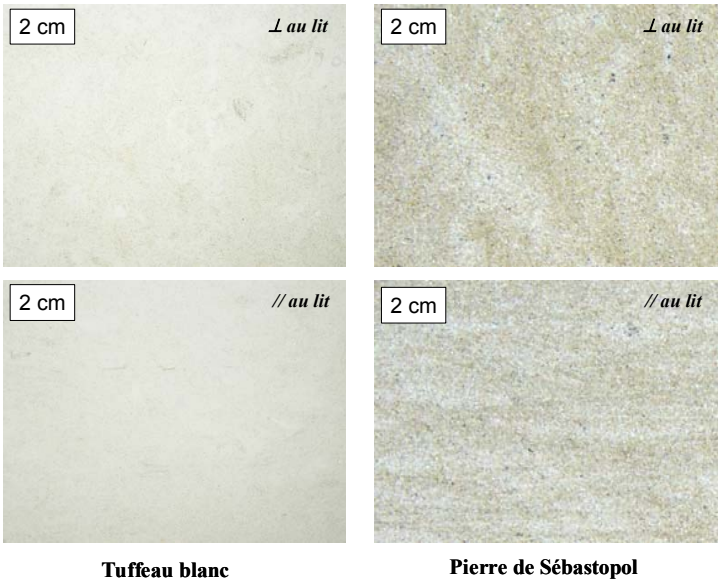
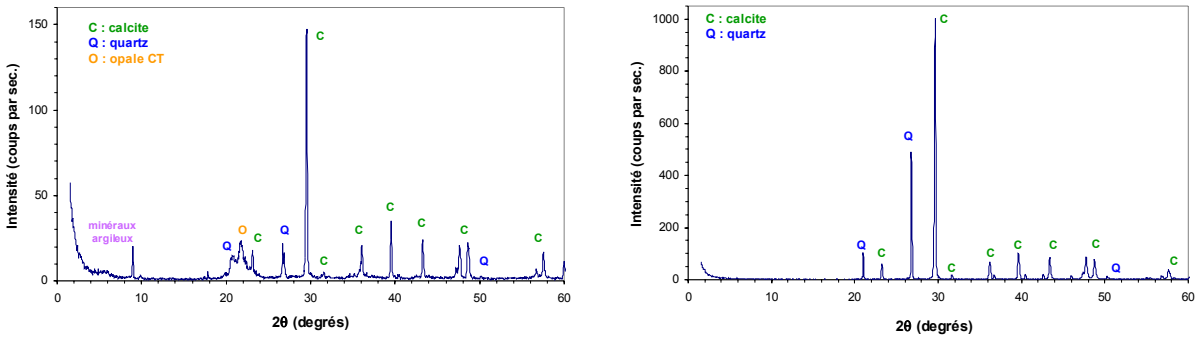


Figure II.2 : aspect macroscopique perpendiculaire et parallèle au lit pour le tuffeau et la pierre de Sébastopol

2. Le squelette solide

2.1. Minéraux en présence

L'identification des différents minéraux constitutifs des pierres a été réalisée par diffraction des rayons X en réflexion sur poudre (λ_{Cu} = 1,5406 Å). Les diffractogrammes concernant le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol sont présentés à la figure II.3. Le diffractogramme du tuffeau étudié ressemble beaucoup à celui présenté au chapitre I. L'analyse minéralogique montre que dans le tuffeau blanc de Saumur et la pierre de Sébastopol, comme dans la plupart des roches sédimentaires, les principales phases cristallines sont la calcite $CaCO_3$ et le quartz SiO_2. Mais contrairement à la pierre de Sébastopol qui n'est quasiment constituée que par ces deux minéraux, d'autres phases cristallines sont détectées dans le tuffeau blanc comme l'opale cristobalite-tridymite (CT) ainsi que des phyllosilicates comme des micas (biotite, muscovite) et des minéraux argileux (illite, glauconite avec un pic caractéristique à 8,8° soit d_{001} = 10 Å, clinoptilolite avec un petit pic à 9,8° soit d_{001} = 9 Å et smectites avec un léger pic autour de 6° soit d_{001} = 14 Å). La glauconite est un minéral vert ferrifère proche de l'illite exclusivement formé en milieu marin peu profond. Enfin, des traces de pyrite, liées à des hétérogénéités de la roche, sont parfois décelées dans le tuffeau sous forme de grains de grande taille et on peut observer une légère diffusion d'oxydes de fer à proximité de ces grains.



(a) (b)

Figure II.3 : diffractogrammes sur poudre du tuffeau blanc (a) et de la pierre de Sébastopol (b)

2.2. Proportion des minéraux

L'analyse chimique globale des deux pierres a été effectuée par ICP sur des échantillons réduits en poudre. Les résultats sont présentés au tableau II.1. De plus, la teneur en calcite a été confirmée par l'analyse thermo-gravimétrique. Les résultats sont présentés à la figure II.4 et au tableau II.2.

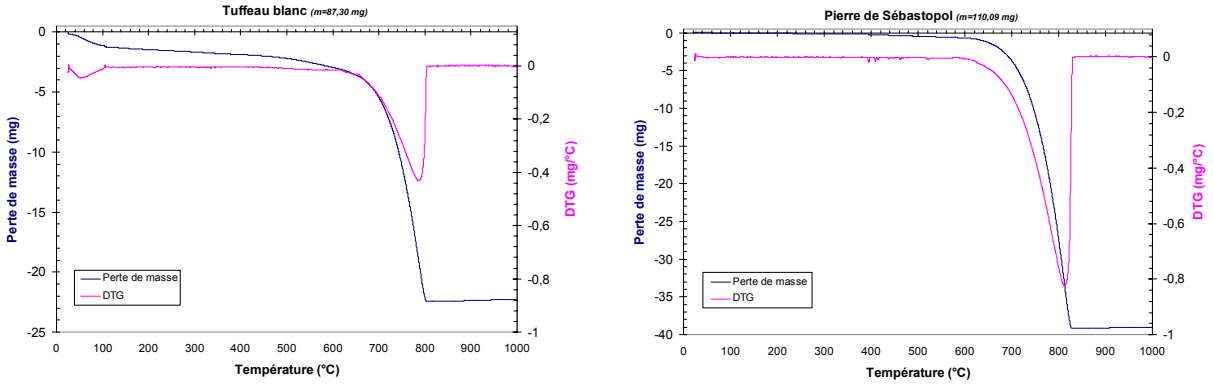
	Tuffeau blanc (% oxyde)	Pierre de Sébastopol (% oxyde)
SiO_2	41,78	18,07
CaO	27,74	45,79
Al_2O_3	1,99	0,42
Fe_2O_3	0,88	0,10
MgO	0,23	0,42
Na_2O	0,00	0,00
K_2O	0,54	0,15
TiO_2	0,14	0,06
P_2O_5	0,09	0,00
Perte au feu	24,26	35,58
Total	97,66	100,59

Tableau II.1 : résultats des analyses chimiques par ICP sur les éléments majeurs pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

La pierre de Sébastopol est constituée principalement par de la calcite et du quartz mais la présence d'ions Al^{3+}, $Fe^{2+,3+}$, Mg^{2+}, K^{+} indique la présence de minéraux argileux en assez faible quantité ainsi que quelques minéraux détritiques (présence de TiO_2). La teneur en calcite est d'environ 80 %, et cette valeur est concordante pour les deux méthodes d'analyse utilisées. On peut donc en déduire que la proportion de quartz est d'environ 20 %. Le tuffeau blanc, par contre, contient une plus faible proportion de calcite de l'ordre de 50 %, valeur confirmée par analyse thermo-gravimétrique, et sa teneur en silice est deux fois plus élevée que dans la pierre de Sébastopol. Cette forte proportion de silice (principalement quartz et opale) fait que le tuffeau se classe dans les roches silico-calcaires. De plus, sa proportion de minéraux argileux et de minéraux détritiques est assez importante. Cette forte présence de minéraux argileux peut être vue sur les courbes de l'analyse thermo-gravimétrique où l'on

observe une perte de masse non négligeable entre 200°C et 600°C consécutive à une perte d'eau liée et une déshydroxylation due aux minéraux argileux dans le cas du tuffeau, alors qu'elle est inexistante dans le cas de la pierre de Sébastopol (figure II.4).

Malheureusement, la silice étant partagée entre le quartz, l'opale et les minéraux argileux, il est difficile de déterminer les proportions exactes de chaque phase cristalline. Dessandier (1995) a utilisé la spectrométrie infrarouge afin d'apprécier les quantités respectives de ces différents minéraux. D'après ses mesures, l'opale CT apparaît comme le principal minéral constitutif du tuffeau après la calcite, avec une proportion moyenne de l'ordre de 30 %, tandis que le quartz et les minéraux argileux sont présents en proportion moindre, de l'ordre de 10 % chacun.



(a) (b)

Figure II.4 : analyse thermo-gravimétrique du tuffeau blanc (a) et de la pierre de Sébastopol (b)

	Tuffeau blanc	Pierre de Sébastopol
Proportion de calcite d'après l'ATG	48,8 % (± 2,2 %)	81,0 % (± 2,9 %)
Proportion de calcite d'après l'ICP	49,50 %	81,72 %

Tableau II.2 : proportion de calcite dans le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol déterminée par ATG et évaluée par ICP

2.3. Morphologie des minéraux

2.3.1. Observation des minéraux constitutifs

Les grains solides constituants des pierres étudiées qui sont de nature et proportion différentes sont visualisés par microscopie optique et microscopie électronique à balayage, ce qui permet d'observer la taille et la forme de ces grains. La variété des minéraux présents, leur agencement et leur morphologie de surface sont représentés pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol à la figure II.5 et II.6 respectivement par des images de microscopie électronique à balayage acquises à différents grossissements.

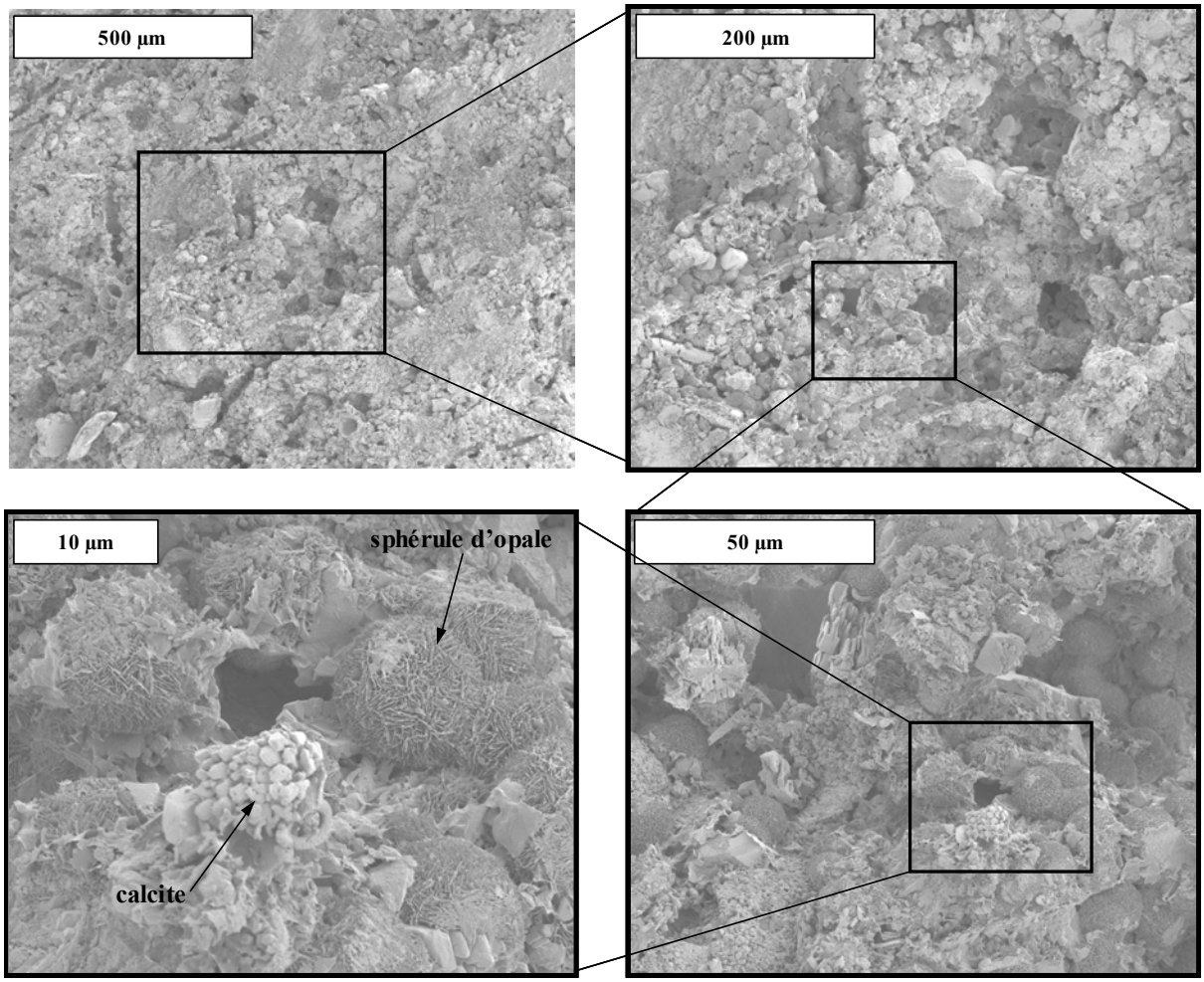


Figure II.5 : *images acquises par Microscopie Electronique à Balayage d'une zone de cœur du tuffeau blanc (électrons secondaires* ×80 *à* ×2000*)*

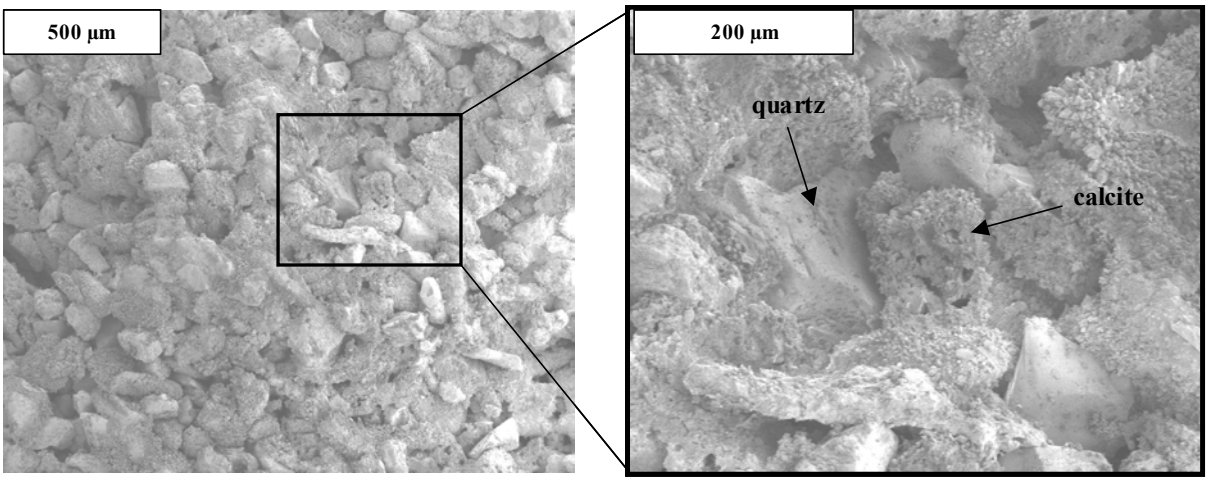
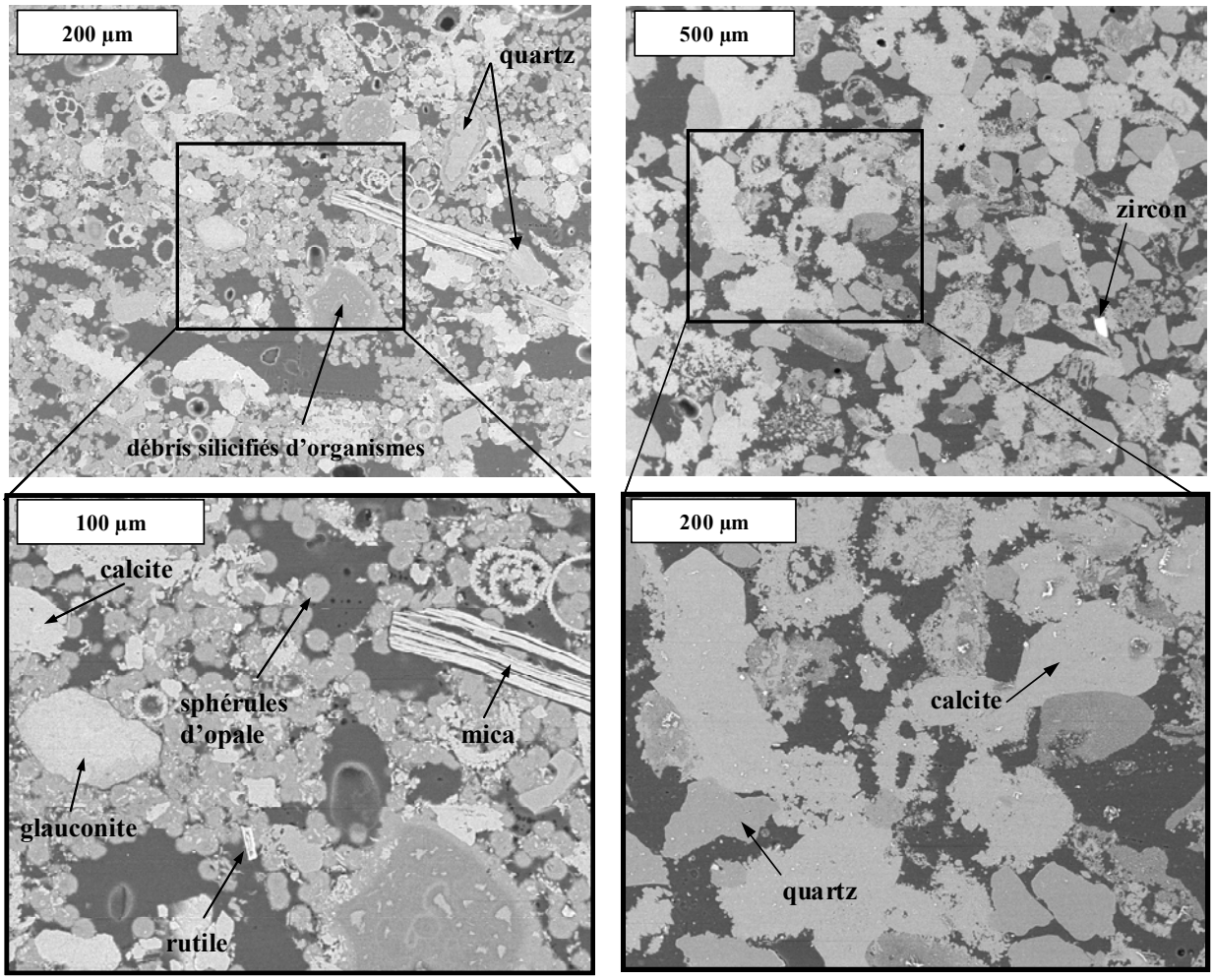


Figure II.6 : *images acquises par Microscopie Electronique à Balayage d'une zone de la pierre de Sébastopol (électrons secondaires* ×60 *à* ×200*)*

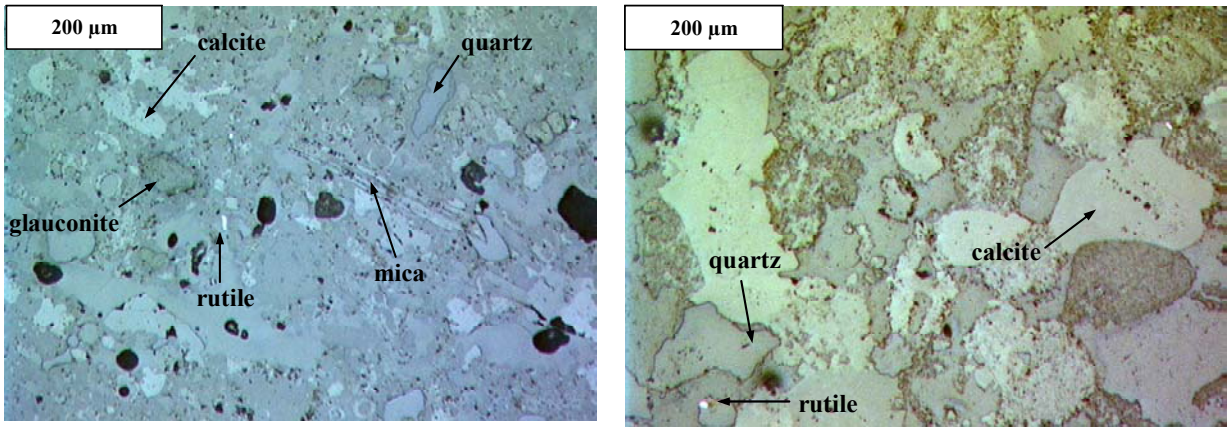
La différence majeure entre les deux pierres est la différence de taille des grains. Ceci est clairement observé par les images où l'échelle d'observation est la même. La taille et la forme des grains sont très diversifiées dans le tuffeau. On observe de volumineux grains de quartz, de calcite sparitique, de glauconite ainsi que des paillettes de mica agencées avec des grains plus fins comme la calcite micritique, des restes coquillés de fossiles marins et surtout les sphérules d'opale CT d'une taille assez uniforme proche des 10 µm. La présence importante de la silice dans le tuffeau, et en particulier celle de l'opale et sa morphologie particulière en sphérules en crêtes imbriquées, serait due principalement à l'altération de la croûte continentale avoisinante au Turonien moyen (Massif Armoricain et Massif Central) impliquant une concentration élevée en acide monosilicique (H_4SiO_4) qui conduirait à une cristallisation de l'opale à l'interface eau-sédiment (Dessandier, 1995). Comparativement, les grains de la pierre de Sébastopol sont gros (calcite, quartz, fossile marin) et de taille assez homogène. Il y a deux grands types de grains : le quartz d'aspect anguleux avec une surface assez lisse, et la calcite d'aspect assez rugueux car formé par la concrétion de grains de calcite de petite taille.

Les observations sur sections polies par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique sont présentées à la figure II.7 et à la figure II.8 respectivement. Par le biais d'une coupe, on peut apprécier la taille des différents minéraux ainsi que les pores résultant de leur arrangement. La différence de morphologie entre les deux pierres s'observe aisément sur les deux images acquises au même grossissement. Le tuffeau contient des grains de différentes tailles, les plus gros (d'une taille moyenne de 100 µm environ) étant les grains de quartz, de débris silicifiés d'organismes, de sparite, de glauconite, de mica. Ces grains étant cimentés par la micrite et par les sphérules d'opale CT qui se trouvent en grande quantité dans le tuffeau. L'observation en microscopie optique est complémentaire de l'observation en microscopie électronique car certains minéraux ne peuvent être distingués en microscopie électronique comme la calcite et la glauconite qui par contre apparaît verdâtre en microscopie optique (figure II.8). Dans la pierre de Sébastopol, on observe uniquement des grains (quartz et calcite) de grande taille (100 µm à 200 µm). En microscopie optique comme électronique, la différence entre grains de quartz et de calcite peut être faite sans ambiguïté. On peut aussi remarquer sur ces images la présence de minéraux lourds possédant un éclat métallique comme des grains de zircon dans la pierre de Sébastopol, et des petits grains de rutile que l'on rencontre de manière éparse dans les deux pierres.



Tuffeau blanc Pierre de Sébastopol

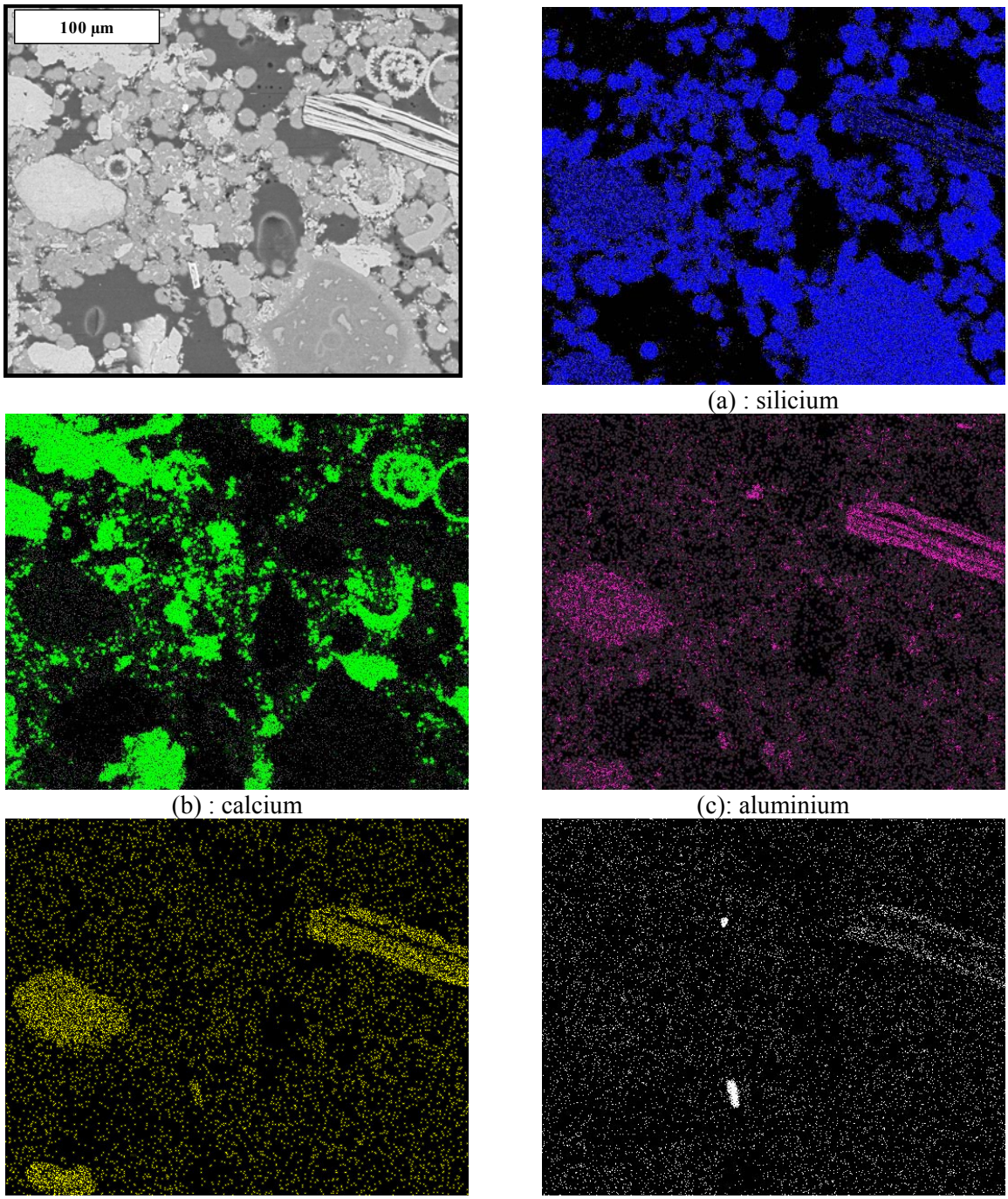
Figure II.7 : images acquises par Microscopie Electronique à Balayage d'une zone de cœur du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol (électrons rétrodiffusés ×60 à ×400)



Tuffeau blanc Pierre de Sébastopol

Figure II.8 : images acquises par Microscopie Optique d'une zone de cœur du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol (×100)

La pierre de Sébastopol ne présentant que deux phases principales (quartz et calcite), l'identification des différents grains ne présente pas de difficulté. Dans le tuffeau par contre, la diversité et la répartition des grains est tellement importante et complexe qu'une cartographie des éléments principaux – silicium, calcium, aluminium, fer, titane – a été réalisée sur la même zone observée par microscopie optique et microscopie électronique (figure II.9). Les signaux du silicium et du calcium montrent que les grains sont principalement du quartz, des sphérules d'opale, de la calcite sparitique et micritique, et des débris coquillés. Les signaux de l'aluminium et du fer confirment l'observation par microscopie optique pour l'identification des grains de glauconite. Et, par ailleurs, la présence de fer dans le mica observé permet de préciser qu'il s'agit ici de biotite. Les grains de rutile sont clairement identifiés par le signal du titane qui est aussi présent sous forme de traces dans les feuillets de la biotite. L'information intéressante qu'apporte cette cartographie en plus de l'imagerie est la répartition des phases les plus fines. En effet, on peut voir que les sphérules d'opale sont toujours liées à de nombreux cristaux de calcite micritique. De plus, en dépit du "bruit" assez important sur le signal, l'aluminium est assez présent avec de nombreux petits grains ne contenant pas de fer, et témoignant donc de la présence d'autres minéraux argileux comme les smectites.



(a) : silicium

(b) : calcium

(c): aluminium

(d) : fer

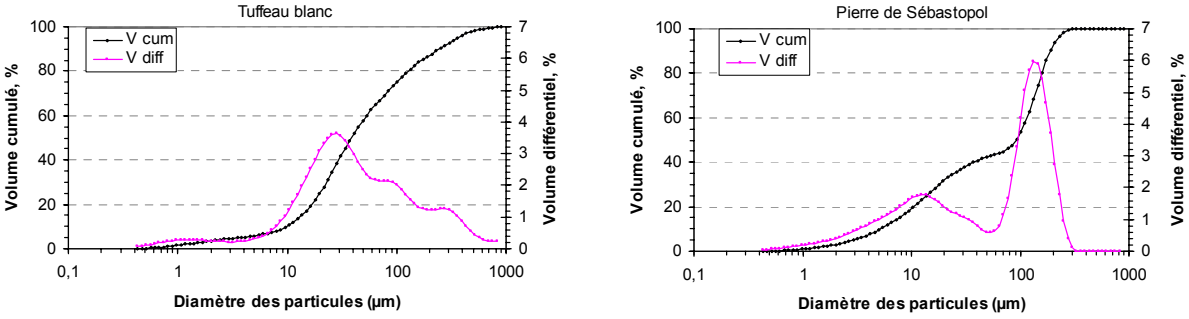
(e) : titane

Figure II.9 : cartographie par analyse X de Si, Ca, Al, Fe et Ti d'une zone de cœur du tuffeau blanc

2.3.2. Répartition en taille de grains

Afin d'avoir un point de vue quantitatif sur les diverses tailles des minéraux constitutifs, une répartition en taille de grains a été effectuée par granulométrie laser. Néanmoins, la méthode utilisée ne permet pas d'explorer toutes les sortes de grains constitutifs. En effet, afin de réaliser le dessertissage complet des grains solides, il a fallu dissoudre le ciment calcaire des pierres. Ainsi, pour chaque pierre, des morceaux de faible volume ont été immergés pendant plusieurs jours dans une

solution d'acide chlorhydrique dont la concentration est ajustée suivant la dissolution progressive des cristaux de calcite afin d'avoir un pH constant et égal à 3. Après dissolution totale de la calcite, la solution est neutralisée et est ensuite analysée par granulométrie laser en voie liquide. La répartition en taille des grains non dissous par l'acide est donnée à la figure II.10.



(a) (b)

Figure II.10 : granulométrie laser des grains non dissous par l'acide dans le cas du tuffeau blanc (a) et de la pierre de Sébastopol (b)

Après attaque acide, la calcite ayant disparue, il ne reste donc en suspension que les grains de quartz, d'opale et les minéraux argileux pour le tuffeau, et les grains de quartz et quelques minéraux détritiques pour la pierre de Sébastopol. Les résultats obtenus confirment les observations faites par microscopie électronique. En effet, le tuffeau possède une large gamme en taille de grains avec des diamètres de 5 µm à 600 µm. On observe une forte proportion de grains autour de 20 µm de diamètre, représentant environ 40 % du volume des grains inattaquables par l'acide, qui correspondrait aux sphérules d'opale. Et près de la moitié des grains possède une taille supérieure à 50 µm et au regard des images de microscopie, il s'agit essentiellement du quartz, qui peut se rencontrer avec des grains de grande taille, et des minéraux argileux (glauconite, mica). Dans le cas de la pierre de Sébastopol, la répartition en taille de grains est un peu plus restreinte (de 5 µm à 300 µm de diamètre) avec deux domaines bien distincts : l'un centré sur 10 µm de diamètre, généré par des petits cristaux de quartz et minéraux lourds (rutile, …), et l'autre assez étroit autour de 100 µm à 200 µm de diamètre et représentant plus de la moitié du volume des grains inattaquables par l'acide. Ce dernier domaine confirme les observations faites par microscopie qui montraient en coupe des grains de quartz d'environ 100 µm de diamètre.

3. Le milieu poreux

L'agencement plus ou moins compact de ces grains solides engendre un espace vide qui n'est pas occupé par des éléments minéraux : le milieu poreux. Dans le cas des pierres sédimentaires, il apparaît comme un réseau continu et tortueux formé de pores représentant des espaces inter ou intragranulaires dont les caractéristiques géométriques sont difficiles à préciser car ils sont irréguliers dans leur taille et leur forme et communiquent par des connexions plus ou moins larges.

3.1. Densités et porosité totale

La porosité totale d'une pierre est définie comme le rapport du volume des vides sur le volume total de la pierre. Cette grandeur est exprimée en pourcentage :

$$N_{tot} = 100 \times \frac{V_{vides}}{V_{total}} = 100 \times \frac{(V_{total} - V_{solide})}{V_{total}} \qquad \text{[Eq.7]}$$

Elle peut aussi s'exprimer en fonction de la densité apparente sèche ρ_a qui représente la masse des minéraux rapportée au volume total de la pierre et de la densité du squelette solide ρ_s qui représente la masse des minéraux rapportée au volume total des grains :

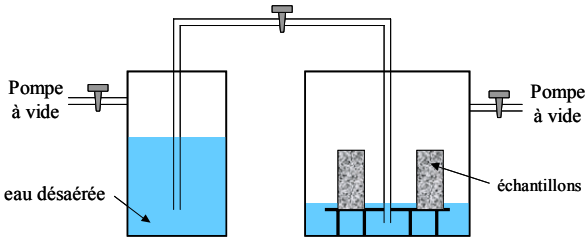
$$N_{tot} = 100 \times \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}\right) \qquad \text{[Eq.8]}$$

La porosité totale et les différentes densités peuvent être mesurées par la méthode de la pesée hydrostatique qui est fondée sur le principe de la poussée d'Archimède sur un échantillon poreux saturé sous vide et immergé dans l'eau. Les pierres sédimentaires ne possédant pas ou peu de porosité occluse, la porosité accessible à l'eau sous vide correspond à la porosité totale du matériau. Les éprouvettes sont mises à sécher à l'étuve à 105°C pendant 24 heures jusqu'à un poids constant, puis pesées (M_s). Une fois refroidies, elles sont placées dans une enceinte reliée à une pompe à palette qui permet d'obtenir un vide primaire (environ 0,1 hPa) entretenu pendant 24 heures. Parallèlement, dans une seconde enceinte reliée à la première, de l'eau distillée est désaérée pendant 6 heures (figure II.11). Ensuite, l'eau est admise dans la première enceinte où l'imbibition sous vide des éprouvettes a lieu. Le niveau d'eau est ajusté de sorte qu'il ne dépasse jamais la frange capillaire. Les éprouvettes restent alors immergées pendant une journée supplémentaire. Ensuite, une pesée hydrostatique des éprouvettes saturées immergées dans l'eau (M_{hyd}) est effectuée ainsi qu'une pesée à l'air des échantillons saturés essuyés avec un chiffon humide (M_{sat}). La densité de l'eau étant égale à 1, les différentes densités et la porosité totale sont calculées de la façon suivante :

$$\rho_a = \frac{M_s}{\rho_{eau}(M_s - M_{hyd})} \qquad \text{[Eq.9]}$$

$$\rho_s = \frac{M_s}{\rho_{eau}(M_{sat} - M_{hyd})} \qquad \text{[Eq.10]}$$

$$N_{tot} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_{hyd}} \qquad \text{[Eq.11]}$$



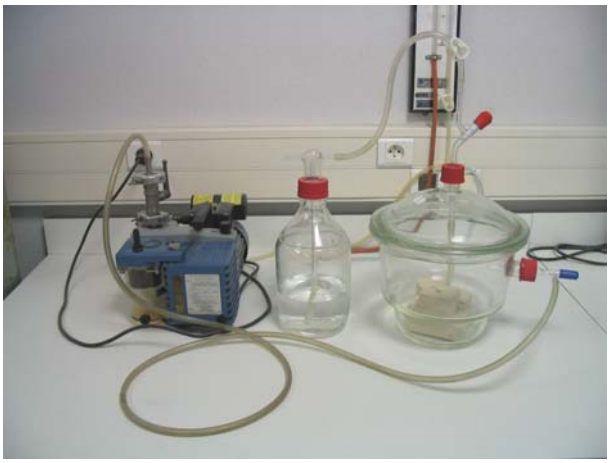


Figure II.11 : photographie et schéma explicatif du montage de mesure de la porosité à l'eau

Les mesures ont été faites sur une quinzaine d'échantillons de formes différentes et les résultats sont présentés au tableau II.3. Le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol sont toutes deux des pierres très poreuses, leurs porosités totales étant de 49 % pour le tuffeau et 42 % pour la pierre de Sébastopol. En conséquence, ce sont des matériaux relativement légers comme le témoigne leurs densités apparentes sèches. Les densités du squelette solide des deux pierres ainsi mesurées correspondent bien à la densité moyenne des minéraux (2,71 pour la calcite ; 2,65 pour le quartz ; 2,68 pour la glauconite et une moyenne de 2,26 attribué pour l'opale cristobalite-trydimite) pondérée par leur proportion relative déterminée précédemment.

Ces mesures déterminées par la méthode de la pesée hydrostatique sont corroborées par d'autres méthodes de mesure de densité comme la porosimétrie au mercure ou la mesure de la masse et du volume d'échantillons découpés dans une forme géométrique simple pour la densité apparente, et la pycnométrie Hélium pour la densité du squelette.

	Tuffeau blanc	Pierre de Sébastopol
Densité sèche apparente ρ_a (g/cm^3)	1,31 ± 0,01	1,58 ± 0,02
Densité du squelette solide ρ_s (g/cm^3)	2,55 ± 0,01	2,71 ± 0,01
Porosité totale N_{tot}	48,7 % ± 0,5	41,8 % ± 0,7

Tableau II.3 : résultats de la pesée hydrostatique pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

3.2. Observation des effets d'échelles

Toutes les mesures de propriétés physiques comme la porosité, la résistance mécanique, la perméabilité, … nécessitent une taille d'échantillon qui soit représentatif du matériau. Il existe donc une taille limite pour laquelle on peut encore considérer le matériau comme continu et homogène en moyennant ses propriétés à une certaine échelle. Le plus petit volume sur lequel les propriétés sont moyennes est appelé Volume Elémentaire Représentatif (VER). Il doit être suffisamment petit pour prendre en compte la structure microscopique du matériau et suffisamment grand pour pouvoir en

décrire le comportement global. De plus, ses propriétés doivent être indépendantes de sa situation dans le matériau. La figure II.12 montre l'évolution d'un paramètre physique étudié, comme par exemple la porosité totale, en fonction de l'échelle. La valeur mesurée dépend de la quantité de matière étudiée et peut varier très fortement si on se trouve dans une zone plus ou moins dense. La taille du VER dépassée, les variations des mesures s'atténuent car elles peuvent se moyenner. Le VER est très utile en modélisation numérique car il peut être traité comme un point mathématique représentatif des propriétés macroscopiques du milieu qui peut être alors considéré comme la répétition suivant les trois directions de l'espace du VER (Al-Raoush, 2005).

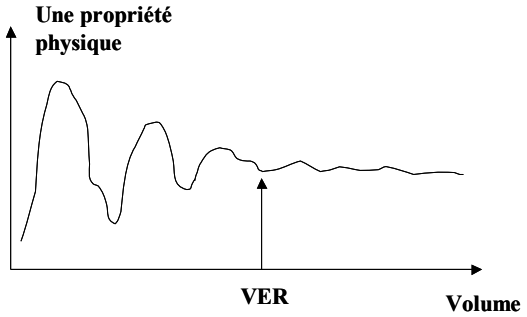


Figure II.12 : définition du Volume Elémentaire Représentatif

L'étude réalisée n'a pas pour objectif de donner une estimation du VER au sens strict pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol mais d'observer les effets d'échelles afin de connaître la taille minimale des échantillons de pierre pour étudier une caractéristique physique afin qu'ils soient bien représentatifs des matériaux. Ainsi, les effets d'échelles ont été observés par la mesure de la porosité totale par la méthode de la pesée hydrostatique suivant le volume de l'échantillon testé, de 343 cm^3 à 0,125 cm^3. En effet, pour chaque pierre, la porosité totale macroscopique a été déterminée en utilisant un cube de 7 cm d'arête. Ce cube a ensuite servi pour confectionner différents échantillons cubiques d'arêtes égales à 5 ; 3 ; 2 ; 1,5 ; 1 ; 0,8 et 0,5 cm. Pour les volumes inférieurs à 8 cm^3, la porosité totale a été mesurée sur six échantillons. La porosité totale de ces différents échantillons mesurée par pesée hydrostatique est présentée aux figures II.13 et II.14 pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol respectivement. La porosité totale des échantillons d'un volume supérieur à 10 cm^3 reste identique à celle de l'échantillon-mère. Ensuite, la porosité totale étant déduite de la mesure de trois masses, l'incertitude de mesure augmente fortement avec la diminution du volume d'échantillon car la précision de la balance reste la même (voir annexe C). Dans le cas du tuffeau blanc, les valeurs de porosité totale mesurées pour les six échantillons de différentes tailles sont toutes assez proches de la valeur de l'échantillon-mère et contenues dans la zone d'incertitude due à la mesure. Dans le cas de la pierre de Sébastopol, les valeurs de porosité totale mesurées ne sont pas trop dispersées jusqu'à un volume égal à 1 cm^3. Pour les volumes d'échantillon inférieurs à cette valeur, les valeurs de porosité totale mesurées sont très dispersées et s'éloignent très fortement des limites d'incertitude de mesure. Il y a donc manifestement un effet d'échelle concernant la porosité totale pour la pierre de Sébastopol

quand le volume d'échantillon est inférieur à 0,5 cm^3 environ. Alors que pour le tuffeau blanc, aucun effet d'échelle concernant la porosité totale n'est détectée, même pour un volume d'échantillon de 0,125 cm^3. Pour étudier correctement les propriétés morphologiques et les propriétés hydriques de ces pierres, il est donc nécessaire de travailler avec des échantillons d'un volume minimal de 1 cm^3 afin d'être représentatif des matériaux.

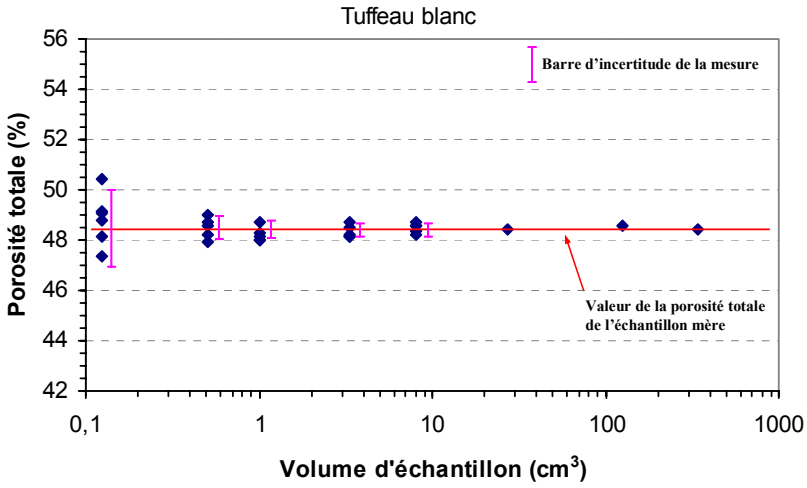


Figure II.13 : mesure de la porosité totale selon le volume d'échantillon dans le cas du tuffeau

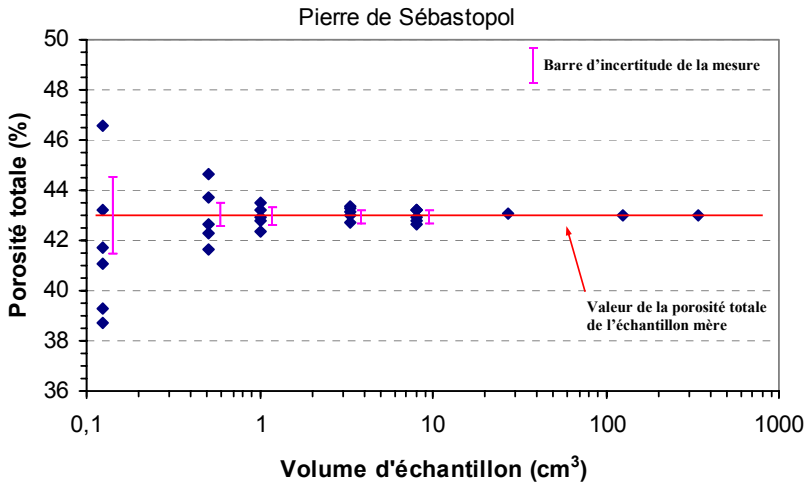


Figure II.14 : mesure de la porosité totale selon le volume d'échantillon pour la pierre de Sébastopol

3.3. Morphologie du milieu poreux

3.3.1. Distribution porale

La morphologie du milieu poreux a été approchée par porosimétrie au mercure qui donne une allure de la distribution porale du matériau. Les échantillons prélevés ont un volume suffisant pour être représentatifs du matériau. Les résultats sont présentés aux figures II.15 et II.16 et au tableau II.4. Malgré la similitude entre les valeurs de porosité totale, les courbes d'intrusion du mercure sont assez différentes.

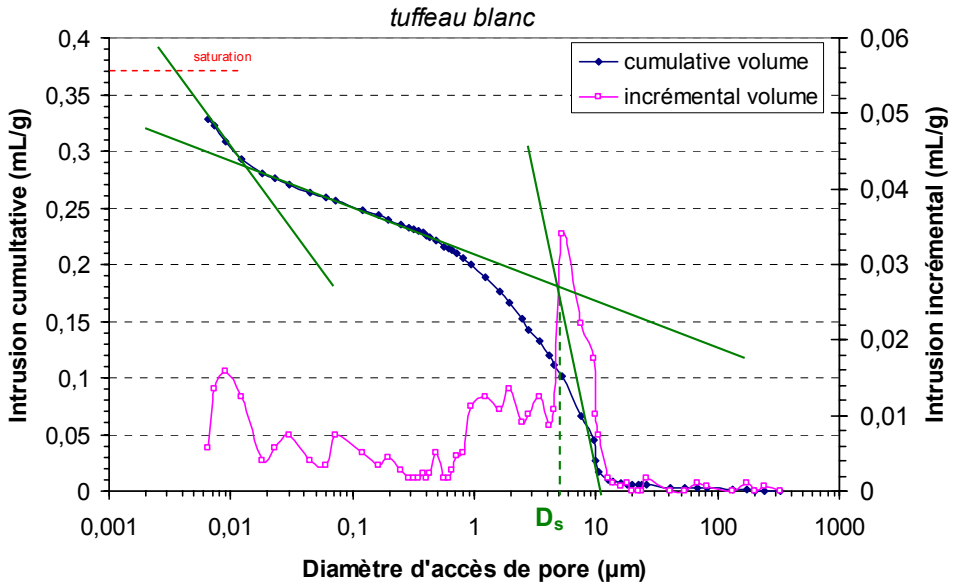


Figure II.15 : distribution porale du tuffeau blanc obtenue par porosimétrie au mercure

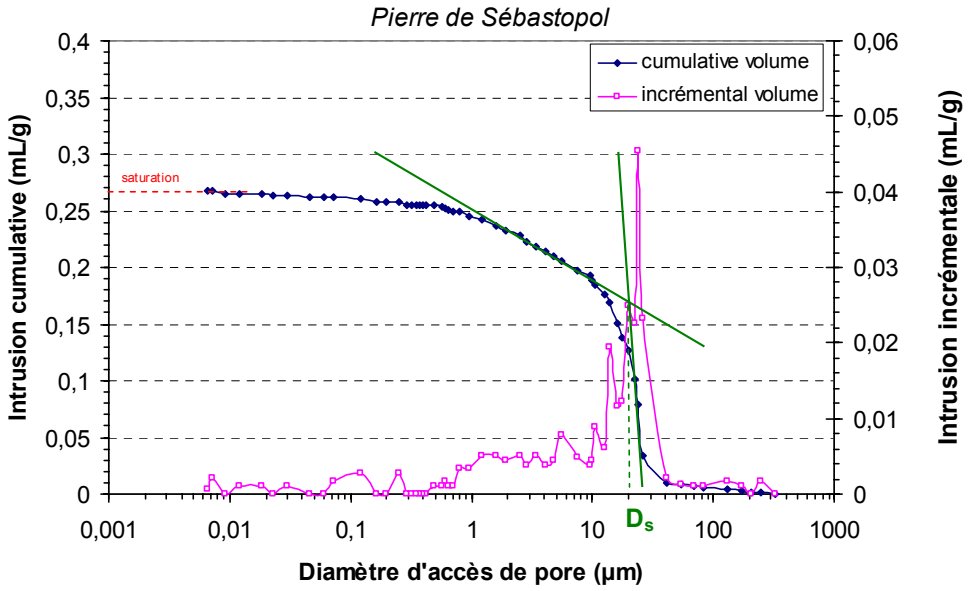


Figure II.16 : distribution porale de la pierre de Sébastopol obtenue par porosimétrie au mercure

Le tuffeau est un matériau typiquement multi-échelles car il possède un spectre de porosité très étalé (de 20 µm à 6 nm) avec une importante mésoporosité essentiellement de type III (pores de diamètre d'accès compris entre 1 et 10 micromètres représentant près de 50% de l'espace poral investigué), et une microporosité qui est aussi très importante. Il faut néanmoins remarquer que, contrairement à la microscopie électronique faite sur coupe, les macropores, ainsi que les mesopores de type IV qui sont assez présents d'après les images, ne sont pas bien détectés par la porosimétrie au mercure principalement par l'effet "bouteille d'encre". Le volume de ces pores est alors attribué aux pores qui leur donnent accès, c'est-à-dire la mesoporosité de type III qui résulte de l'arrangement des sphérules d'opale CT (figure II.7). La microporosité, quant à elle, est dominée par les pores inter-grains de micrite et ceux générés par l'état de surface de la structure en crêtes imbriquées des sphérules d'opale CT (microrugosité). De plus, le tuffeau possède une infraporosité, générée principalement par des phases fines comme les minéraux argileux, qui est loin d'être négligeable (environ 10 % du volume poreux total). En effet, même au point de plus haute pression, le mercure ne pénètre pas totalement dans tout l'espace poral du tuffeau, ce qui fait que la porosité totale est sous-estimée d'environ 6 %, ce qui équivaut à 0,04 mL/g. A cause de cela, la densité du squelette solide est aussi sous-estimée comme le montrent les mesures de pycnométrie (tableau II.5). La porosité mesurée ici est la porosité accessible au mercure N_{Hg} et non la porosité totale N_{tot}, la méthode étant limitée à un rayon de pore minimal (cf. figure II.15).

La pierre de Sébastopol, par contre, est de type plus unimodal où la quasi-totalité de l'espace poral se restreint à un domaine essentiellement mesoporeux, principalement de type IV. En effet, les trois quarts du volume poreux se situent dans une gamme allant de 50 µm à 10 µm, correspondant aux pores inter-grains. Les images de microscopie illustrent clairement l'effet "bouteille d'encre" car la plupart des grains de la pierre de Sébastopol étant de grande taille, la majorité des pores sont gros et ces macropores d'environ 200 µm de diamètre sont tous connectés par des étranglements d'environ 20 µm de diamètre (figure II.7). La mesoporosité de type III observée sur la pierre de Sébastopol est due principalement à la rugosité de surface des grains de calcite qui sont constitués par l'agglomération de cristaux de micro-sparite. La macroporosité est peu représentée et la microporosité et infraporosité totalement inexistantes. C'est pourquoi la porosité accessible au mercure correspond bien à la porosité totale.

	Tuffeau blanc	Pierre de Sébastopol
Volume intrusif V_{Hg} (mL/g)	0,328	0,268
Densité sèche apparente ρ_a (g/cm^3)	1,31	1,55
Densité du squelette solide ρ_s (g/cm^3)	2,29	2,65
Porosité accessible au mercure N_{Hg}	42,8 %	41,5 %
Diamètre seuil D_s	5 µm	20 µm
Coefficiant de dispersion C_d	41,5	3,9

Tableau II.4 : résultats de la porosimétrie au mercure pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

	Tuffeau blanc	Pierre de Sébastopol
Densité des solides ρ_s (g/cm^3)	2,54	2,70
Porosité totale N_{tot}	48,4 %	42,6 %

Tableau II.5 : résultats de la pycnométrie pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

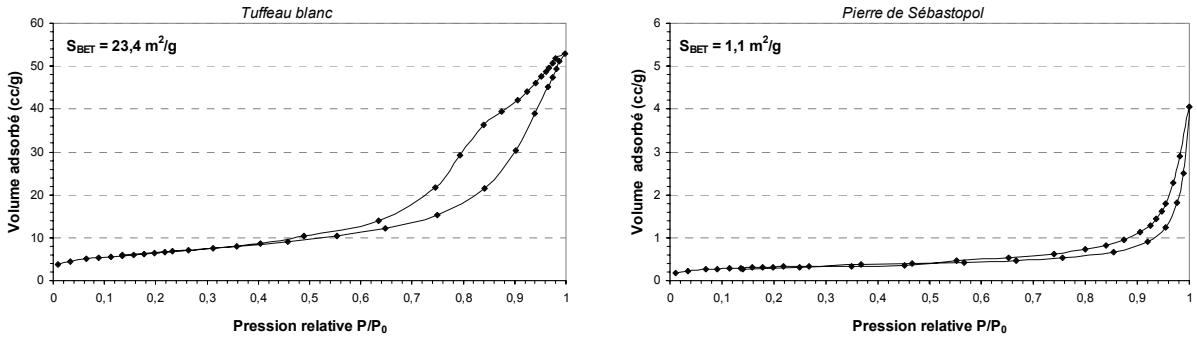
Les différences principales entre les deux pierres peuvent se visualiser facilement par le coefficient de dispersion et le diamètre seuil. Le domaine poreux du tuffeau est très étendu (C_d = 41) alors qu'il est beaucoup plus restreint autour d'une valeur moyenne dans la pierre de Sébastopol (C_d = 4), et cette valeur correspond à un réel seuil de percolation de la pierre qui est de l'ordre de 20 µm. Le diamètre de pore seuil du tuffeau est d'environ 5 µm. Ainsi, l'analyse porosimétrique indique qu'il existe un facteur 4 entre le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol concernant le diamètre seuil d'accès de pore.

La morphologie du milieu poreux a été approchée par porosimétrie au mercure qui donne une allure de la distribution porale du matériau. Il faut néanmoins avoir conscience que la porosimétrie au mercure est une méthode invasive mesurant le volume cumulé des différents diamètres d'accès au pore comme les étranglements, et non des diamètres réels des pores. De même, les images de microscopie ne sont que bidimensionnelles et ne montrent donc que des coupes de pores. L'approche la plus représentative de l'organisation texturale pourrait être obtenue par une analyse en trois dimensions de la pierre à partir d'une reconstitution d'images réalisées par tomographie à rayons X (Al-Raoush, 2005 ; Ketcham, 2005 ; Taud, 2005). Mais là encore, les dimensions réduites des échantillons testés et la faible résolution des mesures limitent la parfaite représentativité des données obtenues. La taille courante des voxels est d'une dizaine de micromètres (Gualda, 2006 ; Cnudde, 2006) et l'inconvénient principal de cette technique est la forte limitation de la taille de l'échantillon analysé quand on veut avoir une bonne résolution (Wildenschild, 2002), et les meilleures résolutions sont de l'ordre de 0,2 µm, ce qui laisse encore une large gamme de pores inexplorés pour une pierre comme le tuffeau.

3.3.2. Surface spécifique

La surface spécifique est définie pour un milieu poreux comme la somme des surfaces développées par les particules formant le squelette du milieu (et donc la surface des parois des pores) pour une unité de masse du matériau poreux. Elle représente donc la surface susceptible de fixer des molécules par adsorption et varie essentiellement selon la taille des pores et l'importance de la fraction argileuse. La valeur de surface spécifique la plus proche de la réalité est donnée par l'adsorption physique et la condensation capillaire de gaz à basse température (méthode B.E.T. de Brunauer-Emett-Teller du noms de ses auteurs, 1938). Le principe de cette méthode est détaillé à l'annexe A.4. Des échantillons d'environ 1 cm^3 (volume suffisant pour être représentatif des matériaux) sont préalablement séchés et dégazés à 140°C pendant 24 heures pour s'assurer de l'évaporation de toute l'eau de l'espace poral. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K (température d'ébullition de l'azote) est réalisée

en utilisant un sorptomètre à volumétrie discontinue, Carlo Erba Sortomatic 1900. Les isothermes d'adsorption-désorption du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol sont présentées à la figure II.17, et elles représentent le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression d'adsorption d'équilibre. La différence entre les courbes d'adsorption de ces deux pierres est très importante. La surface spécifique calculée par la méthode BET est de 23 m^2/g pour le tuffeau blanc alors qu'elle n'est que de 1 m^2/g pour la pierre de Sébastopol. Et il y a plus d'un facteur 10 pour le volume adsorbé maximal entre le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol. Cette forte différence de surface spécifique entre les deux pierres est très cohérente avec ce qui a pu être observé sur la différence de taille des grains constitutifs. De plus, la boucle d'hystérésis est bien marquée dans le cas du tuffeau témoignant de la présence de pores nanométriques où a lieu un phénomène de condensation capillaire. En effet, d'après l'analyse porosimétrique, il n'y a pas d'infraporosité ni de microporosité dans la pierre de Sébastopol. Le faible volume adsorbé ne correspond qu'à la simple fixation de l'azote sur les parois des pores. La méthode BET, compte-tenu du faible encombrement de la molécule investigatrice (molécule d'azote : 1,62 nm^2) tient compte des pores et des microstructures de dimension nanométrique qui engendrent une grande surface pour un faible volume. C'est pourquoi le tuffeau possède une surface spécifique si élevée car il contient une importante infraporosité générée par les pores interfoliaires des minéraux argileux (glauconite, micas, smectites) et la micro-rugosité de surface de certaines phases minérales comme la calcite micritique et les sphérules d'opale CT. La forte valeur de la surface spécifique du tuffeau blanc est une donnée importante vis-à-vis de son altérabilité car elle montre l'importance de la surface offerte au contact de l'eau et qui peut être le lieu d'échange privilégié dans le cas d'une dégradation chimique.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure II.17 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote

4. Conclusion

Le tuffeau est une roche silico-calcaire essentiellement composé de calcite et de silice sous deux formes minérales, l'une bien cristallisée (quartz) et l'autre plus ou moins amorphe (opale cristobalite-trydimite), à ciment à la fois micritique et siliceux par les sphérules d'opale. Il contient aussi en proportion non négligeable des micas et minéraux argileux qui peuvent être facilement visibles à l'œil nu (mica sous forme de paillettes, et grains verdâtres pour la glauconite). Il est caractérisé par une forte porosité totale (N_{tot} = 48 %), ce qui en fait un matériau de construction léger. Son domaine poreux possède une distribution en taille de pores assez étendue à dominance microporeuse et mesoporeuse. Le tuffeau blanc étudié ici provient d'une carrière proche de Saumur et diffère légèrement du tuffeau prélevé in-situ (cf. chapitre I) car il contient une plus faible proportion de calcite (50 % contre 60 %) et visuellement une plus forte proportion de minéraux argileux et de fossiles marins. Il est en effet important de signaler la variabilité de la porosité (de 35 % à 50 %) et de la proportion des minéraux (teneur en calcite de 40 % à 70 %) dans la famille des tuffeaux (Dessandier, 1997). Cette différence de morphologie et de constitution pour un même âge géologique s'explique par le fait que la zone géographique d'extension du tuffeau est assez vaste. En effet, on observe un caractère détritique croissant d'Est en Ouest, suivant l'évolution de la profondeur de la mer, les tuffeaux à forte proportion de silice se trouvant à l'Ouest (Rigo, 1990). Ainsi, on peut trouver deux faciès pétrographiques extrêmes : le tuffeau de Bourré qui est un tuffeau fin et blanc rencontré dans la vallée du Cher (partie orientale du bassin du tuffeau) pauvre en éléments détritiques ; et le tuffeau de Saumur, plus grossier et grisé rencontré dans le Saumurois (limite occidentale du bassin de tuffeau) caractérisé par une proportion non négligeable de quartz et de glauconite (Dessandier, 1995).

La pierre de Sébastopol est une pierre calcaire contenant 20 % de quartz et 80 % de calcite. Elle est, elle aussi, caractérisée par une forte porosité totale (N_{tot} = 42 %), mais son domaine poreux est structuré de manière très différente comparé au tuffeau blanc car la distribution en taille de pores est de type unimodale à forte dominance mesoporeuse. En effet, la grande différence entre les deux pierres s'observe par leur diamètre seuil d'accès de pore qui est de 5 µm pour le tuffeau blanc et de 20 µm pour la pierre de Sébastopol. Cette forte différence de morphologie est due principalement à la différence de composition minéralogique et à la différence de taille moyenne des grains constitutifs qui sont plus gros et de taille plus uniforme.

La connaissance de la constitution et de la morphologie des pierres (composition minéralogique, taille et forme des grains, porosité, distribution porale, surface spécifique) est essentielle pour la compréhension des propriétés de transport de l'eau dans les pierres et par conséquent, pour la compréhension de leur altération.

Chapitre 3 :
Etude des propriétés hydriques

Une personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover ...

[Albert Einstein]

Chapitre 3 :
Etude des propriétés hydriques

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de stockage et de transport de l'eau dans les pierres sédimentaires. En effet, les pores, selon leur taille, peuvent capter plus ou moins facilement l'eau provenant de l'atmosphère environnant et l'interconnexion de ces différents pores formant un vrai réseau poreux permet l'écoulement des fluides, et en particulier de l'eau qui peut se déplacer plus ou moins facilement sous ses formes liquide et gazeuse.

1. La rétention d'eau

Les matériaux poreux comme les pierres ont tendance à plus ou moins bien capter l'eau selon l'humidité ambiante. En effet, si on place un échantillon poreux sec dans une enceinte thermostatée dans laquelle l'humidité relative augmente, on constate une prise de poids de l'échantillon dont l'amplitude dépend de la nature de la pierre et de la variation de l'humidité relative. On détermine la quantité d'eau présente dans le matériau par simple pesée et on définit ainsi la teneur en eau massique *w* de l'échantillon par le rapport :

$$w = \frac{m_{eau}}{m_{sec}} = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{sec}} \qquad \text{[Eq.12]}$$

On définit aussi le degré de saturation *Sr* qui exprime à quel état hydrique se trouve la pierre (entre l'état totalement sec et l'état totalement saturé) comme le rapport :

$$Sr = \frac{w}{w_{sat}} = \frac{\theta}{N_{tot}} \qquad \text{[Eq.13]}$$

où θ représente la teneur en eau volumique, N_{tot} étant la porosité totale. Le degré de saturation représente donc aussi la proportion du volume de l'eau V_{eau} par rapport au volume des vides V_v. La teneur en eau maximale à saturation w_{sat} peut donc être calculée en considérant que le volume d'eau est égal au volume des vides :

$$w_{sat} = \frac{\rho_{eau}}{\rho_a} N_{tot} \qquad \text{[Eq.14]}$$

En prenant les valeurs des porosités totales et des densités apparentes mesurées précédemment, les teneurs en eau maximales sont donc de 37,3 % pour le tuffeau blanc et de 26,5 % pour la pierre de

Sébastopol et correspondent à l'état totalement saturé où tous les pores sont remplis d'eau. Mais entre l'état sec et l'état saturé, les pierres peuvent être à différents états hydriques plus ou moins importants suivant leur caractère hygroscopique.

Le moyen le plus facilement mis en œuvre pour caractériser l'aptitude d'un matériau poreux à capter et à fixer l'eau est la réalisation d'isotherme d'adsorption/désorption d'eau appelée courbe de rétention d'eau. Pour ce faire, plusieurs techniques complémentaires sont utilisées afin d'observer les différents états de saturation des matériaux, de l'état sec à l'état totalement saturé. Ces techniques proviennent de la mécanique des sols non-saturés (Delage, *Techniques de l'ingénieur* ; Al-Mukhtar, 1996 ; Vanapalli, 2000) appliquée ici aux roches pour lesquelles le squelette solide est rigide et cohésif. Lorsqu'elle se trouve à l'état partiellement saturé, la pierre est un milieu polyphasique formé d'un squelette solide, d'air et d'eau. Du fait des interactions (force de Van der Waals) entre les trois phases, l'eau et l'air, séparés par des ménisques, sont à des pressions différentes. C'est ainsi que l'on introduit le terme de succion ψ qui est reliée à une énergie potentielle matricielle développée par la matrice poreuse du matériau. La succion est aussi appelée pression capillaire ou pression interstitielle négative car l'eau est en dépression par rapport à la pression atmosphérique de l'air. La capture de l'eau par les différents pores constituant les milieux poreux des pierres est gouvernée par les forces d'adsorption et de capillarité. En effet, l'eau étant un fluide mouillant, il faut fournir un travail pour l'extraire du milieu poreux, et donc appliquer à l'eau une dépression, une succion. Lors de la physisorption, il se forme un film d'eau pouvant être constitué de plusieurs couches moléculaires. Quand la succion du milieu diminue, les couches d'eau qui tapissent les parois des pores les plus étroits peuvent former des ménisques par condensation capillaire et le pore est ainsi rempli d'eau liquide. Plus la succion diminue, plus les pores de grandes tailles, qui génèrent des pressions capillaires plus faibles d'après la loi de Laplace [Eq.1], peuvent alors retenir l'eau plus facilement ; ceci jusqu'à ce que la succion du milieu soit nulle afin que la pierre puisse être saturée totalement.

1.1. Description des techniques d'imposition de la succion

La relation succion / teneur en eau est intimement liée à la structure poreuse, et pour une pierre donnée, elle constitue une caractéristique intrinsèque importante. C'est pourquoi l'établissement de la courbe de rétention d'eau est un élément essentiel en mécanique des sols et plusieurs méthodes d'imposition de la succion ont ainsi été développées (Fredlund, 1993 ; Delage, 1998 ; Fleureau, 2000 ; Cuisinier, 2002). Néanmoins, la simple application de la loi de Laplace montre que si l'on veut explorer une gamme raisonnable de taux de saturation, les succions doivent varier dans une gamme très importante, typiquement de 0 à quelques centaines de MPa. Et pour couvrir l'ensemble de cette gamme de succions (figure III.1), plusieurs dispositifs expérimentaux complémentaires doivent être mis en œuvre :

♦ Les solutions salines saturées : domaine des fortes succions (de 1000 à 2,7 MPa)

La succion ψ, représentant la pression négative de l'eau par rapport à l'air qui est à la pression atmosphérique, peut être reliée à l'humidité relative Hr de l'atmosphère quand il y a équilibre de l'eau liquide avec sa vapeur en condition isotherme et ceci est décrit par la loi de Kelvin :

$$\psi = \frac{\rho_{eau}.R.T}{M_{eau}} Ln\left(\frac{P_v}{P_{vs}}\right)_T = \frac{\rho_{eau}.R.T}{M_{eau}} Ln(Hr)_T \qquad \text{[Eq.15]}$$

où P_v est la pression partielle de la vapeur d'eau, P_{vs} la pression partielle de vapeur saturante, T la température, R la constante des gaz parfaits, M_{eau} et ρ_{eau} la masse molaire et la masse volumique de l'eau respectivement.

Ainsi, pour générer des fortes succions (correspondant aux atmosphères d'humidités relatives courantes), la méthode consiste en l'utilisation d'enceintes où règne une humidité contrôlée par une solution saline saturée. En effet, lorsqu'une solution saturée en sel est en équilibre thermodynamique avec sa vapeur, l'humidité relative reste constante pour une valeur donnée de la température. L'humidité relative ainsi générée dépend de la nature chimique de l'espèce en solution. Et la coexistence de la solution saturée en sel avec la phase solide sert de tampon, et la solution saline saturée peut capter ou céder de l'eau afin de garder cette pression de vapeur d'eau d'équilibre. Pour certains sels, l'humidité relative générée par une solution saline saturée dépend beaucoup de la température. Il convient donc de faire les mesures dans une pièce à température contrôlée. Les sels courants peuvent ainsi balayer une large gamme d'humidités relatives (de Hr = 5% pour $ZnCl_2$ à Hr = 98% pour $CuSO_4$, $5H_2O$). La liste des sels utilisés avec l'humidité relative qu'ils imposent à 20°C est présentée à l'annexe B1.

♦ Les solutions osmotiques : domaine des succions intermédiaires (de 1,5 à 0,1 MPa)

La méthode osmotique permet de générer une gamme de succions plus faibles que les solutions salines saturées. Le contrôle de la succion repose sur le principe de l'osmose dans lequel deux solutions de concentrations différentes mises en contact par une membrane semi-perméable s'équilibrent par transfert de solvant (en l'occurrence l'eau). A l'équilibre, il existe alors entre les deux solutions un gradient de pression qui représente la surpression qu'il faudrait appliquer à la solution concentrée pour annuler le flux de solvant au travers de la membrane. Elle est reliée à la pression capillaire. A l'équilibre, le potentiel d'hydratation des macro-molécules est égal à celui du matériau poreux et l'on peut établir par étalonnage une équivalence entre la concentration de la solution osmotique et la pression interstitielle négative de l'eau (succion). En pratique, on utilise une solution de macro-molécules organiques de PEG (polyéthylène glycol) et le poids moléculaire du PEG le plus fréquemment utilisé est de 20 000 Da (1 Dalton (Da) = $1,6605.10^{-24}$ g) reliée à l'échantillon par une membrane de dialyse dont le diamètre des pores est inférieur à 500 nm ; ces dimensions permettent de

laisser passer l'eau tout en empêchant le passage des molécules de PEG. Pour que la succion imposée reste constante au cours de l'essai, le volume de la solution de PEG doit être suffisamment grand pour que les échanges d'eau n'entraînent pas de variation significative de la concentration de la solution. La courbe d'étalonnage reliant la concentration en PEG 20 000 et la succion est présentée à l'annexe B2.

♦ Les plaques tensiométriques : domaine des faibles succions (de 0,01 à 0,001 MPa)

La méthode des plaques tensiométriques permet de générer la gamme des faibles succions. Le contrôle de la succion consiste à diminuer la pression de l'eau tout en gardant l'air à la pression atmosphérique. Le dispositif expérimental (figure III.1) est constitué d'un entonnoir filtrant (plaque tensiométrique) comprenant une plaque de verre fritté saturée d'eau reliée à un réservoir d'eau par un tube de longueur *h*, le tout étant recouvert d'un couvercle afin d'éviter toute évaporation. La mise en tension de l'eau se fait par la hauteur *h* de la colonne d'eau. L'eau est retenue par capillarité dans le verre fritté et la différence de niveau permet ainsi d'imposer une pression capillaire négative dans l'échantillon qui est en contact avec la plaque de verre fritté. L'eau étant mise en tension, il est nécessaire d'utiliser de l'eau désaérée afin d'éviter l'apparition de bulles d'air, et comme pour la méthode osmotique, l'imposition de la succion par plaques tensiométriques nécessite un bon contact de la plaque et l'échantillon. Ce dispositif est le plus simple pour imposer une succion, mais il est néanmoins limité à quelques dizaines de kPa (i.e. quelques mètres de colonne d'eau) en raison de la porosité de la plaque de verre fritté, qui détermine la hauteur d'eau maximum que la plaque peut maintenir en tension sans qu'elle ne se désature, et de la cavitation de l'eau qui se produit à partir d'une dépression d'environ 70 kPa.

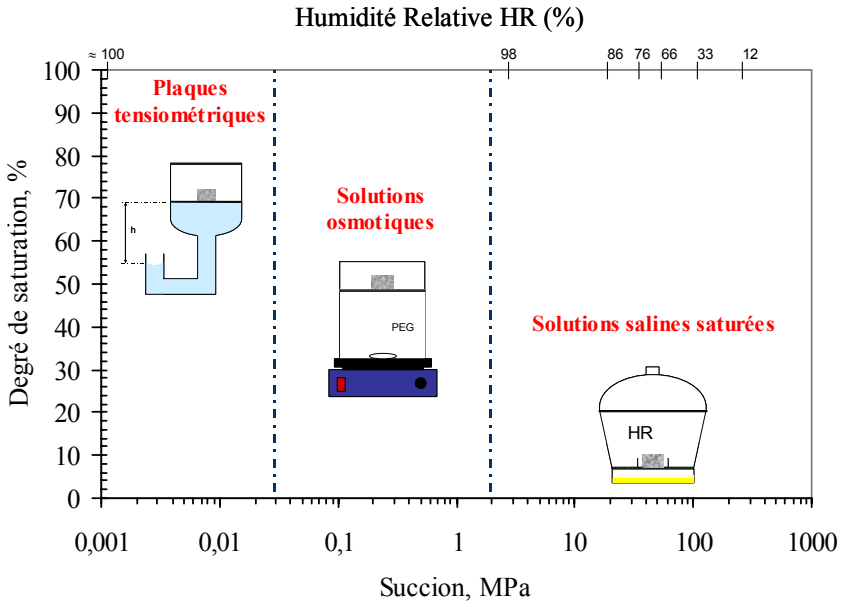


Figure III.1 : domaine d'utilisation des trois méthodes d'imposition de la succion capillaire

En toute rigueur, un même échantillon de pierre devrait servir pour toutes les succions choisies pour établir la courbe de rétention d'eau. Or, il est nécessaire d'être parfaitement à l'équilibre pour chaque point (i.e. quand la masse de l'échantillon est stabilisée) et le temps nécessaire peut prendre plusieurs dizaines de jours. C'est pourquoi les essais ont été réalisés sur différents échantillons homogènes entre eux et d'une taille suffisante pour être représentatif du matériau (cf paragraphe 3.2 du chapitre II). Les mesures ont été faites sur des échantillons initialement secs (après 24h dans une étuve à 105°C) et initialement saturés (imbibition sous vide avec de l'eau désaérée et immersion pendant 24h) en condition isotherme. La courbe de rétention d'eau permet ainsi de connaître la capacité des pierres à capter (pour la sorption ou humidification) ou à retenir (pour la désorption ou drainage) l'eau selon la succion imposée par le milieu extérieur.

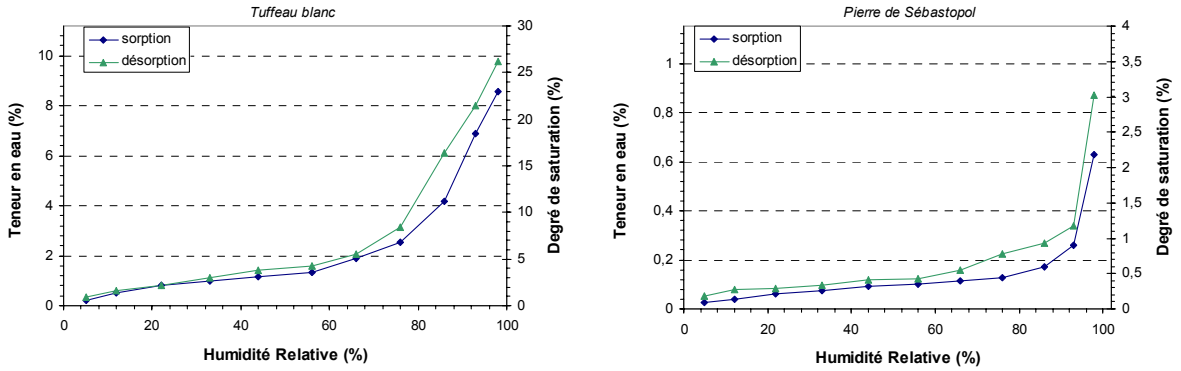
1.2. Résultats expérimentaux

La figure III.2 présente les courbes de rétention d'eau du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol obtenue par la méthode des solutions salines saturées (domaine des fortes succions) qui est classiquement utilisée lors de la caractérisation des matériaux poreux tels que les pierres (Chéné, 1999a ; Rousset-Tournier, 2001). Pour chaque pierre, les mesures ont été réalisées pour chaque humidité relative sur un lot de trois échantillons différents et les teneurs en eau d'équilibre sont très concordantes entre elles, ceci témoignant de la bonne homogénéité des matériaux.

Le tuffeau a la particularité de capter très facilement l'humidité de l'air et peut ainsi contenir une assez grande quantité d'eau quand il se trouve dans un milieu à forte humidité. A titre d'exemple, sa teneur en eau est d'environ 9 % (soit un degré de saturation de près de 25 %) pour une atmosphère à 98 % d'humidité relative. Ce comportement est principalement dû à l'importante infra et micro-porosité du tuffeau ainsi qu'à la présence de minéraux argileux. En comparaison, la pierre de Sébastopol n'est pas du tout hygroscopique car elle absorbe très peu d'eau, et même dans les atmosphères très humides (Hr > 90%), cette pierre reste pratiquement sèche. En exemple, sa teneur en eau est d'environ 0,7 % (soit un degré de saturation de près de 2 %) pour une atmosphère à 98 % d'humidité relative. Ce comportement serait principalement dû à l'absence de minéraux argileux et à la structure essentiellement macroporeuse de la pierre de Sébastopol. Ces mesures sont essentielles pour l'établissement de la courbe de rétention d'eau mais au regard des valeurs de la teneur en eau correspondant à la saturation totale, l'espace poral est bien loin d'être complètement rempli même pour les très fortes humidités relatives (Beck, 2005a).

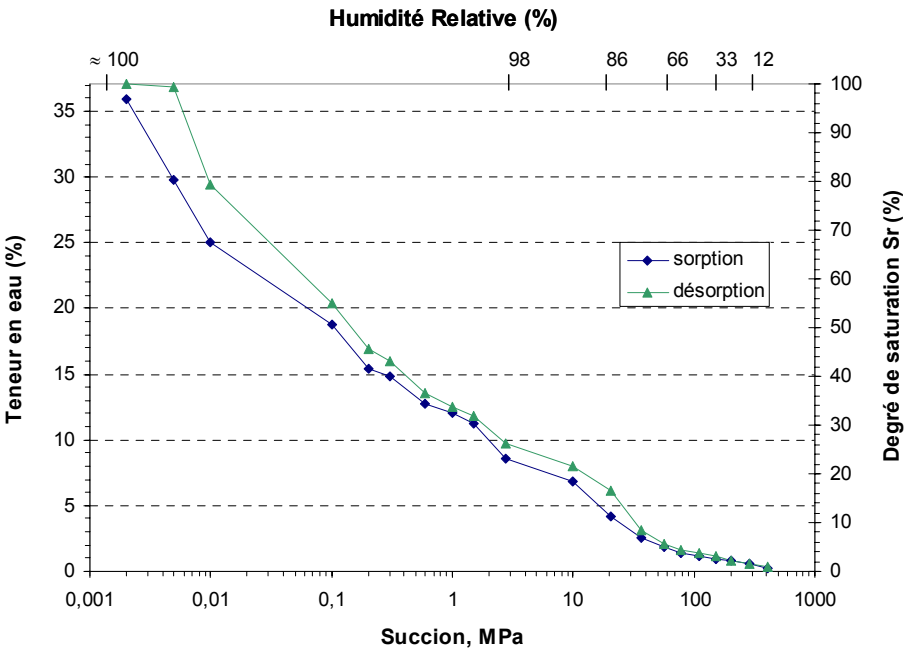
La figure III.3 présente, pour ces deux pierres, la courbe de rétention d'eau complète grâce à l'utilisation des trois méthodes d'imposition de la succion (Beck, 2005b). Les courbes représentent la teneur en eau (et le degré de saturation associé) selon la succion imposée sous une forme logarithmique afin d'améliorer la lisibilité et ainsi observer les différences importantes dans le comportement en rétention d'eau des deux pierres. La courbe de rétention d'eau du tuffeau blanc est

très étalée et l'augmentation de la teneur en eau avec la succion est assez régulière jusqu'à la saturation totale car, le tuffeau possédant une distribution porale assez étendue, le remplissage des pores se fait progressivement. Par contre, la courbe de rétention d'eau de la pierre de Sébastopol comporte deux marches bien distinctes. En effet, pour les fortes succions, cette pierre présente une teneur en eau extrêmement faible générée seulement par les phénomènes de physisorption. Il faut donc appliquer des succions assez faibles (de l'ordre de 1 MPa) pour commencer seulement à remplir l'espace poral de la pierre. Ensuite, quand les succions deviennent très faibles, les forces capillaires des pores majoritaires de la pierre de Sébastopol sont alors suffisantes pour capter et retenir l'eau. Et il est intéressant de remarquer que même avec une succion de seulement 0,2 kPa (plus faible succion imposée par la plaque tensiométrique utilisée), la pierre de Sébastopol n'arrive pas à se saturer totalement. Ce qui montre bien l'importance de la macroporosité de la pierre de Sébastopol. Et, de plus, quand on regarde les courbes en sorption-désorption, on remarque que les teneurs en eau en désorption sont toujours plus élevées qu'en sorption mais il n'y a pas d'hystérésis bien marquée sauf dans le cas de la pierre de Sébastopol pour les faibles succions où ce phénomène lié à la condensation capillaire et aux formes des ménisques témoigne d'une forte proportion de pores d'une taille bien définie.



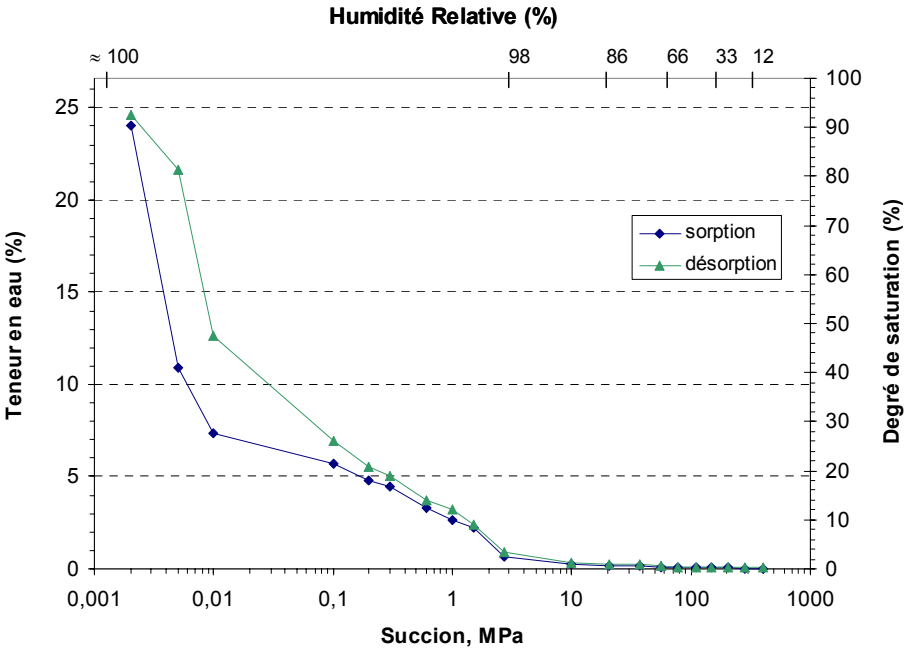
(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.2 : courbes de rétention d'eau obtenue par la méthode des solutions salines saturées pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol



(a) : tuffeau blanc

Figure III.3.a : courbe de rétention d'eau complète pour le tuffeau blanc



(b) : pierre de Sébastopol

Figure III.3.b : courbe de rétention d'eau complète pour la pierre de Sébastopol

Les phénomènes physiques contrôlant la rétention de l'eau dans la structure poreuse des pierres sont principalement la physisorption et la condensation capillaire. Les différentes étapes de la saturation d'un système poreux (de l'état sec à l'état saturé) et des différents mécanismes de transfert hydrique associé ont été données par Rose (1963b) et sont schématisées par la figure III.4 :

(i) Dans un premier temps, pour les très faibles humidités relatives (i.e. les fortes succions), il y a adsorption mono-moléculaire sur les parois du squelette solide. Le transfert d'eau se fait essentiellement sous forme vapeur par diffusion gazeuse.

(ii) Dans un deuxième temps, il y a adsorption pluri-moléculaire et comme la succion diminue, des phénomènes de condensation capillaire peuvent apparaître dans les étranglements et les pores les plus fins. Le transfert se fait toujours principalement sous forme vapeur mais il est court-circuité par des zones d'eau liquide dans les étranglements. Ce processus de transfert est décrit comme un transfert de vapeur assisté par liquide car les zones d'eau liquide réduisent le parcours de diffusion de la vapeur (Philip, 1957 ; Rose, 1963a ; Rose, 1963b).

(iii) Progressivement, la présence d'un film d'eau liquide continu sur les parois du squelette solide se développe. C'est ce que l'on appelle la connexion hydraulique où la phase liquide est continue à travers tout le réseau poreux et où l'eau peut migrer le long des parois. Il y a coexistence des phases liquide et vapeur dans les mécanismes du transfert d'eau avec un couplage condensation/évaporation. A ce stade, les mouvements d'eau passent d'un régime de transfert vapeur assisté par liquide à un régime de transfert liquide assisté par vapeur.

(iv) Quand la succion devient suffisamment faible, l'eau liquide peut remplir la majeure partie de l'espace poral. Et suivant leur taille, les pores peuvent être entièrement saturés ou non. Le transfert hydrique se fait alors essentiellement sous forme liquide par écoulement dans les pores capillaires que ce soit en milieu partiellement saturé ou en milieu totalement saturé.

Ce schéma représentatif du remplissage d'une structure poreuse est valable pour tout type de matériau poreux. C'est pourquoi il correspond bien à l'analyse classique de la courbe de rétention d'eau couramment exploitée en mécanique des sols non-saturés (Vanapalli, 1999).

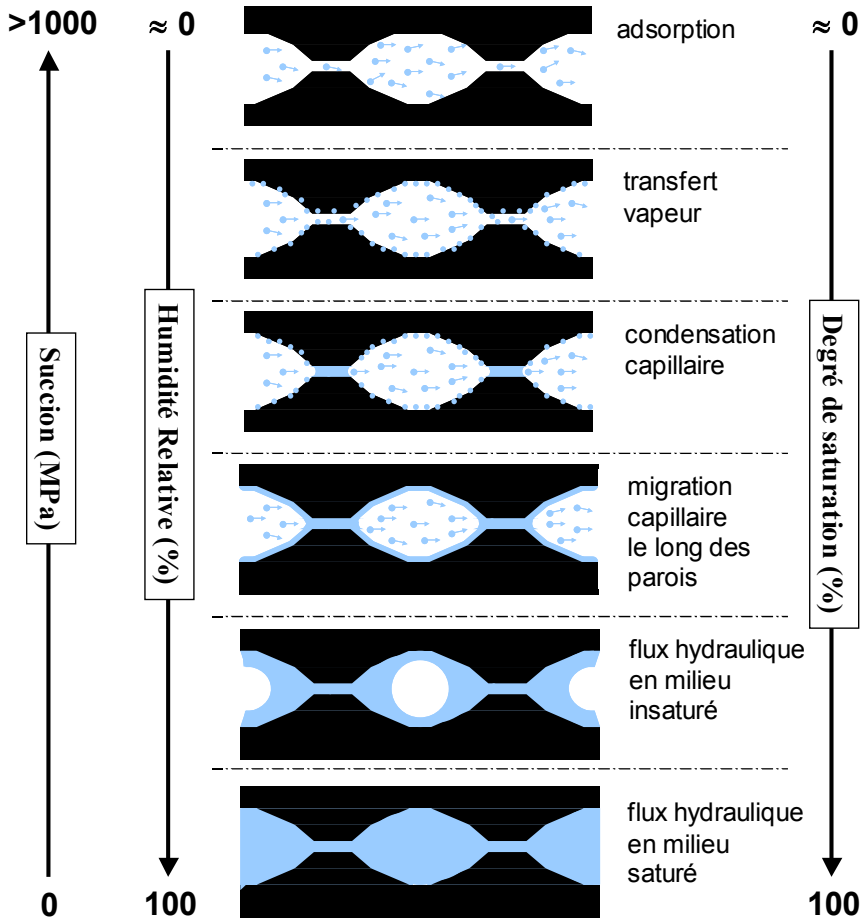


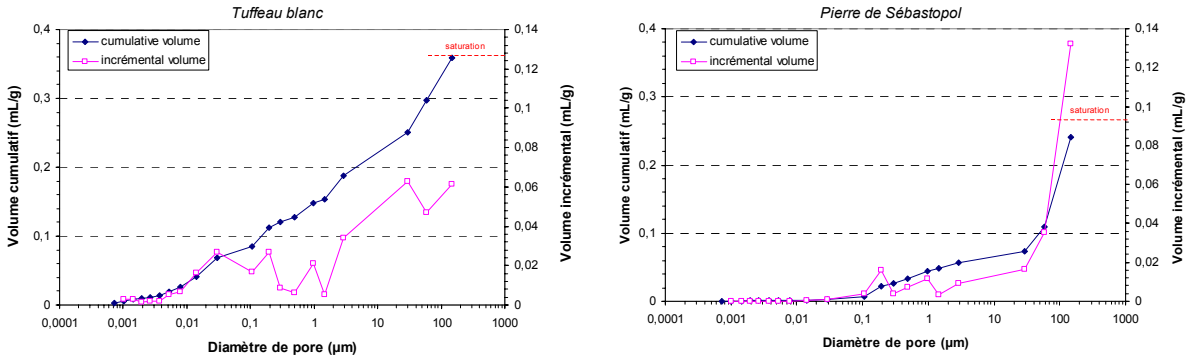
Figure III.4 : représentation schématique des différentes phases d'adsorption dans un ensemble de pores cylindriques (Rose, 1963b)

1.3. Distribution porale estimée par la courbe de rétention d'eau

La courbe de rétention d'eau est intimement liée à la distribution porale des matériaux poreux comme les pierres. En effet, ce sont principalement les forces capillaires générées par les différents pores qui permettent de stocker l'eau. De nombreux travaux se sont ainsi intéressés à la courbe de rétention d'eau afin d'obtenir des informations sur l'espace poral et plus particulièrement sur la distribution en taille de pores (Perfect, 1999 ; Kate, 2006 ; Hajnos, 2006).

Pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, l'établissement de la courbe de rétention d'eau a pu être faite sur une très large gamme de succion grâce aux techniques présentées ci-dessus (cf. figure III.3). Or, chaque succion permet le remplissage par condensation capillaire d'une certaine classe de pores dont le rayon maximal est donné par la loi de Laplace [Eq.1]. Cette relation permet donc de calculer simplement le diamètre de pore à partir duquel tous les pores de taille inférieure seront remplis d'eau pour une valeur de succion donnée. Ainsi, on peut donc déterminer une distribution porale caractéristique des pierres à partir de la courbe de rétention en utilisant les mêmes hypothèses

simplificatrices que la porosimétrie au mercure. Les avantages principaux de cette méthode comparée à la porosimétrie au mercure sont que le diamètre minimal d'investigation est beaucoup plus petit vu les plus fortes succions pouvant être générées (théoriquement 1,4 nm contre 6 nm) et surtout que le problème de l'effet "bouteille d'encre" est grandement diminué vu que l'intrusion du fluide (qui est mouillant) se fait uniformément dans tout l'échantillon et non selon un chemin de pénétration qui imposerait de traverser une certaine gamme de pores pour accéder à une autre (cf. paragraphe 2.3.2 du chapitre I). Mais l'inconvénient principal est que cette méthode demande énormément de temps si l'on veut un nombre suffisant de points de mesure. Les distributions porales déterminées à partir de la courbe de rétention d'eau dans le cas du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol sont présentées à la figure III.5.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.5 : distribution porale déterminée à partir la courbe de rétention d'eau pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

Comme pour celles établies par porosimétrie au mercure, les distributions porales issues de la courbe de rétention d'eau des deux pierres sont très contrastées. En effet, l'espace poral du tuffeau est formé de nombreux pores de tailles assez variées alors que la pierre de Sébastopol présente essentiellement une gamme macroporeuse. Dans les fortes succions, l'eau commence à pouvoir envahir les pores les plus fins, on a donc accès à une partie de l'espace poral qui ne pouvait être sondée par le mercure. Dans le cas du tuffeau, cette importante infraporosité a pour effet de sous-estimée grandement la porosité totale en porosimétrie au mercure (N_{Hg} = 0,33 mL/g contre N_{tot} = 0,37 mL/g). Par la rétention d'eau, ce domaine poral peut être sondé par les molécules d'eau et celui-ci représente environ 0,03 mL/g, ce qui est très proche du volume non sondé par le mercure. Ainsi, la courbe de rétention explore toutes les gammes de pores de cette pierre. Dans le cas de la pierre de Sébastopol, la courbe de rétention d'eau confirme l'absence totale d'infraporosité et d'une partie de la microporosité. La faible teneur en eau existante (soit environ 0,002 mL/g) pour les fortes succions ne correspond qu'à l'eau adsorbée sur les parois du squelette solide. Et pour les succions plus faibles, l'allure des courbes porosimétriques ressemble à celles issues de l'intrusion du mercure. En effet, on retrouve la distribution très étalée du tuffeau avec deux grandes gammes de pores majoritaires : une dans le domaine microporeux de type I gouvernée principalement par la condensation capillaire dans

les pores générés par l'état de surface des sphérules d'opale, et une essentiellement mesoporeuse (pores de 1 à 100 µm de diamètre avec une partie dominante autour de 10 µm) gouvernée principalement par les pores inter-sphérules. Pour la pierre de Sébastopol, dont la courbe de rétention d'eau comporte deux marches bien distinctes, on observe une mesoporosité bien définie représentant près d'un quart de l'espace poral et générée par les pores intra-grains de la calcite et par la plupart des étranglements entre les gros grains, et une très importante macroporosité, essentiellement de type V, qui ne peut malheureusement pas être sondée totalement étant donnée la valeur de la plus faible succion que l'on peut imposer ici. Et cette gamme de taille de pores majoritaires de la pierre de Sébastopol est confirmée par l'observation des images de sections polies obtenues par MEB. Ainsi, la courbe de rétention ne peut explorer toutes les gammes de pores de cette pierre au regard du domaine de succions imposées dans cette étude.

Mises à part ces quelques différences, les distributions porales données par porosimétrie au mercure et par courbe de rétention d'eau sont assez semblables. Ainsi, grâce à la loi de Laplace, il est donc possible d'estimer le diamètre maximal des pores qui peuvent être remplis d'eau à une succion donnée, et donc en déduire une distribution porale de la pierre à partir de la courbe de rétention d'eau. Son intérêt principal est de minimiser le problème de la mauvaise détermination des proportions relatives des tailles de pores dû à l'effet "bouteille d'encre". Mais la simple application directe de cette loi ne peut fournir que des tendances par rapport à ce que l'on connaît du spectre poreux car la géométrie réelle des pores est beaucoup plus complexe que les cylindres que suppose ce modèle. Par ailleurs, un des intérêts de la porosimétrie au mercure est justement d'utiliser son défaut principal. C'est à dire qu'à défaut de donner une vraie distribution en taille de pores, la porosimétrie au mercure permet, grâce à la comparaison avec la distribution porale déterminée par la courbe de rétention d'eau, d'observer la présence et l'importante d'un diamètre de percolation spécifique. Et ceci est très visible dans le cas de la pierre de Sébastopol. Ce diamètre de percolation qui est lié au diamètre moyen d'accès aux pores est d'une grande importance dans l'analyse des propriétés hydrauliques.

2. Le transfert d'eau

2.1. Le transfert par phase liquide

2.1.1. L'imbibition

Les propriétés d'imbibition par capillarité d'une pierre sont directement liées à la taille et à la forme des pores, ainsi qu'à la connectivité du réseau poreux. Le principe a été détaillé au paragraphe 2.2 du chapitre I. Ce phénomène est classiquement décrit par l'équation de Washburn :

$$h = \sqrt{\frac{r_c \sigma}{2\eta}}\sqrt{t} = B\sqrt{t} \qquad \text{[Eq.3]}$$

$$\frac{\Delta m}{S} = A\sqrt{t} \qquad \text{[Eq.4]}$$

qui définit les coefficients d'imbibition massique et visuel (A et B). Ces derniers peuvent être reliés à la porosité capillaire, si la montée de l'eau est bien régulière, par la relation :

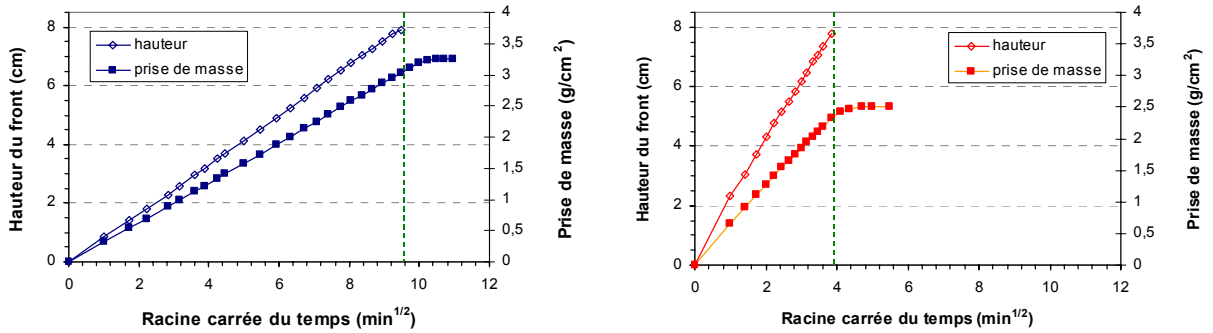
$$A = \rho_{eau}\, B\, N_c \qquad \text{[Eq.5]}$$

Le test est réalisé sur des échantillons cylindriques de taille suffisante pour être pleinement représentatif des matériaux (diamètre : 40 mm / hauteur : 80 mm). Les échantillons sont placés dans une cuve hermétique au fond de laquelle le niveau d'eau distillée est maintenu constant. A intervalles de temps croissants, les échantillons sont pesés et la hauteur du front capillaire est mesuré au pied à coulisse jusqu'à saturation.

2.1.1.a. Cinétique d'imbibition et anisotropie

Les courbes d'imbibition (prise de masse et hauteur du front capillaire selon la racine carrée du temps) du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol sont présentées à la figure III.6. Pour les deux pierres, les courbes d'imbibition sont bien linéaires, ce qui témoigne de l'homogénéité de leurs réseaux poreux (Jeannette, 1992). Les pentes de ces courbes définissent les coefficients d'imbibition dont les mesures sont indiquées au tableau III.1. En fin d'imbibition, on remarque un décalage entre la saturation visuelle où le front capillaire arrive en haut de l'éprouvette et la saturation massique. Le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol possèdent des cinétiques d'imbibition capillaire relativement élevées comparées à d'autres pierres moins poreuses (Bousquié, 1979 ; Hammecker, 1993 ; Thomachot, 2002), mais les coefficients d'imbibition de la pierre de Sébastopol sont presque deux fois plus élevés que ceux du tuffeau. En effet, le front capillaire atteint le sommet de l'échantillon de tuffeau en 1,5 heure environ alors qu'il ne met que 15 minutes dans le cas de la pierre de Sébastopol. Ceci confirme l'influence de la taille des pores capillaires sur la cinétique d'imbibition comme l'indique l'équation de Washburn.

Les propriétés d'imbibition découlent directement de la géométrie capillaire du réseau poreux, que ce soit la taille des pores mais aussi leur connectivité et leur tortuosité. Les pierres sédimentaires sont caractérisées par le positionnement de leur lit de carrière qui est lié à leur historique de sédimentation, la roche s'étant formée par empilement de couches successives de sédiments. Ce sont donc des matériaux qui peuvent être fortement anisotropiques, et la connaissance du positionnement du lit de carrière est indispensable (Laurent J.M., 2003). Le test d'imbibition est donc utile pour déterminer la valeur de l'anisotropie texturale du réseau poreux. L'anisotropie est du même ordre de grandeur pour les deux pierres. En effet, elle est de 15 % pour le tuffeau blanc et de 19 % pour la pierre de Sébastopol. La montée de l'eau étant plus rapide dans le sens de stratification que perpendiculairement au lit de la pierre.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.6 : courbes d'imbibition pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol (sens ⊥ au lit)

	coeff. A ($g/cm^2/min^{1/2}$)	coeff. B ($cm/min^{1/2}$)	Porosité capillaire N_c	Indice d'anisotropie
Tuffeau blanc	sens ⊥ : 0,36 ± 0,03 sens // : 0,42 ± 0,03	sens ⊥ : 0,96 ± 0,07 sens // : 1,13 ± 0,03	37,5 % (soit Sr = 77 %) 37,2 % (soit Sr = 76 %)	15 %
Pierre de Sébastopol	sens ⊥ : 0,62 ± 0,04 sens // : 0,77 ± 0,03	sens ⊥ : 2,20 ± 0,06 sens // : 2,72 ± 0,04	28,2 % (soit Sr = 67 %) 28,3 % (soit Sr = 68 %)	19 %

Tableau III.1 : résultats des essais d'imbibition

	Saturation visuelle en imbibition	Saturation massique en imbibition
Tuffeau blanc	Sr_v = 80 % ± 3 % (w_v = 29,8 % ± 1,2 %)	Sr_m = 84 % ± 2 % (w_m = 31,3 % ± 0,8 %)
Pierre de Sébastopol	Sr_v = 70 % ± 3 % (w_v = 18,6 % ± 0,8 %)	Sr_m = 73 % ± 3 % (w_m = 19,3 % ± 0,8 %)

Tableau III.2 : saturations par imbibition visuelle et massique pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

A la fin de l'imbibition capillaire, les pierres ne sont pas saturées totalement. En effet, le tuffeau blanc est saturé à plus de 80 % et la pierre de Sébastopol n'est saturée qu'à 70 % environ (tableau III.2), et ces valeurs correspondent bien à la porosité capillaire déterminée par les coefficients d'imbibition. Ainsi, même si l'eau monte beaucoup plus vite dans la pierre de Sébastopol, celle-ci contiendra moins d'eau en fin d'imbibition comparée au tuffeau (cf. figure III.6). Ceci est dû aux phénomènes de "by-pass" et aux mécanismes de piégeage de bulles d'air. La proportion des bulles d'air piégées lors de l'imbibition est directement fonction de la morphologie du milieu poreux de la pierre. Deux principaux mécanismes de piégeage de l'air (Figure III.7) sont généralement distingués (Bousquié, 1979 ; Mertz, 1989). En effet, l'air peut être piégé dans un macropore par dérivation de celui-ci au profit d'un capillaire plus fin (le ménisque dans le capillaire atteint le sommet du système avant que le macropore ne soit entièrement saturé, ce dernier piégeant ainsi une bulle d'air), ou bien l'air peut être piégé dans un macropore par la présence d'une rugosité de surface (pores formés par les sphérules d'opale CT dans le cas du tuffeau) qui fonctionne comme un réseau de micropores où les

forces capillaires développées sont importantes. Le fluide mouillant, i.e. l'eau, tapisse les parois et le fluide non mouillant, i.e. l'air, remplit la presque totalité du macropore.

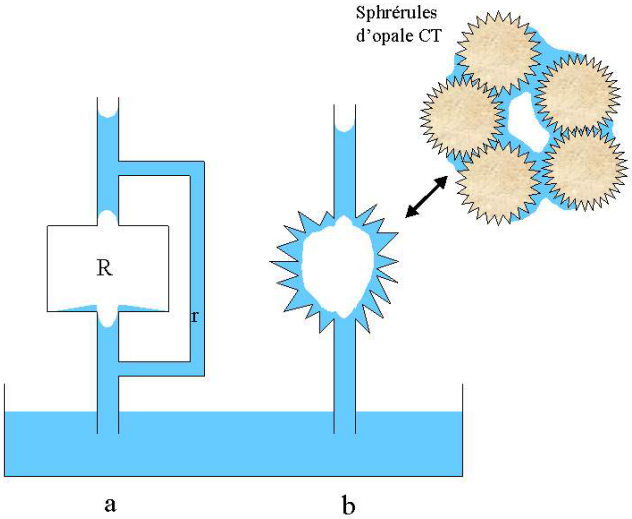


Figure III.7 : phénomène de "by-pass" par dérivation (fig. a) ou par rugosité (fig. b) (Bousquié, 1979 ; Mertz, 1989)

Ces valeurs de cinétiques d'imbibition sont particulièrement importantes et témoignent de la grande aptitude de ces roches à absorber l'eau. Le tableau III.3 présente à titre comparatif les valeurs des coefficients visuels d'imbibition de quelques roches sédimentaires. On remarque bien que ce n'est pas la porosité totale qui est le facteur le plus important dans le phénomène d'imbibition mais bien la taille moyenne des pores. Les pierres possédant un petit diamètre seuil de pore, comme le calcaire de Chassignelle, ont souvent des coefficients d'imbibition très faibles. Néanmoins, la taille moyenne des pores n'est pas une donnée suffisante pour comprendre les propriétés capillaires d'une pierre. En effet, les pierres de Sireuil et de Savonnière possèdent une porosité totale quasiment identique, des seuils de pores proches mais des coefficients d'imbibition très différents.

Appellation	Etage géologique (provenance)	Porosité totale (%)	Seuil de pore (µm)	Coeff. d'imbibition B ($cm/min^{1/2}$)
Lerouville [1]	Rauracien (Meuse)	11	40 et 0,5	0,48
Chassignelle [1]	Bathonien (Yonne)	12	0,25	0,30
Grès Vosgiens [2]	Buntsandstein Moy. (Bas-Rhin)	18	6 et 0,05	0,20
Grès à Meules [2]	Buntsandstein Sup. (Haut-Rhin)	23	5	1,16
Sireuil [1]	Cénomanien (Charentes)	35	11 et 0,3	1,50
Savonnière [1]	Portlandien Inf. (Meuse)	37	7 et 0,1	0,35
Vassens [1]	Lutétien Inf. (Aisne)	40	14 et 0,13	1,81
Méry [1]	Lutétien Sup. (Val d'Oise)	41	7 et 0,1	0,70

Tableau III.3 : Coefficient visuel d'imbibition de quelques roches sédimentaires ([1] : Bousquié, 1979 ; [2] : Thomachot, 2002)

Le réseau poreux des pierres sédimentaires est constitué d'une succession d'étranglements et d'évasements rugueux et tortueux, de différentes tailles et interconnectés en trois dimensions. Ainsi, modéliser le phénomène d'imbibition capillaire est une chose difficile. Un certain nombre d'auteurs ont proposé des relations empiriques pour décrire au mieux l'imbibition (Hoffmann, 1988 ; Martys, 1997 ; Labajos-Broncano, 1999; Middleton, 2005), ou relier la montée capillaire avec certaines caractéristiques du milieu poreux mesurées ou modélisées (Benavente, 2002 ; Czachor, 2006 ; Gladkikh, 2006). Néanmoins, malgré ses hypothèses et approximations discutables, l'expression de Washburn, au regard de sa simplicité, reste la référence actuelle (norme AFNOR B10-613) pour la description des courbes d'imbibition.

En utilisant les valeurs moyennes des coefficients visuels d'imbibition des pierres étudiées, les diamètres capillaires équivalents D_c du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol peuvent être calculés en utilisant l'équation [Eq.3] et sont présentés dans le tableau III.4. Les diamètres capillaires équivalents déduits du modèle de Washburn appliqué aux pierres ne sont pas réalistes car ils sont nettement inférieurs aux diamètres seuil établis par porosimétrie au mercure et aux tailles de pores existant réellement car ce modèle théorique ne prend évidemment pas en compte certains paramètres comme par exemple, l'irrégularité de la taille des pores ou bien la variation de l'angle de contact en fonction de l'inclinaison des surfaces des minéraux (Mertz, 1989). Néanmoins, on retrouve à peu près le facteur 4 qui différencie les deux pierres au niveau de leur structure porale.

	D_c (µm)	D_s (µm)
Tuffeau blanc (N_t = 48%)	0,10	5
Pierre de Sébastopol (N_t = 42%)	0,55	20
rapport D(Séb) / D(Tuf)	5,5	4

Tableau III.4 : Diamètres capillaires équivalents

D'après la figure III.6, on observe que la saturation massique, correspondant à la stabilisation de la masse d'eau imbibée, ne coïncide pas avec la saturation visuelle, correspondant à l'arrivée du front capillaire au sommet de l'éprouvette. En effet, il existe un décalage dans la vitesse de saturation durant le test d'imbibition qui montre que les pierres continuent à se saturer en remplissant des pores dans lesquels l'eau ne pouvait pas accéder lors de la montée principale. Le tableau III.2 indique les degrés de saturation du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol pour les saturations visuelle et massique durant les tests d'imbibition. Ce décalage entre les saturations visuelle et massique s'explique facilement dans le cas de la pierre de Sébastopol car le test d'imbibition nécessite une pesée à intervalles de temps croissant pour les mesures et donc une déconnexion de l'éprouvette avec le réservoir d'eau. Même si le temps de mesure est très court lors du test (de l'ordre de dix secondes pour la mesure de la hauteur du front et de la masse), cette déconnexion forcée diminue la quantité d'eau disponible remplissant les pores lors de la montée capillaire et peut expliquer le retard de l'évolution

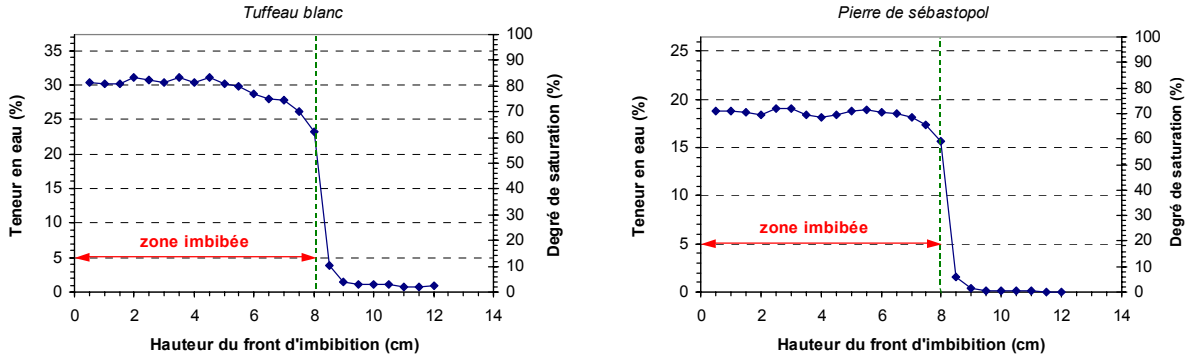
de la masse imbibée qui se stabilise quand le degré de saturation atteint la valeur autorisée par la géométrie du réseau poreux. Ceci est manifeste dans le cas de la pierre de Sébastopol en considération de sa cinétique d'imbibition particulièrement élevée. Et de plus, des mesures sans coupure avec l'alimentation en eau ont confirmé cette explication car dans ce cas, la saturation massique correspond à peu près à la saturation visuelle. Néanmoins, dans le cas du tuffeau blanc, la masse imbibée augmente toujours après l'arrivée du front capillaire au sommet de l'éprouvette même pour les mesures avec alimentation en eau continue. Le décalage entre saturations visuelle et massique n'est donc pas dû à cet artefact de mesure, mais à un autre phénomène.

2.1.1.b. Profil de teneur en eau durant l'imbibition

Afin de connaître la répartition de l'eau lors de l'imbibition capillaire, des mesures du profil de teneur en eau ont été réalisées. La méthode utilisée est celle dite des "crayons" (Chéné, 1999a) : pour les deux pierres, un prisme de 12 cm de hauteur et de faible section (1 cm × 2 cm) est découpé. Tous les cinq millimètres, une rainure entourant la section de l'éprouvette est réalisée afin de favoriser un prélèvement rapide des coupes d'échantillonnage. Les prismes ainsi préparés subissent une imbibition sous coupure de l'alimentation en eau. Quand le front capillaire atteint une hauteur de 8 cm, les prismes sont récupérés et sectionnés tous les cinq millimètres. Le volume de prélèvement avoisine 1 cm^3, ce qui suffisant pour être représentatif des matériaux. Les échantillons ainsi récoltés sont ensuite pesés très rapidement. Après passage à l'étuve à 105°C, la teneur en eau à différentes cotes du prisme subissant une imbibition capillaire est ainsi mesurée. Le profil de teneur en eau durant une imbibition capillaire est donc déterminé pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, et les résultats sont illustrés à la figure III.8.

Les mesures confirment que la zone en-dessous du front capillaire possède un degré de saturation proche de la valeur correspondant au remplissage de la porosité capillaire (80 % pour le tuffeau blanc et 70 % pour la pierre de Sébastopol). Le profil de teneur en eau durant l'imbibition est à peu près le même pour les deux pierres, c'est à dire que la teneur en eau n'est pas rigoureusement constante jusqu'au niveau du front capillaire. Il existe un gradient de teneur en eau proche du front capillaire. Ce gradient est peu marqué dans le cas de la pierre de Sébastopol et la partie de la pierre au-dessus du front d'imbibition reste quasiment sèche. Au contraire, dans le cas du tuffeau blanc, il existe un gradient marqué qui s'étend sur près de trois centimètres en aval du front capillaire où la zone proche du front capillaire est saturée à 60 % au lieu de 80 % comme la base de la zone imbibée. Ceci est provoqué par un remplissage progressif des différents pores capillaires. En effet, contrairement à la pierre de Sébastopol, le tuffeau possède une structure poreuse étalée en taille de pores et à tendance bimodale (mesoporosité de type III générée principalement par l'arrangement des sphérules d'opale et microporosité de type I générée principalement par l'état de surface des sphérules d'opale). Ceci forme donc un système à deux réseaux poreux, ayant des pores de taille différente et donc une vitesse

de remplissage différente, qui peuvent assurer des connectivités séparées à travers la pierre. Ce système impose donc un décalage dans le temps entre l'arrivée du front capillaire au sommet de l'éprouvette et l'imbibition de toute la porosité libre (Jeannette, 1994), les pores capillaires de taille plus petite se remplissant plus lentement.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.8 : profil de teneur en eau pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

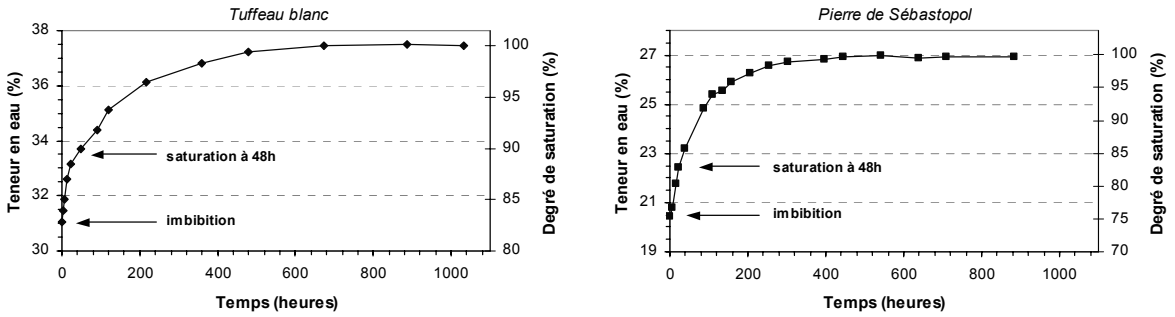
2.1.1.c. Saturation par immersion

Lors de l'imbibition par capillarité, pour la saturation massique, le degré de saturation est de l'ordre de 84 % pour le tuffeau blanc et de 73 % pour la pierre de Sébastopol. Ces résultats sont à rapprocher au coefficient d'Hirschwald Sr_{48} qui représente le degré de saturation d'une pierre après 48 heures d'immersion totale (norme NF B10-504). Le coefficient d'Hirschwald sert de référence pour comparer facilement la capacité d'absorption de l'eau par les pierres calcaires. Cet essai est fondé sur le fait que l'état de saturation obtenu après une immersion de 48 heures à pression atmosphérique est considéré comme un état représentatif de la saturation maximale de la pierre atteinte en milieu naturel (Dessandier, 1995). Malgré une saturation par imbibition assez différente, les coefficients d'Hirschwald des deux pierres sont assez proches : Sr_{48} = 89 % et Sr_{48} = 84 % pour le tuffeau et la pierre de Sébastopol respectivement (tableau III.5). Ceci montre que l'importante macroporosité de la pierre de Sébastopol provoque un important piégeage d'air mais que cet air a aussi plus de facilité à s'échapper avec le temps, principalement par des phénomènes de dissolution et diffusion de l'air dans l'eau.

	Saturation à 48h (coefficient d'Hirschwald)
Tuffeau blanc	Sr_{48} = 89 % ± 2 % (w_{48} = 33,2 % ± 0,8 %)
Pierre de Sébastopol	Sr_{48} = 84 % ± 2 % (w_{48} = 22,3 % ± 0,5 %)

Tableau III.5 : saturations par immersion pendant 48h pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

En effet, la figure III.9 montre la saturation progressive du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol après imbibition et immersion dans l'eau jusqu'à la saturation totale. Des échantillons de pierre sont donc soumis à une succion nulle. Ainsi, le degré de saturation correspondant doit être maximal (Sr = 100 %), la courbe III.9 montre donc une vitesse de saturation à succion nulle. En fin d'imbibition, le volume d'eau occupant l'espace poral est plus important dans le tuffeau, le piégeage de l'air étant assez important pour la pierre de Sébastopol. Mais le réseau poreux de cette dernière semble être plus favorable à la migration et donc plus perméable à l'air dissous. En effet, la saturation totale (le volume d'eau correspondant exactement au volume des vides) arrive au bout de 400 heures pour la pierre de Sébastopol alors qu'elle ne se produit qu'à près de 800 heures dans le cas de l'échantillon de tuffeau blanc. Les échantillons utilisés pour cet essai sont des cylindres possédant exactement le même volume (9,5 cm^3) et générant la même surface de contact avec l'extérieur, les temps de saturation donnés ici n'ont que de valeur de comparaison.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.9 : saturation par immersion pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

Les courbes présentées à la figure III.9 représentent ainsi la seconde partie des courbes d'imbibition qui débute après la rupture de pente de la saturation massique et qui correspond à une très faible prise de masse de l'éprouvette. Cette deuxième phase de faible vitesse de saturation correspond au remplissage du réseau mal connecté par dissolution et diffusion des bulles d'air dans l'eau, ce qui induit un comblement de la porosité piégée (Bousquié, 1979 ; Mertz, 1989).

2.1.1.d. Hauteur limite pour l'imbibition

Pour décrire le phénomène d'imbibition, l'équation de Washburn est la plus simple et la plus utilisée. Néanmoins, on a vu que les paramètres géométriques et structuraux des milieux naturels (topologie, connectivité, tortuosité, …) ne sont pas pris en compte, et que cette équation est établie seulement pour des écoulements horizontaux ou de faible hauteur car elle ne tient pas compte de la charge gravitaire introduite par le poids de la colonne d'eau au-dessous du ménisque en mouvement.

En effet, dans l'établissement de l'équation de Washburn (cf. paragraphe 2.2 du chapitre I), l'effet de la pesanteur est négligé. En tenant compte de la gravité, la différence de pression permettant l'écoulement de l'eau résulte de la pression capillaire qui est constante car elle ne dépend que des caractéristiques du réseau poreux et du poids de la colonne d'eau qui augmente avec la hauteur imbibée h :

$$\Delta P = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_c} - \rho g.h \qquad \text{[Eq.16]}$$

En combinant l'équation [Eq.16] avec l'équation de Hagen-Poiseuille [Eq.2], la loi d'écoulement aboutit à une équation différentielle non linéaire qui n'a malheureusement pas le caractère simple de l'équation de Washburn. La résolution de cette équation peut amener à ajuster au mieux les courbes d'imbibition mais on ne peut cependant pas en déduire des caractéristiques morphologiques réalistes.

Afin d'observer l'effet de la gravité sur le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, des essais d'imbibition ont été réalisés sur des éprouvettes prismatiques de grande hauteur. Dans cette étude, la hauteur maximale de découpe correspond à la dimension maximale des blocs de pierres originaux provenant des carrières (i.e 40 cm pour le tuffeau blanc et 60 cm pour la pierre de Sébastopol). Les courbes d'imbibition (prise de masse et hauteur du front capillaire) sont présentées à la figure III.10 dans le cas du tuffeau blanc et à la figure III.11 dans le cas de la pierre de Sébastopol.

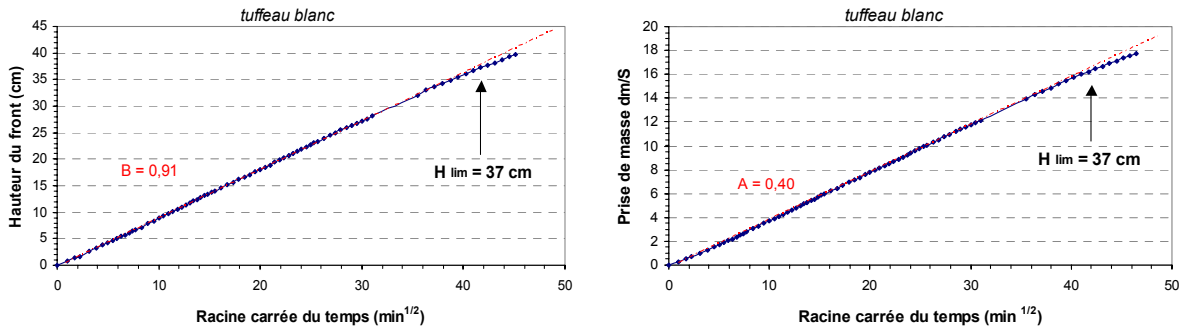


Figure III.10 : courbes d'imbibition pour le tuffeau blanc (hauteur d'échantillon de 40 cm)

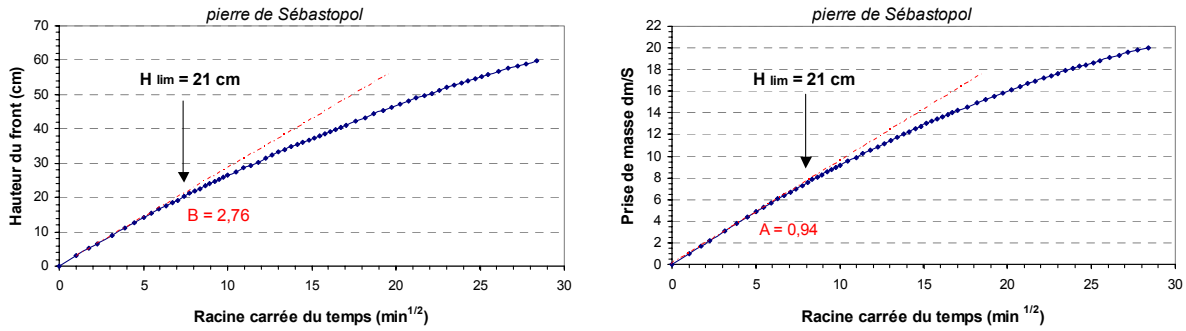


Figure III.11 : courbes d'imbibition pour la pierre de Sébastopol (hauteur d'échantillon de 60 cm)

Pour les faibles hauteurs imbibées, la hauteur du front capillaire et la prise de masse correspondante suivent bien une loi linéaire suivant la racine carrée du temps. Dans cette zone, l'hypothèse simplificatrice négligeant la gravité dans le modèle de Washburn est valide. Mais il existe une hauteur limite pour laquelle l'effet de la gravité ne peut plus être complètement négligé et à partir de laquelle, les courbes d'imbibition s'écartent de plus en plus de leur partie linéaire selon la racine carrée du temps. Ce phénomène est très visible dans le cas de la pierre de Sébastopol où la hauteur limite n'est que de 21 cm. L'équation de Washburn n'est donc valable que sur les vingt premiers centimètres pour cette pierre. Par contre, cet effet est beaucoup moins visible pour le tuffeau blanc en ne considérant qu'une hauteur d'une quarantaine de centimètres. On observe pour cette pierre une courbe bien linéaire sur plusieurs dizaines de centimètres et il semblerait qu'il commence à avoir un écart à la linéarité vers une hauteur imbibée de 37 cm. Mais en raison de la précision des mesures, on ne peut pas réellement affirmer que ce point correspond à la hauteur limite de la validité de l'équation de Washburn. Dans le cas de la pierre de Sébastopol, pour la hauteur limite ainsi déterminée, le poids représente environ 15 % des forces capillaires en prenant en compte le diamètre seuil issu de la porosimétrie au mercure et l'équation [Eq.16], les forces gravitaires ne peuvent plus alors être négligées.

L'équation de Washburn indique que la vitesse initiale de migration de l'eau est d'autant plus élevée que le rayon capillaire est plus grand. En tenant compte de la gravité, les courbes mettent en évidence un temps au bout duquel cette évolution s'inverse, à savoir que la vitesse d'imbibition dans une pierre ayant de petits pores capillaires décroît moins vite que celle dans une pierre des pores capillaires de plus grandes dimensions. En effet, dans les premiers stades de l'imbibition capillaire, la vitesse de migration de l'eau est importante puisque le gradient de pression ΔP / h est grand. Avec l'élévation du liquide, ce gradient diminue parce que d'une part h augmente, mais aussi parce que ΔP diminue au cours de l'ascension. Les forces gravitaires, proportionnelles à h, augmentent et tendent à équilibrer les forces capillaires. Il existe donc une hauteur limite maximale à l'élévation de l'eau dans un capillaire pour laquelle le poids de la colonne d'eau équilibre les forces capillaires. Il y a équilibre quand il n'y a plus de mouvement du ménisque et que donc la différence de pression est nulle. L'équation [Eq.16] amène donc à :

$$h_{max} = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g.r_c} \qquad \text{[Eq.17]}$$

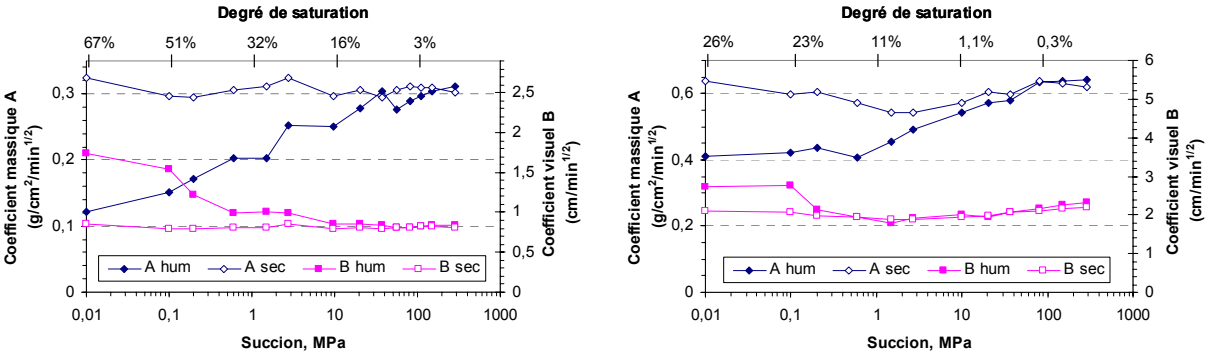
qui est la loi de Jurin donnant la hauteur d'ascension maximale d'un liquide mouillant dans un capillaire vertical (De Gennes, 2005).

En prenant en compte les propriétés physiques de l'eau (tension de surface et angle de contact) et le diamètre seuil de percolation déterminé par porosimétrie au mercure, on peut estimer l'ordre de grandeur de la hauteur maximale d'imbibition qui est de 5,90 mètres pour le tuffeau blanc et de seulement 1,50 mètres pour la pierre de Sébastopol. C'est pourquoi l'eau provenant des remontées

capillaires peut s'élever très haut dans un bâtiment dont les fondations sont humides, voir sur plusieurs mètres de hauteur (Bromblet, 2002 ; Lubelli, 2004).

2.1.1.e. Cinétique d'imbibition selon l'état hydrique initial

Le test d'imbibition est réalisé avec des éprouvettes initialement sèches (passage à l'étuve à 105°C pendant 24h), mais cet état sec n'est pas réaliste quand on considère l'imbibition d'une pierre en milieu naturel. Afin d'observer l'influence de la teneur en eau initiale sur la cinétique d'imbibition, plusieurs éprouvettes des deux pierres ont été équilibrées à des succions différentes suivant les différentes méthodes décrites précédemment. Un essai d'imbibition a été réalisé avec ces éprouvettes contenant différentes teneurs en eau, et les coefficients d'imbibition ainsi mesurés sont comparés à ceux des mêmes éprouvettes testées à l'état sec. Les résultats sont présentés à la figure III.12. La succion minimale utilisée est 10 kPa car passé l'état hydrique correspondant à cette succion, le suivi visuel du front capillaire n'est alors plus possible et les degrés de saturation correspondant seraient trop proches de la valeur de la saturation capillaire.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.12 : coefficients d'imbibition suivant la succion initiale pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

Pour les deux pierres, le coefficient d'imbibition massique des éprouvettes initialement humides est toujours inférieur à celui des éprouvettes initialement sèches, et cette diminution s'accroît avec l'importance de la teneur en eau initiale. Ceci est facilement compréhensible dans le sens où, comme une masse d'eau occupe initialement une partie du volume poreux, la prise de masse est donc nécessairement plus faible. Par contre, il est intéressant d'observer que le coefficient d'imbibition visuel n'est pas constant selon l'état hydrique initial de l'éprouvette. En effet, le coefficient visuel B des éprouvettes initialement humides et équilibrées à une succion donnée n'est pas toujours égal à celui des éprouvettes initialement sèches. Il existe un degré de saturation limite à partir duquel la teneur en eau initiale a un effet relativement important sur la cinétique d'imbibition capillaire.

Dans le cas du tuffeau blanc, la cinétique d'imbibition commence à être accentuée à partir d'une teneur en eau initiale correspondant à une succion de 3 MPa (soit un degré de saturation d'environ 20 % d'après la courbe de rétention d'eau). Cette succion correspond à un diamètre de pore d'environ 0,1

µm. Cette taille de pore correspond à la limite de la microporosité de type I représentée par des pores générés principalement par l'état de surface des sphérules d'opale. Ces pores étant initialement remplis d'eau, la plupart des parois des pores capillaires principaux (représentés par l'agencement des sphérules d'opale) sont ainsi recouverts d'un film d'eau qui aide à la migration des différents ménisques capillaires. A partir de cette limite, l'eau initialement présente facilite la progression de l'eau en augmentant le mouillage des parois des pores capillaires. Pour la pierre de Sébastopol, cet effet est moins marqué et l'aide à la migration capillaire ne commence qu'à partir d'une succion de 0,2 MPa (soit un degré de saturation d'environ 15 % d'après la courbe de rétention d'eau). Cette succion correspond à un diamètre de pore d'environ 2 µm. Cette taille de pore correspond plutôt, dans le cas de la pierre de Sébastopol, aux pores générés par la morphologie de surface des grains de calcite. L'augmentation du coefficient visuel peut s'expliquer en appliquant le même raisonnement à la différence que le remplissage des pores s'effectue de manière très importante lorsque l'on est proche de cette valeur de succion, et que donc l'effet d'aide à la cinétique d'imbibition ne se produit que dans une gamme assez limitée.

2.1.2. La perméabilité à l'eau

La perméabilité définit la capacité d'un matériau poreux à se laisser traverser par un fluide (en l'occurrence l'eau). C'est une propriété de transport essentielle car elle décrit la facilité avec laquelle un fluide circule à travers son réseau poreux. La perméabilité d'une roche dépend principalement de ses propriétés texturales intrinsèques comme la taille des pores, la tortuosité et la connectivité de son réseau poreux (Guégen & Palciauskas, 1992 ; Hammecker, 1993).

2.1.2.a. Principes théoriques

La perméabilité d'un milieu poreux connecté a été défini par Darcy (1846) qui a montré qu'il existe une relation linéaire entre le débit volumique d'eau Q et le gradient de pression appliqué ΔP :

$$Q = k \frac{S}{\eta} \frac{\Delta P}{L} \qquad \text{[Eq.18]}$$

où S est la surface de la section perpendiculaire au flux, L la longueur de l'échantillon traversé, η la viscosité dynamique de l'eau (η = 1 centipoise = 0,001 Pa.s) et k la perméabilité spécifique du réseau poreux. La perméabilité k est homogène à une surface (m^2) et représente une section efficace d'écoulement.

Dans le cas d'un fluide donné (l'eau en l'occurrence), il est parfois plus parlant d'utiliser la conductivité hydraulique K qui est défini par :

$$K = \frac{\rho g}{\eta} k \qquad \text{[Eq. 19]}$$

et qui s'exprime en m/s car elle représente la vitesse de filtration du fluide. Ainsi la perméabilité est une caractéristique propre du matériau, alors que la conductivité hydraulique est caractéristique des conditions d'écoulement dans un matériau donné pour un fluide donné.
Pour l'eau, K (m/s) ≈ 10^{-7} k (m^2).

L'unité du Système International (m^2) étant mal adaptée pour exprimer les perméabilités des roches sédimentaires, l'unité courante est le Darcy (D). Le Darcy correspond à la perméabilité d'un milieu qui laisse s'écouler, pour un fluide de viscosité de 1 centipoise, un débit de 1 cm^3/s, à travers une section de 1 cm^2 sous la gradient de pression de 1 atmosphère (760 mm Hg – 101325 Pa) par centimètre. 1 Darcy équivaut donc à $0{,}97.10^{-12}$ m^2.

Cette loi a été établie pour un écoulement en régime monophasique, où il n'y a aucune interaction physico-chimique entre le fluide et le solide (adsorption du fluide, dissolution du solide). Pour les pierres calcaires, il est supposé que la proportion de calcite ou d'autres minéraux pouvant se dissoudre est négligeable, et ainsi il n'y a pas de modification du réseau poreux durant l'écoulement. De plus, la loi de Darcy décrit un écoulement parfaitement laminaire, c'est-à-dire que les particules fluides progressant dans une même direction ont une vitesse constante suivant des lignes de courant continues. Il faut donc que la vitesse du fluide à travers le réseau poreux ne soit pas trop élevée, et donc suivant la perméabilité du milieu, éviter les gradients de pression trop importants. Dans ses travaux, Bousquié (1979) cite Monicart (1975) qui a formulé, suivant l'ordre de grandeur attendue de la perméabilité, les gradients de pression à appliquer afin de ne pas avoir un écoulement qui aurait un débit trop important (Tab. III.6) dans le cas du gaz et du liquide.

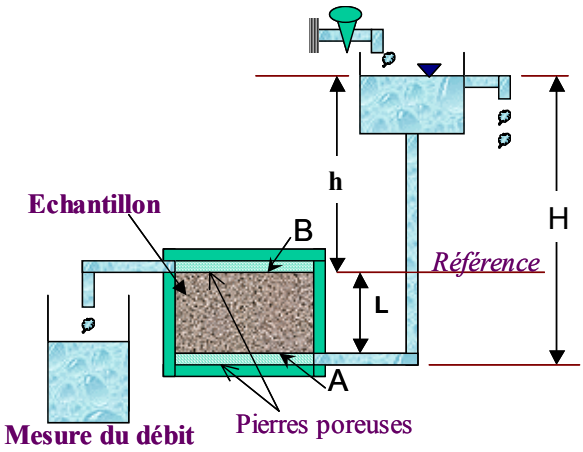
	k (mD)	0,1	1	10	100	1000
liquide	**ΔP/L** (10^5 Pa/cm)	-	50	5	0,5	0,05
gaz	**ΔP/L** (10^5 Pa/cm)	10	3	1	0,5	-

Tableau III.6 : gradient de pression à ne pas dépasser suivant la perméabilité (Monicart, 1975)

De plus, la nature de l'écoulement d'un fluide est déterminée par le nombre de Reynolds *Re*, qui quantifie le rapport entre l'énergie cinétique du fluide en mouvement et son énergie visqueuse. Le passage d'un régime laminaire à un régime turbulent est caractérisé par un nombre de Reynolds de l'ordre de 2000 pour des conduits cylindriques à parois lisses. Dans le cas d'un milieu poreux d'une roche, constitué par des conduits rugueux et tortueux dont la géométrie peut être définie comme une suite d'étranglements et d'évasements, les conditions pour maintenir un régime laminaire doivent être plus sévères. L'écoulement sera considéré comme laminaire si l'énergie cinétique du fluide est négligeable par rapport à son énergie visqueuse, c'est à dire pour une valeur de *Re* très inférieure à 1 (Guégen & Palciauskas, 1992).

2.1.2.b. Dispositif expérimental

Les roches poreuses étudiées (le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol) possédant une perméabilité assez forte, il n'est pas nécessaire d'appliquer un gradient de pression important. C'est pourquoi un dispositif de mesure de la perméabilité à charge constante a été développé (Figure III.13.b) en utilisant un moyen d'imposition de la pression d'eau relativement simple. En effet, la charge hydraulique est imposée par la pression d'une colonne d'eau (figure III.13.a). Le niveau d'eau (et donc la charge imposée) est régulé par un système de trop plein relié à un réservoir d'eau distillée. L'eau arrive à l'échantillon par une première plaque poreuse (point A) et en ressort par une seconde plaque poreuse (point B) pour s'écouler dans un récipient placé sur une balance. La mesure de la masse d'eau traversée suivant le temps nous donne accès au débit *Q* d'eau écoulé. L'échantillon est entouré d'un manchon en caoutchouc et est encastré dans une cellule en PVC. Des bagues de serrage maintiennent les deux parties de la cellule, et assure donc la pression de confinement. De la graisse à vide est appliquée à la jonction des deux parties de la cellule afin d'éviter la moindre fuite d'eau.



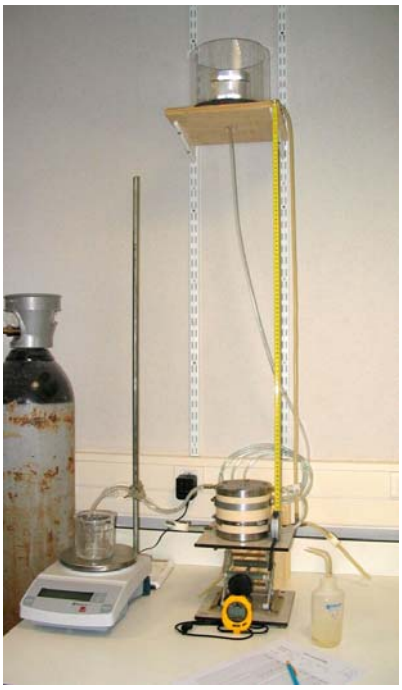


Figure III.13.a (ci-dessus) : schéma explicatif du perméamètre à charge constante.

Figure III.13.b (ci-contre) : photographie du dispositif de mesure de la perméabilité à l'eau élaboré au laboratoire.

Le gradient de pression peut s'exprimer par la charge hydraulique *h* (Figure III.13) liée par la hauteur de la colonne d'eau :

$\Delta P = P_A - P_B = (P_{atm} + \rho g\, z_A) - (P_{atm} + \rho g\, z_B) = \rho g\, h$

Et, en remplaçant ΔP dans la loi de Darcy, on trouve :

$$Q = k\frac{S}{\eta}\frac{\rho g h}{L} = K.S\frac{h}{L} \qquad \text{[Eq.20]}$$

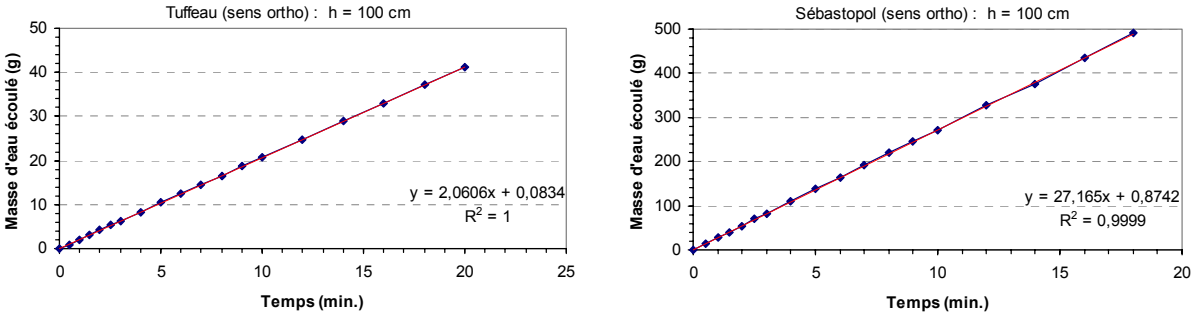
avec K, la conductivité hydraulique (Magnan, *Techniques de l'Ingénieur*).

De par la charge hydraulique imposée h et de la mesure du débit volumique Q, on a donc accès à la conductivité hydraulique par l'équation [Eq.20].

2.1.2.c. Résultats et discussion

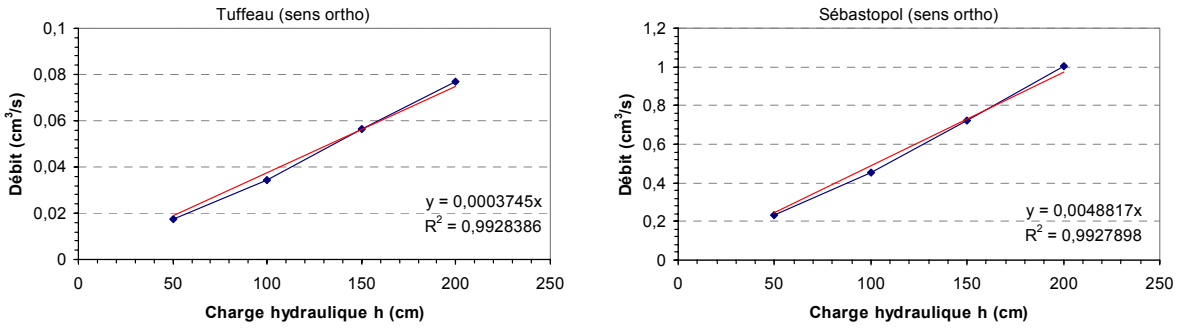
Les mesures de perméabilité ont été réalisées sur des éprouvettes cylindriques (diamètre : 65 mm et longueur : 80 mm) avec de l'eau distillée et dans une ambiance thermostaté à 20°C. Le volume de l'éprouvette ainsi considéré est suffisant pour être représentatif du matériau pour la mesure de la perméabilité matricielle compte tenu de l'étendu de leur domaine poreux. Les éprouvettes de roche ont été découpées selon deux directions perpendiculaires : parallèlement et perpendiculairement au lit de carrière. Après saturation totale sous vide, les éprouvettes testées sont placées verticalement entre les deux plaques poreuses. Pour chaque échantillon, la perméabilité a été évaluée par la moyenne des mesures faites en prenant quatre charges hydrauliques : 50, 100, 150 et 200 centimètres (soit de 0,05 à 0,2 bar environ). La précision de ces mesures est de l'ordre de 10%.

Pour les deux types de pierres, et pour chaque charge hydraulique, l'évolution du volume d'eau écoulé (qui est lié à la masse d'eau écoulée) en fonction du temps reste bien linéaire (Figures III.14). Ceci montre bien que l'écoulement se fait en régime permanent. La mesure du débit se fait alors directement.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.14 : évolution de la masse d'eau écoulée suivant le temps pour une charge hydraulique de 100 cm pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol (sens ⊥ au lit)



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.15 : variation du débit d'eau écoulée avec la charge hydraulique imposée pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol (sens ⊥ au lit)

Conformément à l'équation de Darcy, il y a une relation linéaire évidente entre le débit d'eau écoulée et la charge hydraulique imposée (Figures III.15). La perméabilité est déduite de la pente de la courbe ainsi obtenue par la relation [Eq.20]. Le tableau III.7 montre les résultats de perméabilité à l'eau pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, et pour les deux sens stratigraphiques principaux (sens ⊥ et sens // au lit).

	k_{eau} (mD) sens ⊥	k_{eau} (mD) sens //	Indice d'Anisotropie (IA)
Tuffeau blanc	95 ± 8 ($0{,}92.10^{-6}$ ± $0{,}08.10^{-6}$ m/s)	110 ± 9 ($1{,}07.10^{-6}$ ± $0{,}09.10^{-6}$ m/s)	14 %
Pierre de Sébastopol	1240 ± 106 ($12{,}0.10^{-6}$ ± $1{,}0.10^{-6}$ m/s)	1569 ± 128 ($15{,}2.10^{-6}$ ± $1{,}2.10^{-6}$ m/s)	21 %

Tableau III.7 : résultats des essais de perméabilité

Les échantillons mesurant 8 cm de longueur, et la différence de pression maximale utilisée étant de 20 kPa, le gradient de pression maximum imposé ΔP/L est de $0{,}025.10^5$ Pa/cm. Compte-tenu des valeurs de perméabilité mesurées et selon les critères établis par Monicart (1975), l'écoulement s'est bien effectué en régime laminaire dans les deux pierres, quoique limite dans le cas de la pierre de Sébastopol.

De plus, le nombre de Reynolds étant défini par :

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} \qquad \text{avec :} \quad v = \frac{k}{\eta}\frac{\Delta P}{L} \qquad \text{[Eq. 21]}$$

avec ρ sa masse volumique de l'eau (ρ = 1000 kg/m^3), v la vitesse du fluide et *D* la dimension caractéristique du phénomène qu'on peut assimiler à la dimension moyenne des pores qui servent de canaux d'écoulement (Guégen & Palciauskas, 1992).

La condition Re << 1 est valable si $\frac{\rho k D}{\eta^2}\frac{\Delta P}{L} << 1$, et donc en prenant comme dimension caractéristique les diamètres seuil (D_s = 5 µm pour le tuffeau et D_s = 20 µm pour la pierre de Sébastopol) et en considérant le gradient de pression maximal utilisé, les nombres de Reynolds caractéristiques de l'écoulement sont bien inférieurs à 1 (Re = $1{,}37.10^{-4}$ pour le tuffeau et Re = $7{,}75.10^{-3}$ pour la pierre de Sébastopol). Les conditions réalisées pour la mesure de la perméabilité sont conformes donc à la validité de l'équation de Darcy.

Ces valeurs de perméabilité sont particulièrement importantes et témoignent de la grande aptitude de ces roches à laisser circuler les fluides. La figure III.16 et le tableau III.8 présentent les ordres de grandeur des perméabilités pour certains types de roches. Les perméabilités supérieures à 1 Darcy ne sont rencontrées qu'avec des graviers ou des sables. Les granites et les roches métamorphiques comme le marbre par exemple ont des perméabilités très faibles (k < 1 µD), l'eau s'écoulant principalement par un réseau de micro-fissures dans la roche. Les roches sédimentaires couvrent un large spectre de

perméabilité depuis des valeurs très faibles (argiles, k < 1 µD) à des valeurs élevées (grès, k > 1 mD). Les calcaires présentent toutefois une très grande variabilité (9 ordres de grandeur).

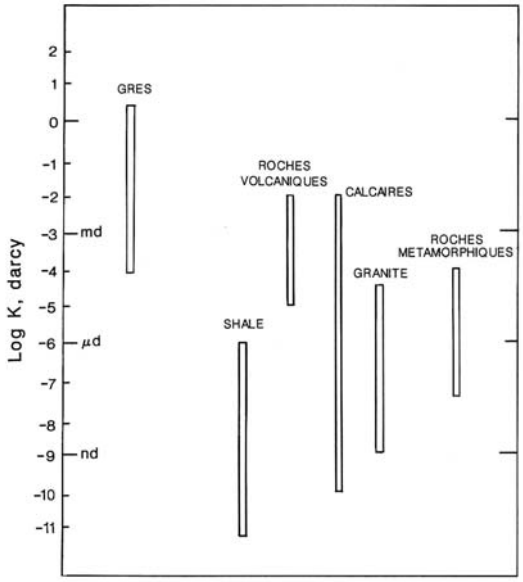


Figure III.16 : Perméabilités mesurées en laboratoire (Pression hydrostatique < 10 MPa, T = 25°C) d'après Guégen & Palciauskas (1992) citant Brace (1980)

Appellation	Etage géologique (provenance)	Porosité totale (%)	Seuil de pore (µm)	Perméabilité (mD)
Lerouville [1]	Rauracien (Meuse)	11	40 et 0,5	170 - 190
Chassignelle [1]	Bathonien (Yonne)	12	0,25	0,18
Grès Vosgiens [3]	Buntsandstein Moy. (Bas-Rhin)	18	6 et 0,05	0,3 - 2
Grès à Meules [3]	Buntsandstein Sup. (Haut-Rhin)	23	5	90 - 120
Sireuil [1]	Cénomanien (Charentes)	35	11 et 0,3	550 - 750
Mériel [2]	Lutétien Moy. (Val d'Oise)	36	16 et 0,15	75 - 310
Savonnière [1]	Portlandien Inf. (Meuse)	37	7 et 0,1	60 - 100
Vassens [1]	Lutétien Inf. (Aisne)	40	14 et 0,13	970 - 1710
Méry [1]	Lutétien Sup. (Val d'Oise)	41	7 et 0,1	120

Tableau III.8 : Perméabilités à l'eau de quelques roches sédimentaires ([1] : Bousquié, 1979 ; [2] : Jouniaux, 1996 ; [3] : Thomachot, 2002)

Un certain nombre d'auteurs ont proposé des relations entre porosité et propriétés de transport afin de déterminer la perméabilité à partir de certaines caractéristiques du milieu poreux des pierres (Katz & Thomson, 1986 ; Berryman & Blair, 1987) ou bien en modélisant directement le milieu poreux de la roche (Bekri, 2000 ; Park, 2002). Mais une expression très simple de la perméabilité en fonction de la

porosité est donnée par la combinaison des lois de Darcy et de Poiseuille. C'est le modèle du faisceau de n tubes capillaires cylindriques, déjà utilisé pour l'exploitation des courbes porosimétriques.
La loi de Poiseuille donne le débit d'un fluide à travers un tube capillaire de rayon r et de longueur L :

$q = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\Delta P}{L}$ avec ΔP, la différence de pression entre les deux extrémités du tube.

Et pour une éprouvette contenant n capillaires parallèles par unité de surface, le débit sera égal à :

$Q = nq = n\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\Delta P}{L} = \frac{kS}{\eta}\frac{\Delta P}{L}$ par comparaison avec la loi de Darcy,

et comme : $S = \frac{n\pi r^2}{N_t}$ avec N_t, la porosité totale de l'éprouvette, il vient directement que :

$$k = \frac{N_t r^2}{8} \qquad \text{[Eq. 22]}$$

Mais il est évident que les particules de fluides ne se déplacent pas en ligne droite, mais qu'elles suivent un chemin effectif L_e réellement suivi par le fluide plus long que le chemin apparent L sur lequel est appliqué la différence de charge. Ainsi, on introduit la notion de tortuosité τ du milieu (Guéguen & Palciauskas, 1992 ; Remy, 1993) qui est défini par :

$\tau = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2$ et ainsi l'équation [Eq.22] devient alors : $k = \frac{N_t r^2}{8}\frac{1}{\tau}$

La tortuosité peut être estimée par exemple à l'aide de mesure de résistivité électrique en comparant la résistance d'une éprouvette saturée d'une solution électrolytique et la résistance du même volume rempli par la solution. Bousquié (1979) a mesuré par cette méthode les tortuosités de différents types de pierres calcaires dont les valeurs peuvent aller de 2 à 20. Malheureusement, aucune mesure de tortuosité n'a pu être réalisée ici. Néanmoins, l'équation [Eq.22] est intéressante car elle met en évidence la notion de diamètre hydraulique équivalent D_h qui est une dimension caractéristique du milieu poreux et qui contrôle les propriétés hydrauliques de la roche (Remy, 1993). Celui-ci peut ainsi être obtenu par :

$$D_h = 2\sqrt{\frac{8k}{N_t}} \qquad \text{[Eq. 23]}$$

En utilisant les valeurs moyennes des perméabilités mesurées et les porosités totales des pierres étudiées, les diamètres hydrauliques équivalents D_h du Tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol sont présentés dans le tableau III.9. Les diamètres hydrauliques équivalents déduits des essais de perméabilité ont un certain sens physique car ils sont du même ordre de grandeur que les diamètres seuil établis par porosimétrie au mercure et on retrouve le facteur 4 qui différencie les deux pierres.

	D_h (µm)	D_s (µm)
Tuffeau blanc (N_t = 48%)	2,57	5
Pierre de Sébastopol (N_t = 42%)	10,20	20
rapport D(Séb) / D(Tuf)	3,96	4

Tableau III.9 : Diamètres hydrauliques équivalents

Ce sont les sections individuelles de pores et leur connectivité qui déterminent la valeur de perméabilité au niveau macroscopique (Laurent, 2001). Mais dans la plupart des pierres sédimentaires, il existe un seuil de percolation qui détermine un diamètre de pore minimal pour lequel la majeure partie de l'espace poral devient accessible. Et lors des mesures de perméabilité, l'effet des grands pores est minime. Chaque évasement représente un lieu de passage facile pour le déplacement du fluide contrairement aux étranglements où l'écoulement est freiné, ces derniers conditionnant la perméabilité globale du milieu. Mertz (1991) a montré, en mesurant les perméabilités pour des systèmes de tubes capillaires de différents diamètres, que la perméabilité d'un réseau est déterminée par le plus petit rétrécissement. De plus, par l'étude du grès à Meules et du grès Vosgien qui possèdent des seuils de pore bien définis, Mertz a montré que la perméabilité augmentait avec l'accroissement du seuil de pore mais sans relation linéaire entre les deux paramètres, ceci à cause du mode de détermination graphique du seuil de pore et de la singularité du seuil de pore donnant accès à un pourcentage variable de la porosité.

L'idée courante est de considérer que plus une pierre est poreuse, plus elle est perméable. Ceci est généralement vrai mais il est nécessaire de prendre en compte la géométrie du réseau poreux comme la tortuosité et les diamètres d'accès au pore. Comme l'illustrent les courbes d'écoulement (Figure III.14), il existe une nette différence entre le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol alors que ce sont toutes deux des pierres à forte porosité. En effet, la perméabilité du tuffeau est de l'ordre de 100 mD alors que celle de la pierre de Sébastopol de 1400 mD. Cette différence confirme le fait que la perméabilité est davantage corrélée au diamètre seuil d'accès de pore et à la proportion de macroporosité qu'à la simple valeur de porosité totale (Remy, 1933 ; Dessandier, 1995). Si on regarde les calcaires de Lerouville et de Chassignelle qui possèdent des porosités totales assez faibles mais similaires, alors que leurs seuils de pore sont très contrastés, la perméabilité va dans le sens d'une macroporosité importante. Ceci s'observe aussi pour les calcaires de Vassens et de Méry. Par ailleurs, la différence de perméabilité entre les calcaires de Sireuil et de Mériel montre qu'il faut prendre en compte d'autres paramètres que le simple seuil de pore comme la tortuosité ou bien la nature et la forme des minéraux constitutifs de la pierre. Par exemple, les Grès Vosgien et à Meules, qui possèdent des porosités totales et des seuils de pore similaires, ont des perméabilités très différentes. Ceci étant dû à la différence de taille des particules argileuses qui sont plus ou moins facilement mobilisables pour obstruer certains pores et ainsi diminuer la connectivité du réseau poreux (Thomachot, 2002).

De plus, les mesures de perméabilités sont à relier avec les mesures de cinétiques d'imbibition car ces propriétés découlent directement de la géométrie capillaire du réseau poreux. Pour la perméabilité à l'eau, les différences entre les deux pierres sont retrouvées comme en imbibition, de même que les valeurs de l'anisotropie capillaire (IA_{perm} =14 % et IA_{imb} = 15 % pour le tuffeau ; IA_{perm} = 21 % et IA_{imb} = 19 % pour la pierre de Sébastopol). La circulation d'eau étant plus rapide dans le sens de stratification que perpendiculairement au lit de la pierre.

2.2. Le transfert par phase gazeuse

2.2.1. La perméabilité à la vapeur

Par rapport à une simple mesure de perméabilité relative au gaz (un gaz neutre comme l'azote est généralement utilisé) ou une mesure de perméabilité à l'eau en milieu saturé, la détermination de la perméabilité à la vapeur est importante car elle définit la capacité d'un matériau poreux à se laisser traverser par l'eau en milieu non-saturé. Et par ailleurs, l'état de saturation total n'est pas représentatif des différents états hydriques dans lesquels la pierre peut se trouver à l'état naturel. Malheureusement, la mesure de la perméabilité en milieu non-saturé n'est pas simple expérimentalement et il est difficile d'explorer toute la gamme des taux de saturation. Dans ce paragraphe sont présentées les mesures de la perméabilité pour les pierres dont l'état hydrique correspond aux humidités relatives courantes.

2.2.1.a. Principes théoriques

Le principe de la perméabilité à la vapeur est d'appliquer un gradient de pression partielle de vapeur d'eau, et donc un gradient de succion à un échantillon de pierre non-saturé dont l'état hydrique est supposé constant durant le transfert de l'eau en régime permanent. En toute rigueur, la loi de Darcy a été établie pour un milieu totalement saturé en eau. Et pour une pierre en milieu naturel, ce n'est évidemment pas le cas. Mais l'équation de Darcy est généralisable aux milieux non-saturées (Fredlund, 1996). L'expression [Eq.20] reste donc valable mais il faut alors considérer que la conductivité hydraulique effective $K(\theta)$ est une fonction de la teneur en eau volumique θ qui est liée à la succion ψ du milieu. Ainsi, le principe est de mesurer le débit hydraulique de vapeur Q quand le régime permanent est atteint. Ensuite, connaissant les dimensions de l'échantillon (section S et épaisseur L) et la différence de succion imposée exprimée sous la forme d'une charge hydraulique h, ce débit est introduit dans l'équation de Darcy afin de calculer la conductivité hydraulique :

$$K(\theta) = \frac{Q}{S(h/L)} \qquad \text{[Eq.24]}$$

La loi de Darcy relie la charge hydraulique à un débit d'eau dont on peut déduire une vitesse de Darcy, ou bien un flux hydraulique J (débit par unité de surface) :

$$\vec{J} = -\rho K(\theta).\vec{\nabla}h \qquad \text{[Eq.25]}$$

De plus, étant donné que la succion ψ est liée à la teneur en eau θ par la courbe de rétention d'eau, on peut donc relier la charge hydraulique h représentant la hauteur de colonne d'eau équivalente à la valeur de la succion, et donc la différence de succion, à un gradient de teneur en eau par :

$$\vec{\nabla}h = \frac{\partial h}{\partial \theta}\vec{\nabla}\theta \qquad \text{[Eq.26]}$$

En reportant ceci dans la relation [Eq.25], on obtient :

$$\vec{J} = -\rho K(\theta).\frac{\partial h}{\partial \theta}\vec{\nabla}\theta = -\rho D(\theta).\vec{\nabla}\theta \qquad \text{[Eq.27]}$$

On retrouve alors la première loi de Fick où le flux hydraulique est généré par un gradient de teneur en eau. La diffusivité hydrique D(θ), qui s'exprime en m^2/g, est une fonction de la teneur en eau volumique en milieu non-saturé comme la conductivité hydraulique effective (Rose, 1963b ; Crausse, 1996 ; Laurent, 2001). En première approche numérique, on peut alors obtenir la diffusivité hydrique à partir de la conductivité hydraulique en multipliant simplement cette dernière par l'inverse de la dérivée de la courbe de rétention d'eau à la teneur en eau volumique θ :

$$D(\theta) = K(\theta)\frac{\partial h}{\partial \theta} \qquad \text{[Eq.28]}$$

Ainsi, le mouvement d'eau sous forme vapeur en milieu poreux non-saturé est en partie gouverné par les phénomènes de transport diffusif. L'équation générale de la diffusion mise sous une forme unidimensionnelle est :

$$\frac{d\theta}{dt} = D(\theta)\frac{d^2\theta}{dx^2} \qquad \text{[Eq.29]}$$

où x est la distance parcourue par le front de vapeur; t le temps pris pour le déplacement; θ la teneur en eau imposée par la succion et D(θ) la diffusivité de la vapeur d'eau, fonction de l'état hydrique du réseau poreux de la pierre.

2.2.1.b. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental développé ici (figure III.17) a été inspiré de la méthode de la coupelle utilisée pour mesurer la perméabilité à la vapeur sur les pierres et les mortiers (Rose, 1963b ; norme NF EN 1015-19) qui a été reprise par de nombreux auteurs (Raouf, 1994 ; Rousset-Tournier, 2001 ; Al-Mukhtar, 2002).

Les mesures de perméabilité de la vapeur d'eau en milieu non-saturé à travers les pierres sont effectuées grâce à un dispositif contenant deux compartiments où deux humidités relatives différentes sont fixées par des solutions salines saturées. Ce gradient de concentration en vapeur d'eau impose alors une différence de succion entre les deux compartiments. L'échantillon, qui est pré-équilibré à l'humidité relative la plus élevée, constitue la paroi de séparation entre les deux compartiments à

travers laquelle s'effectue le transfert d'eau. Les solutions salines saturées fixent une humidité relative constante, et donc le gradient de succion imposé est également constant. L'eau qui a été transportée par diffusion à travers l'échantillon de la zone la plus concentrée en vapeur d'eau à la zone la moins concentrée se condense dans la solution saline saturée du compartiment où se trouve la plus faible humidité relative. On peut donc suivre par pesée la perte d'eau de la solution saline saturée du compartiment à forte humidité, la prise d'eau de la solution saline saturée du compartiment à faible humidité, et ainsi obtenir le débit moyen de transfert de vapeur d'eau tout en vérifiant que l'échantillon garde une teneur en eau constante durant l'expérience.

Les mesures ont été faites en utilisant huit cellules de diffusion avec différentes solutions salines saturées permettant de fixer les humidités relatives suivantes : 5%, 12%, 22%, 33%, 44%, 55%, 66%, 76%, 86%, 98%. Pour chaque cellule, le gradient d'humidité relative imposé pour chaque échantillon est assez faible et à peu près constant (environ 10 % de Hr). Ceci permet donc de mesurer la conductivité hydraulique et la diffusivité des pierres selon leur teneur en eau d'équilibre pour les humidités relatives courantes. On a donc accès aux variations de la perméabilité à la vapeur d'eau pour les pierres en régime non-saturé en fonction de l'humidité relative du milieu extérieur, et donc de leur état hydrique.

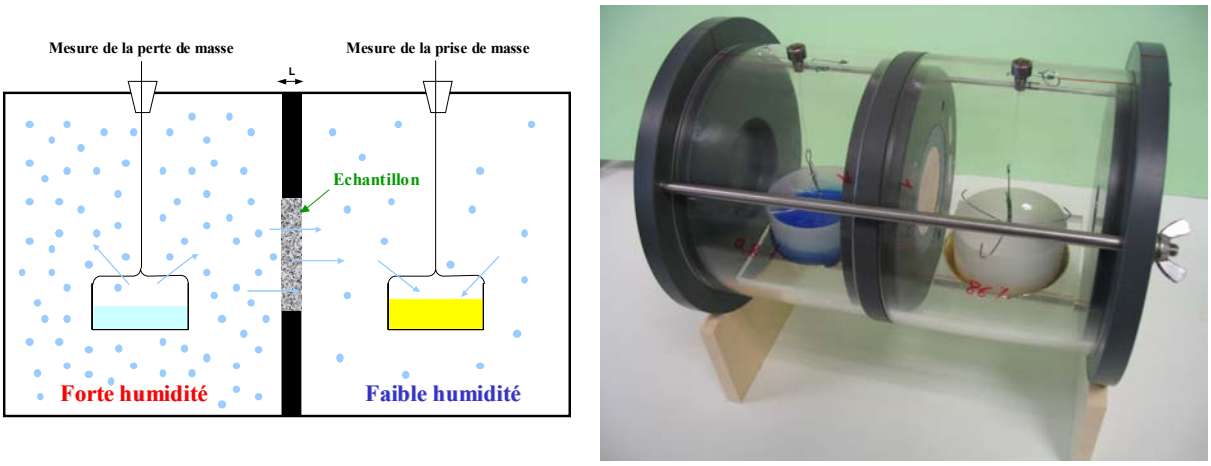
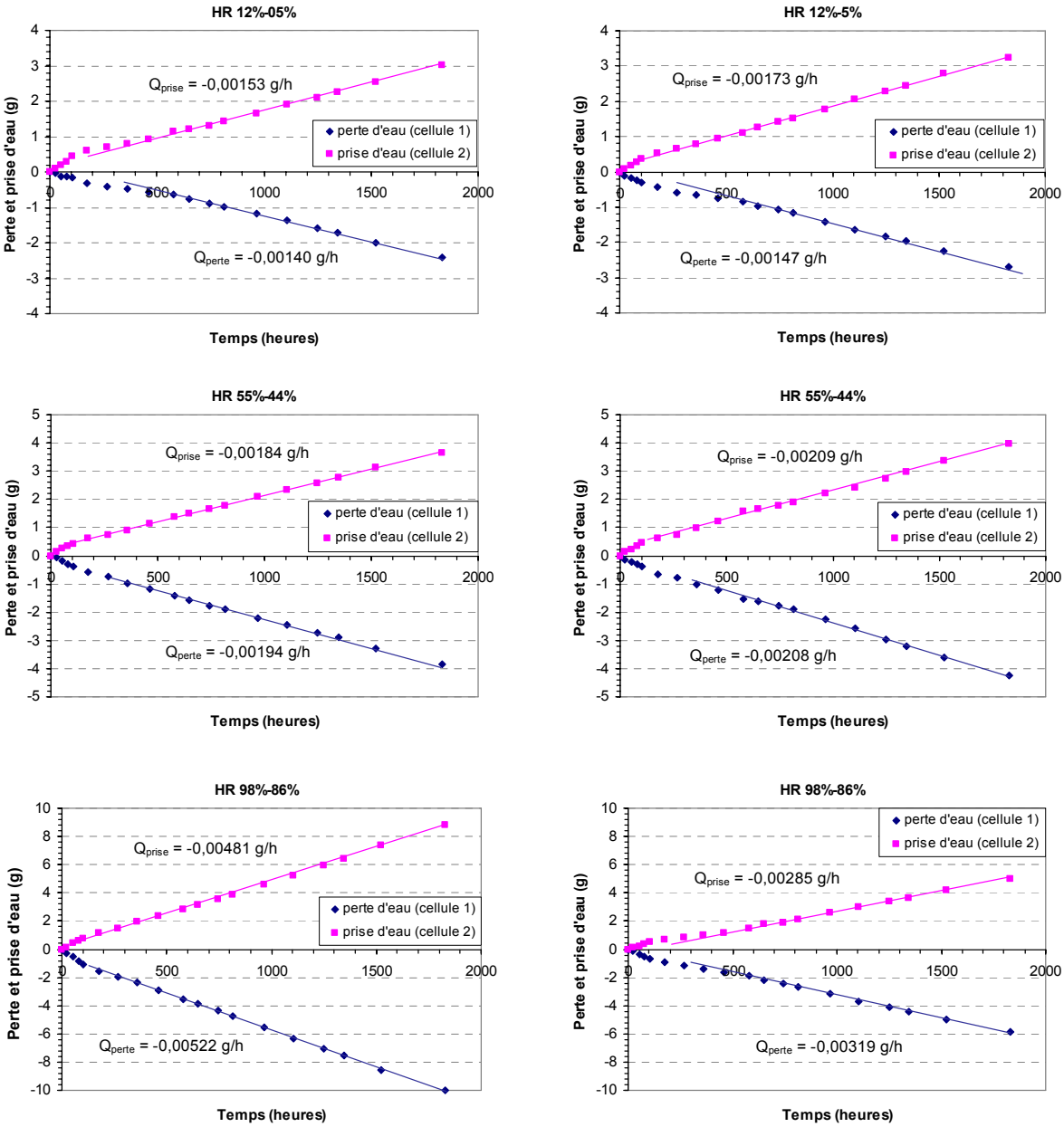


Figure III.17 : schéma explicatif et photographie du dispositif de mesure de la perméabilité à la vapeur

2.2.1.c. Résultats et discussion

Les mesures de perméabilité ont été réalisées sur des éprouvettes cylindriques (diamètre : 50 mm et épaisseur : 10 mm) dans une ambiance thermostatée à 20°C. Le volume de l'éprouvette ainsi considéré est suffisant pour être représentatif du matériau pour la mesure de la perméabilité à la vapeur compte tenu de l'étendu de leur domaine poreux. La figure III.18 présente, pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, la prise d'eau et la perte d'eau des solutions salines saturées suivant le temps pour quelques gradients d'humidités relatives, et le tableau III.10 résume les différents flux de diffusion

pour les huit gradients d'humidité relative utilisés. Les essais ont été réalisés suivant les deux sens stratigraphiques principaux mais aucune influence du sens du lit de carrière n'a pu être mis en évidence en raison de la faible épaisseur des échantillons (Beck, 2003). Ainsi, les résultats présentés ici ne concernent que la perméabilité suivant le sens perpendiculaire au lit de la pierre.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.18 : quantité d'eau diffusée suivant quelques gradients d'humidité relative (HR.12%-05% ; HR.55%-44% ; HR.98%-86%) pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

Dans les expériences de perméabilité à la vapeur, il faut attendre environ 500 heures afin d'observer un transfert en régime permanent et donc un flux constant. On remarque d'après la figure III.18 que,

pour certaines cellules de diffusion, le débit de perte de masse ne correspond pas au débit de prise de masse. Ceci correspondrait à de légères fuites de vapeur d'eau dues à une mauvaise étanchéité. En effet, la masse des différents échantillons à la fin de l'expérience de diffusion, dont la durée est de pratiquement trois mois, correspond pratiquement à la masse pré-équilibrée à la plus forte humidité relative, et cela confirme le fait que la teneur en eau de l'échantillon n'a quasiment pas varié durant l'essai. Ainsi, les flux de diffusion mesurés pour chaque gradient d'humidité relative sont estimés à partir de la moyenne entre la perte et la prise d'eau des solutions salines saturées. Les résultats sont présentés au tableau III.10.

ΔHR	12%-05%	22%-12%	33%-22%	55%-44%	66%-55%	76%-66%	86%-76%	98%-86%
$J_{\Delta HR}$ tuffeau (g/cm^2/h)	$0{,}75.10^{-4}$	$1{,}29.10^{-4}$	$1{,}15.10^{-4}$	$0{,}96.10^{-4}$	$1{,}48.10^{-4}$	$1{,}47.10^{-4}$	$1{,}56.10^{-4}$	$2{,}56.10^{-4}$
$J_{\Delta HR}$ sébastopol (g/cm^2/h)	$0{,}81.10^{-4}$	$1{,}39.10^{-4}$	$1{,}16.10^{-4}$	$1{,}06.10^{-4}$	$1{,}29.10^{-4}$	$1{,}11.10^{-4}$	$1{,}02.10^{-4}$	$1{,}54.10^{-4}$

Tableau III.10: flux de diffusion selon les gradients d'humidité relative imposés pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

On constate, d'après la figure III.18 et le tableau III.10, qu'il n'y a pas de grande différence entre les deux pierres au niveau des flux de diffusion tant que l'humidité relative (à laquelle la teneur en eau de l'échantillon est équilibrée) reste faible. Mais pour les fortes humidités relatives, et donc quand la teneur en eau résiduelle augmente, on observe une nette différence du flux de diffusion. La conductivité hydraulique K(θ), qui est liée au flux de diffusion mesuré par l'équation [Eq.24], suit donc les mêmes variations (figure III.19). La conductivité hydraulique des pierres non-saturées est une fonction de la teneur en eau résiduelle, mais cette teneur en eau correspond à une succion donnée et donc à une humidité relative d'équilibre. Ainsi, la figure III.19 est représentée suivant l'humidité relative du milieu environnant, qui correspond pratiquement à l'humidité relative la plus élevée dans la cellule.

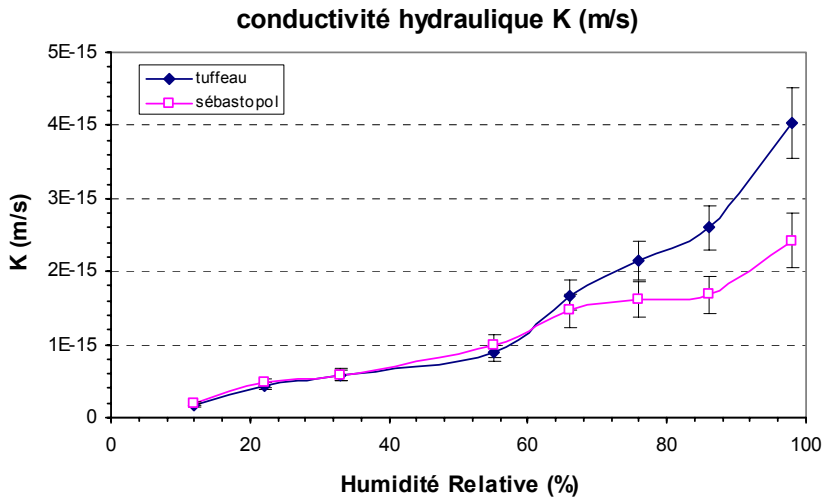


Figure III.19 : conductivité hydraulique selon l'humidité relative pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

Pour les deux pierres, la conductivité hydraulique effective augmente légèrement quand l'humidité relative du milieu, et donc la teneur en eau résiduelle, augmente. Mais elle augmente beaucoup plus fortement dans le cas du tuffeau blanc quand on s'approche des fortes humidités (HR > 90 %). Et la conductivité hydraulique doit augmenter sur plusieurs ordres de grandeurs jusqu'à la valeur de la conductivité hydraulique à saturation totale qui est de 10^{-6} m/s. En effet, la conductivité hydraulique en milieu non-saturé varie énormément avec le degré de saturation (Rose, 1963b ; Laurent, 2001), et les mesures présentées ici ne concerne que la partie de la courbe de rétention d'eau dont la succion est contrôlée par les solutions salines saturées. En conséquence, le taux de saturation de ces mesures de perméabilité à la vapeur en non-saturé ne dépasse pas 25 % dans le cas du tuffeau blanc et 5 % dans le cas de la pierre de Sébastopol. C'est pourquoi les valeurs de conductivité hydraulique sont si faibles.

Même si les deux compartiments imposant le gradient d'humidité ne contiennent que de la vapeur, le transfert d'eau à travers l'échantillon est la conséquence d'un mécanisme complexe incluant l'évaporation, la condensation, la diffusion et la convection (Rose, 1963b ; Haghighat, 1998). En effet, d'après le modèle de Rose (1963a) présentant les différentes étapes de la saturation d'un système poreux et les différents mécanismes de transfert hydrique associé (cf. figure III.4), on remarque que le transfert d'eau en milieu non-saturé se produit principalement par une combinaison d'écoulements d'eau liquide et de vapeur. Quand l'humidité relative est faible, le transfert de l'eau se fait principalement par diffusion de la vapeur suivant le schéma détaillé au paragraphe 1.2 du chapitre III. Mais quand la structure poreuse permet une condensation capillaire importante et que donc la teneur en eau présente dans la pierre devient conséquente, on a une coexistence des phases liquide et vapeur dans les mécanismes du transfert d'eau avec un couplage condensation/évaporation. Ce couplage permet un transfert d'eau sous forme vapeur assisté par le liquide qui aide donc la migration de l'eau dans la pierre. Cet effet s'observe particulièrement bien dans le cas du tuffeau blanc où il y a une nette augmentation de la conductivité hydraulique quand l'humidité relative ambiante dépasse 70 %. Cette valeur d'humidité correspond à un degré de saturation de 8 % pour le tuffeau, alors qu'il n'est que de 0,5 % pour la pierre de Sébastopol. A partir de cette humidité, les pores d'un diamètre de 0,01 µm commencent à se remplir d'eau (cf. figure III.5), et cette valeur correspond à la limite du domaine capillaire (microporosité de type I). Il y a donc dans le tuffeau une participation du transfert liquide par capillarité ou par couplage condensation/évaporation (cf. figure III.4) qui aide le transfert sous forme vapeur afin d'accélérer la migration de l'eau. Au contraire, la pierre de Sébastopol ne possède pas de pores capillaires d'une taille suffisamment petite pour que l'eau liquide puisse être présente dans la pierre pour les humidités étudiées. Par conséquent, seul le transfert d'eau sous forme vapeur, et donc un transfert essentiellement diffusif, est présent sans l'assistance de la phase liquide. Ainsi, la perméabilité à la vapeur est moins grande dans la pierre de Sébastopol pour le domaine d'humidité étudié.

La diffusivité hydrique D(θ) est déduite de la conductivité hydraulique effective par l'équation [Eq.28]. La diffusivité quantifie le transport diffusif à travers le milieu poreux de la pierre. Les résultats sont présentés à la figure III.20. L'équation [Eq.28] est très sensible à la courbe de rétention d'eau par le facteur ∂h/∂θ, et spécialement pour les faibles teneurs en eau. Ainsi, la précision sur ce coefficient de diffusion est assez faible quand la teneur en eau est très peu élevée comme dans le cas de la pierre de Sébastopol. Néanmoins, on peut remarquer que la diffusivité qui était à peu près stable pour les faibles humidités chute brutalement quand l'humidité du milieu dépasse 80 % environ. Ce comportement est aussi à relier avec les étapes de saturation en eau du réseau poreux car progressivement, la porosité accessible à la vapeur seule se réduit. Les phénomènes de condensation capillaire comblent les pores les plus fins et donc gênent le passage direct de la vapeur. Ceci réduit donc la porosité disponible et ainsi la diffusion de vapeur est en affectée. Cependant, dans le domaine d'humidité étudié, la pierre de Sébastopol possède une diffusivité toujours plus grande que le tuffeau blanc. Le faible taux de saturation correspondant à ce domaine d'humidité explique le fait que la diffusion de vapeur soit le mode de transfert principal.

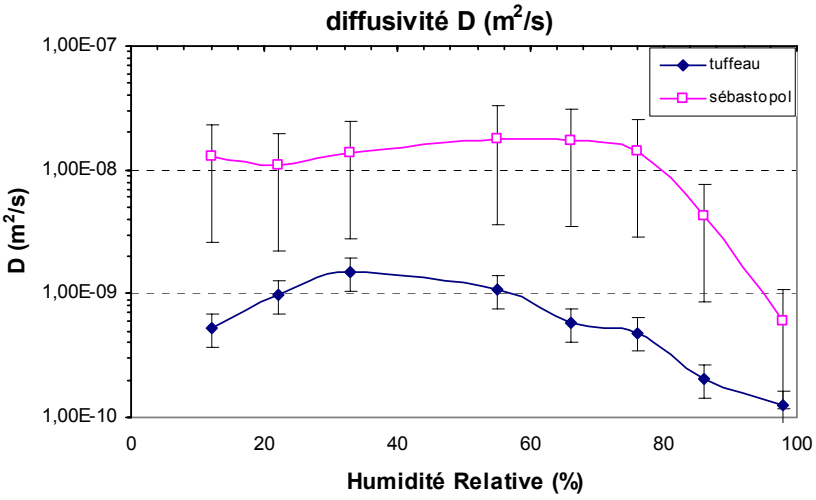


Figure III.20 : diffusivité selon l'humidité relative pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

2.2.2. L'évaporation

Le séchage d'une pierre permet à celle-ci d'évacuer par évaporation le surplus d'eau afin de s'équilibrer avec le milieu extérieur (atmosphère non saturée). L'évaporation est liée au processus de diffusion qui assure le transfert de l'eau sous forme vapeur. Elle est fonction de paramètres externes comme la température, l'humidité relative et l'agitation de l'air. De plus, dans une pierre, elle est également fonction de ses propriétés internes (porosité, distribution porale, connectivité, tortuosité) qui déterminent le déplacement de l'eau sous forme liquide et/ou vapeur dans son réseau poreux.

Les mesures expérimentales du séchage des pierres ont été réalisées sur des échantillons cylindriques (diamètre : 40 mm et longueur : 40 mm) initialement saturés en eau sous pression atmosphérique (saturation massique de l'imbibition) dont toutes les faces sont imperméabilisées par un film plastique sauf une. Ces échantillons sont placés dans des enceintes où règnent différentes humidités relatives (Hr : 12 % à 98 %) contrôlées par une solution saline saturée. La mesure de la masse de l'échantillon en fonction du temps est réalisée par pesée grâce à un dispositif permettant de limiter l'effet de l'agitation de l'air (figure III.21).

Figure III.21 : schéma explicatif et photographie du dispositif de mesure des cinétiques d'évaporation

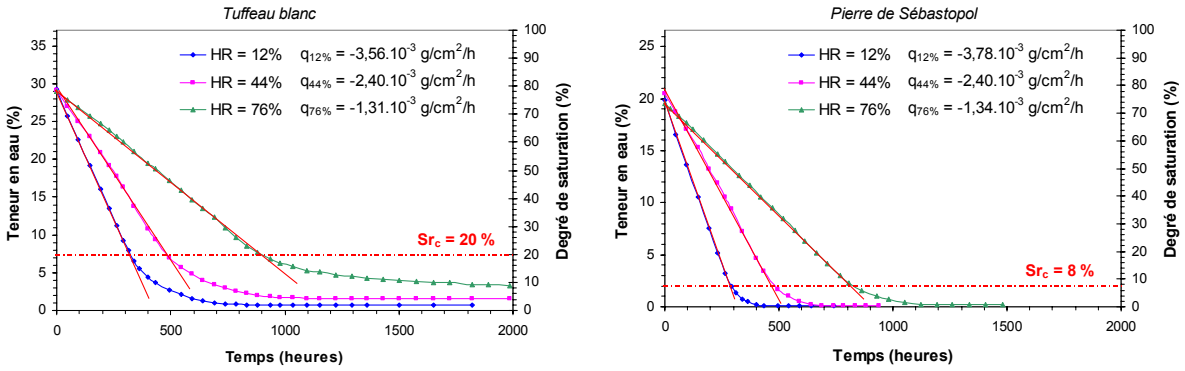
Les résultats expérimentaux sont illustrés à la figure III.22 et au tableau III.11. Lors du séchage d'un matériau poreux, et si l'échantillon n'est pas réalimenté en eau, on constate que la cinétique d'évaporation se subdivise en général en trois phases correspondant à des mécanismes d'évaporation successifs différents (Rose, 1968 ; Hammecker, 1993 ; Rousset-Tournier, 2001) :

La première phase correspond à la partie linéaire de la courbe traçant la perte de masse par unité de surface suivant le temps. Il s'agit d'une phase de désaturation à flux constant q_{HR}, le flux étant défini comme la valeur de la pente de ce segment de droite. Elle est caractéristique d'une cinétique d'évaporation avec transfert capillaire de l'eau liquide. En effet, la surface évaporante reste mouillée car l'évaporation se poursuit à la surface par une alimentation en eau contenue dans le réseau poreux. La demande évaporative externe est alors totalement comblée par les apports capillaires, ce qui permet de maintenir la surface mouillée. Il y a donc continuité hydraulique entre la surface évaporante et l'intérieur de la pierre. Cette première phase de désaturation à flux constant est principalement gouvernée par les conditions externes (humidité relative, température, …). Cette première phase se poursuit tant que les apports capillaires sont suffisants pour alimenter la surface évaporante.

A partir d'un degré de saturation particulier, appelé degré de saturation critique Sr_c, la perte d'eau par évaporation ne suit plus une évolution linéaire avec le temps. On observe une diminution progressive de la vitesse d'évaporation, témoignant d'un changement de régime dans les mécanismes de séchage. La deuxième phase correspond à une transition entre les différents régimes de séchage. A

partir du point correspondant au degré de saturation critique, la continuité hydraulique dans le réseau poreux est rompue et le transfert par capillarité n'est plus assuré pour alimenter correctement la surface évaporante qui s'assèche progressivement. Dès lors, la diffusion de vapeur d'eau à travers le réseau poreux partiellement désaturé participe aux mécanismes de séchage. La perte de masse devient d'autant plus lente que le phénomène de diffusion de la vapeur devient majoritaire devant les transferts capillaires.

La dernière phase est caractérisée par une perte de masse constante mais faible. La surface évaporante est totalement sèche, et l'évaporation a lieu au cœur du solide où elle se fait essentiellement par diffusion de la vapeur d'eau. L'eau liquide encore présente dans le réseau poreux ne se déplace plus par capillarité. Le réseau poreux constitue un milieu confiné avec un gradient d'humidité faible. De plus, la tortuosité augmente le cheminement et limite les échanges. Cette dernière phase est donc principalement contrôlée par la structure porale de la pierre. L'humidité de l'air contenu dans le volume poreux tend à s'équilibrer progressivement avec celle du milieu extérieur. La perte de masse s'arrête lorsque cet équilibre est atteint.



(a) : tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure III.22 : courbes d'évaporation à différentes humidités relatives pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

On définit le flux d'évaporation par transfert capillaire q_{HR} comme $q_{HR} = \frac{d(\delta m / S)}{dt}$ exprimé en g/cm²/h et calculé pour la partie linéaire de la courbe d'évaporation (phase 1). Les résultats sont résumés au tableau III.11 pour les différentes humidités testées dans le cas du tuffeau blanc et dans le cas de la pierre de Sébastopol.

HR	12 %	33 %	44 %	66 %	76 %	86 %	98 %
q_{HR} tuffeau (g/cm²/h)	$-3{,}56.10^{-3}$	$-2{,}91.10^{-3}$	$-2{,}40.10^{-3}$	$-1{,}62.10^{-3}$	$-1{,}31.10^{-3}$	$-1{,}02.10^{-3}$	$-0{,}45.10^{-3}$
q_{HR} sébastopol (g/cm²/h)	$-3{,}78.10^{-3}$	$-2{,}94.10^{-3}$	$-2{,}40.10^{-3}$	$-1{,}74.10^{-3}$	$-1{,}34.10^{-3}$	$-1{,}07.10^{-3}$	$-0{,}44.10^{-3}$

Tableau III.11: flux d'évaporation selon l'humidité relative imposée pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

On n'observe pas de réelles différences dans les flux d'évaporation par transfert capillaire entre les deux pierres. Ceci signifie que les surfaces évaporantes efficaces, qui sont inférieures aux surfaces évaporantes macroscopiques compte-tenu des pores et des micro-reliefs de surface, sont quasiment identiques pour les deux pierres. En effet, la porosité totale des deux pierres étant similaire, la surface évaporante efficace constituée de la somme de l'aire générée par la section de tous les pores capillaires doit être aussi similaire. De plus, ce flux est principalement gouverné par les paramètres extérieurs que sont l'humidité relative, la température et l'agitation de l'air. Ces mesures ont été faites en condition isotherme à 20°C et l'effet de l'agitation de l'air a été réduit au minimum. Le flux d'évaporation alimenté par transfert capillaire n'est donc fonction que de l'humidité relative. En effet, d'après le tableau III.11, on constate que, pour les deux pierres, les flux d'évaporation suivent une évolution linéaire avec l'humidité relative du milieu extérieur.

La différence la plus importante entre les deux pierres concerne la valeur du degré de saturation critique car Sr_c est d'environ 20 % pour le tuffeau blanc et d'environ 8 % pour la pierre de Sébastopol. En effet, la phase 1 de l'évaporation est très longue dans le cas de la pierre de Sébastopol. La pierre sèche quasiment complètement par l'aide du transfert capillaire et sa teneur en eau résiduelle est très faible. Ce résultat confirme l'allure de la courbe de rétention d'eau et la structure porale de cette pierre qui est essentiellement constituée par des étranglements d'environ 20 µm de diamètre reliant de volumineux pores d'environ 200 µm de diamètre servant de réservoir d'eau car ils peuvent se désaturer facilement sans que les pores d'étranglement, qui assurent principalement le transfert capillaire, ne se désaturent. Par contre, la phase 1 de l'évaporation est plus courte dans la cas du tuffeau blanc. Ce qui implique que cette pierre sèche moins vite comparativement à la pierre de Sébastopol. De plus, cette pierre garde toujours une teneur en eau résiduelle importante en fin de séchage. Cette valeur importante du degré de saturation critique montre bien que la structure porale du tuffeau comporte une grande variété de pores. Les pores capillaires principaux d'un diamètre d'environ 5 µm alimentent la surface évaporante et les nombreux pores non capillaires ne servent pas à l'alimentation en eau jusqu'à la surface mais ils servent d'îlots de stockage d'eau liquide servant à alimenter le transfert sous forme vapeur.

Lors de l'évaporation, le degré de saturation critique est le point témoignant de la déconnexion hydraulique car il marque le changement de régime entre le séchage assisté par transfert capillaire et le séchage par diffusion à travers le réseau poreux. La valeur du degré de saturation critique correspond donc au volume d'eau minimal nécessaire pour assurer une continuité de l'eau liquide à travers le réseau poreux. Ce paramètre est donc essentiel à déterminer car il est spécifique à chaque pierre et représente la frontière dans les étapes de saturation d'un réseau poreux (cf. figure III.4) entre les modes de transfert majoritaire en phase liquide et transfert majoritaire en phase vapeur.

3. Conclusion

La courbe de rétention d'eau, qui peut être étudiée dans toute la gamme de succion capillaire grâce aux trois techniques complémentaires issues de la mécaniques des sols (solutions salines saturées, solutions osmotiques, plaques tensiométriques), est très différente pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol. Cette différence importante dans la capacité de rétention d'eau est imposée par l'importante différence entre les distributions porales des deux pierres. En effet, le milieu poreux forme un réseau composé de pores qui sont des objets individualisés représentant l'essentiel du volume poreux, et d'accès ou connexions entre les pores. Ce sont ces connexions qui déterminent les propriétés capillaires et hydrauliques de la pierre, même s'ils ne représentent qu'une faible fraction du volume poral. Ceci est clairement illustré par le facteur 4 qui différencie le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol concernant le diamètre seuil d'accès de pore, car cette valeur de différence se retrouve dans la mesure des coefficients d'imbibition et de la perméabilité à l'eau. La courbe de rétention et la porosimétrie au mercure sont donc complémentaires pour avoir des informations sur la distribution en taille de pores et sur leur connectivité (diamètre d'accès de pore).

La courbe de rétention d'eau et donc des différentes étapes de saturation du réseau poreux est essentielle pour la connaissance des différents modes de transfert de l'eau dans le réseau poreux des pierres. En effet, on observe un changement de régime progressif pour le transfert de l'eau durant l'augmentation de l'humidité relative du milieu (i.e. diminution de la succion), car ceci correspond à une augmentation de la teneur en eau résiduelle. Le transfert par vapeur, qui est majoritaire pour les fortes succions, passe progressivement à un transfert par liquide quand la majorité des pores commencent à être comblés par la phase liquide. Cette transition s'effectue lors de la connexion hydraulique, c'est-à-dire quand un film d'eau peut être considéré comme continu à travers tout le réseau poreux, dont le degré de saturation critique, spécifique à chaque pierre, est déterminé par les mesures de cinétiques d'évaporation.

Chapitre 4 :

Etude du comportement mécanique selon l'état hydrique

Ce qui est mouillé ne craint pas la pluie !
[Proverbe grec]

Chapitre 4 :
Etude du comportement mécanique selon l'état hydrique

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement mécanique des pierres en fonction de leur degré de saturation en eau. En effet, les caractéristiques mécaniques (en compression et en traction) des matériaux poreux sont plus ou moins dépendantes de leur teneur en eau, de même que certaines propriétés physiques comme la vitesse du son qui caractérise principalement la tenue mécanique du squelette solide ou bien les phénomènes de dilatation hydrique.

1. La résistance à la compression

La mesure la plus communément utilisée pour décrire les propriétés mécaniques d'une roche est la résistance à la compression uniaxiale. La résistance mécanique d'une pierre dépend de ses caractéristiques intrinsèques comme la composition minéralogique, la forme et la taille des grains constitutifs, la porosité, l'anisotropie texturale et peut être influencée par la présence d'eau.

1.1. Description du dispositif expérimental

Dans l'essai de compression uniaxial (norme AFNOR P94-420), une éprouvette cylindrique d'élancement égal à 2 (diamètre : 40 mm et hauteur : 80 mm), placée verticalement, est soumise à un effort de compression croissant, dans l'axe de l'éprouvette, jusqu'à la rupture. L'essai de compression a été effectué avec une presse Instron 4485 et une vitesse de chargement de 0,05 mm/min pour que la rupture ait lieu entre 5 et 30 minutes après le début de chargement. La résistance à la compression uniaxiale Rc de la pierre est ensuite donnée par la formule :

$$Rc = \frac{F_{max}}{S} = \frac{F_{max}}{\pi r^2} \qquad \text{[Eq.30]}$$

où Rc représente la résistance à la compression (en MPa), F_{max} la force maximale appliquée lors de la rupture (en N) et S la surface d'application de la force (en mm^2) où r est le rayon de la section de l'éprouvette cylindrique.

1.2. Résultats expérimentaux

L'essai de compression a été réalisé sur une série de trois éprouvettes découpées dans le sens parallèle au lit de la pierre et une série taillée dans le sens perpendiculaire. De plus, pour les deux sens, l'essai a été réalisé dans les deux états hydriques extrêmes : sec (après 24h dans une étuve à 105°C, puis 6h dans un dessiccateur à humidité quasi-nulle contrôlée par de l'anhydride phosphorique P_2O_5 pour le retour à la température ambiante) et saturé (imbibition sous vide avec de l'eau désaérée et immersion pendant 24h). Les résultats sont présentés au tableau IV.1 et au tableau IV.2. La résistance à la compression uniaxiale est de l'ordre de 10 MPa (état sec de référence) pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, ce qui est caractéristique des roches tendres (Dobereiner, 1986). Cette faible résistance mécanique est évidemment commandée par la forte porosité totale des matériaux. Mais la principale constatation est la forte diminution de la résistance à la compression mesurée sur éprouvettes saturées par rapport à celle mesurée sur éprouvettes sèches. La présence d'eau joue donc un rôle important dans la résistance du matériau car, entre l'état sec et l'état saturé, la perte de résistance atteint 58 % pour le tuffeau blanc et 36% pour la pierre de Sébastopol. La présence d'eau dans les pores de la roche conduit à une réduction de la résistance mécanique, pouvant s'expliquer par une diminution de l'énergie de surface de contact entre les grains constitutifs et donc une modification des liens intergranulaires (Ojo, 1990 ; Dessandier, 1995). La réduction de la résistance mécanique particulièrement forte pour le tuffeau se relie aussi à la présence de minéraux argileux comme les smectites qui sont extrêmement sensibles à la présence d'eau. Cet essai met aussi en évidence l'anisotropie des matériaux qui est d'environ 20 % pour le tuffeau blanc et d'environ 15 % pour la pierre de Sébastopol, la résistance à la compression étant plus forte dans le sens perpendiculaire au lit de la pierre. Ces anisotropies de la tenue mécanique du squelette solide des pierres sont du même ordre de grandeur que les anisotropies capillaires mesurées par imbibition et perméabilité à l'eau. Le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol possède un module élastique de l'ordre de 2000 MPa (état sec de référence). Le faible module d'Young de ces roches tendres est signe d'une grande capacité à se déformer sous l'action de contraintes mécaniques. Ceci est un paramètre important pour la mise en œuvre sur bâtiment. Les variations du module d'Young vont de paire avec celles de la résistance à la compression au niveau de l'anisotropie et de la différence entre l'état sec et l'état saturé où la chute du module élastique est de 52 % pour le tuffeau blanc et de 24 % pour la pierre de Sébastopol (Beck, 2004).

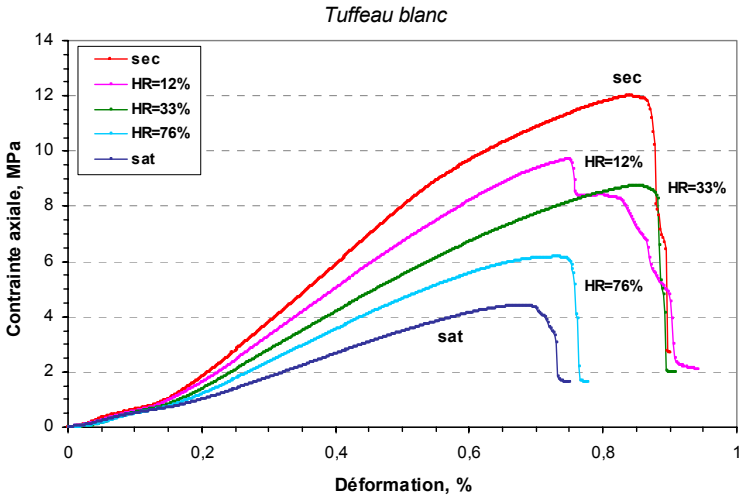
	Résistance à la compression Rc (MPa)		Indice d'anisotropie
	état sec	état saturé	
Tuffeau blanc	sens ⊥ : 11,67 ± 0,33 sens // : 9,13 ± 0,35	sens ⊥ : 4,83 ± 0,33 sens // : 3,86 ± 0,15	21 %
Pierre de Sébastopol	sens ⊥ : 9,88 ± 0,50 sens // : 8,43 ± 0,42	sens ⊥ : 6,28 ± 0,30 sens // : 5,41 ± 0,28	15 %

Tableau IV.1 : résultats des essais de compression uniaxiale pour la résistance à la compression

	Module élastique E (MPa) état sec	Module élastique E (MPa) état saturé	Indice d'anisotropie
Tuffeau blanc	sens ⊥ : 2037 ± 234 sens // : 1481 ± 196	sens ⊥ : 988 ± 115 sens // : 687 ± 106	29 %
Pierre de Sébastopol	sens ⊥ : 1968 ± 291 sens // : 1806 ± 243	sens ⊥ : 1500 ± 210 sens // : 1342 ± 146	10 %

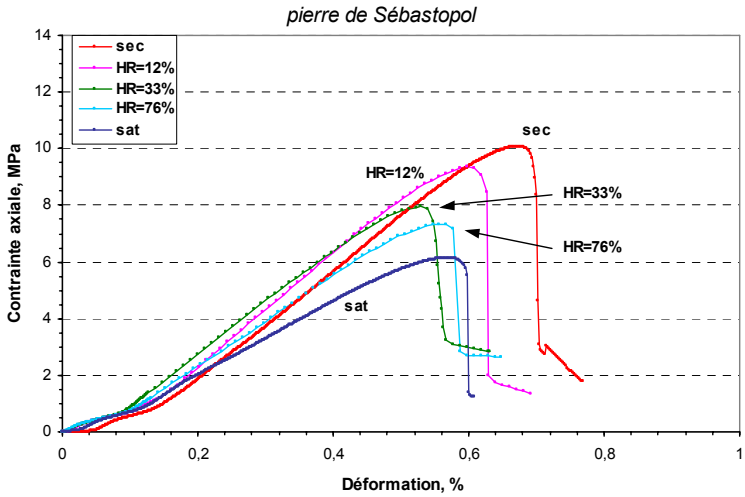
Tableau IV.2 : résultats des essais de compression uniaxiale pour le module élastique

La chute de résistance mécanique étant si importante entre l'état sec et l'état saturé, l'influence de la teneur en eau des pierres a été observée de manière précise. En effet, pour un sens stratigraphique donné (sens perpendiculaire au lit), les variations de la résistance à la compression suivant l'état hydrique de l'éprouvette (de l'état sec à l'état saturé) ont été mesurées. Des éprouvettes des deux pierres ont été équilibrées à différentes succions capillaires à l'aide des trois techniques utilisées pour établir la courbe de rétention d'eau (solutions salines saturées, solutions osmotiques, plaques tensiométriques) présentées au chapitre III. La figure IV.1 présente quelques courbes contrainte-déformation du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol pour différents états hydriques lors de l'essai de compression uniaxiale (états sec et saturé, états équilibrés à une succion correspondant aux humidités relatives égales à 12 %, 33 %, 76 %). On retrouve les trois grandes étapes typique des roches (cf. paragraphe 2.3 du chapitre I) : tout d'abord, une faible augmentation de la contrainte pour une déformation allant jusqu'à 0,2 % pour le tuffeau et 0,1 % pour la pierre de Sébastopol, suivie d'un comportement élastique représenté par une allure linéaire (la pente donnant le module d'Young statique) et enfin, une allure élasto-plastique jusqu'à la rupture. La rupture se produit avec une cassure oblique bien nette avec un angle de cisaillement d'environ 70° témoignant de la non-isotropie des matériaux. Le taux de déformation (entre 0,6 et 0,8 %) est sensiblement le même pour les deux pierres et quelque soit l'état hydrique, mais la charge maximale à la rupture ainsi que le module élastique diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau résiduelle et donc de la diminution de la succion exercée par le milieu environnant. Ainsi, la diminution de la résistance mécanique du tuffeau blanc étant très importante, cette pierre qui possédait une résistance à la compression plus forte que la pierre de Sébastopol à l'état sec de référence (12 MPa contre 10 MPa) se retrouve avec une résistance à la compression égale, voire inférieure à celle de la pierre de Sébastopol pour les humidités relatives courantes sous nos latitudes (HR= 50 % à 70 %).



(a) : tuffeau blanc

Figure IV.1.a : courbes contrainte-déformation lors de l'essai en compression uniaxiale pour différents états hydriques pour le tuffeau blanc

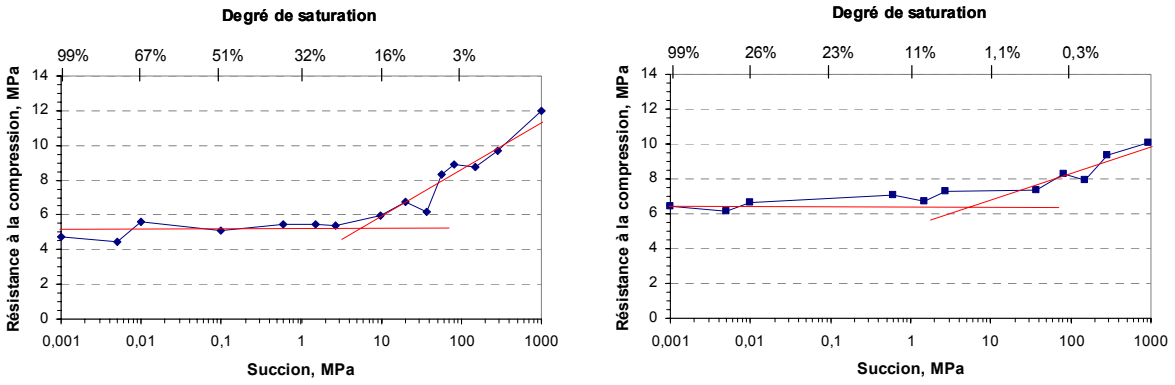


(b) : pierre de Sébastopol

Figure IV.1.b : courbes contrainte-déformation lors de l'essai en compression uniaxiale pour différents états hydriques pour la pierre de Sébastopol

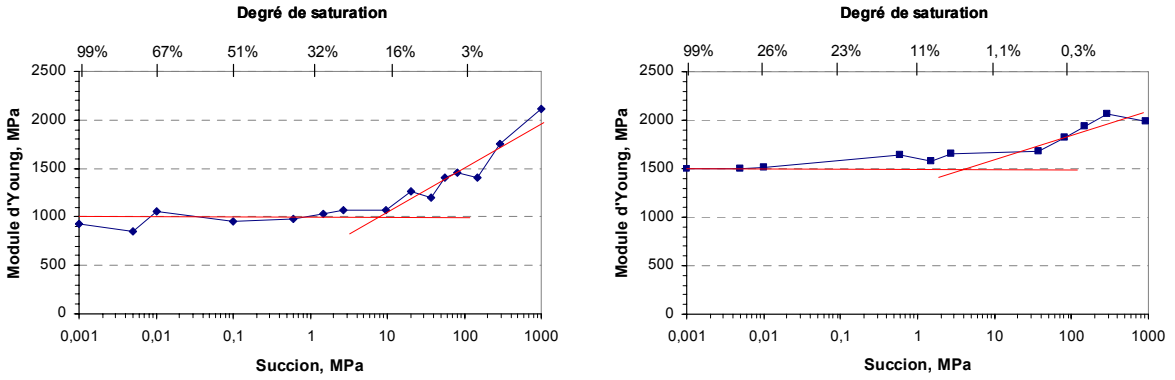
L'évolution de la résistance à la compression et du module d'Young suivant la succion capillaire imposée (et le degré de saturation correspondant déterminé grâce à la courbe de rétention d'eau) est représentée aux figures IV.2 et IV.3 respectivement. Pour chaque point, la précision sur la résistance à la compression et le module élastique est d'environ 5 % à 10 %. Le module élastique suit globalement les mêmes variations que la résistance à la compression. En effet, la résistance mécanique est importante à l'état sec et plus faible à l'état saturé mais sa diminution est très forte dès qu'il y a présence d'eau et donc dès les très faibles degrés de saturation. Et ensuite, passé un certain degré de saturation, la résistance mécanique n'évolue plus quand la proportion d'eau augmente et reste à sa plus faible valeur. Ce comportement est en accord avec plusieurs études de ce type réalisées sur des pierres

de porosité et de morphologie différentes (Venkatappa, 1985 ; Ojo, 1990 ; Dyke, 1991 ; Hawkins, 1992 ; West, 1994 ; Valès, 2004).



(a): tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure IV.2 : évolution de la résistance à la compression uniaxiale suivant la succion imposée pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol



(a): tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure IV.3 : évolution du module d'Young suivant la succion imposée pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

A partir de l'état sec, la résistance mécanique chute donc brutalement jusqu'à un degré de saturation (ou teneur en eau) seuil à partir duquel il n'y a plus d'évolution et on observe alors un plateau sur les courbes IV.2 et IV.3. Ce plateau où la résistance mécanique est minimale débute pour un degré de saturation d'environ 20 % pour le tuffeau blanc et un degré de saturation d'environ 5 à 10 % pour la pierre de Sébastopol, cette dernière possédant une capacité de rétention d'eau beaucoup moins importante par rapport au tuffeau. Les deux pierres possèdent le même comportement mais l'effet est beaucoup plus accentué sur le tuffeau pour lequel le domaine correspondant au plateau est clairement défini. Il est intéressant de constater que la valeur seuil correspondant au début du plateau de résistance mécanique minimale est assez proche du degré de saturation critique Sr_c déterminé par les mesures de cinétique d'évaporation (cf. paragraphe 2.2.2 du chapitre III) et qui correspond au degré de saturation minimal afin d'assurer la continuité hydraulique capillaire i.e. qu'un film d'eau continu

recouvre toutes les parois du squelette solide. Progressivement, de l'état sec jusqu'à cette valeur, l'eau commence à s'adsorber sur les parois, puis par condensation capillaire, de l'eau liquide commence à remplir les pores les plus fins (cf. paragraphe 1.2 du chapitre III). L'eau, ayant un pouvoir mouillant et lubrifiant, diminue l'énergie de contact entre les grains et les liens et frottements entre particules solides deviennent moins forts, l'eau permettant un glissement entre les particules plus aisé lors de l'imposition d'une charge mécanique. La résistance mécanique de la pierre décroît donc en conséquence. Cet effet est encore plus marqué pour le tuffeau qui possède une proportion de minéraux argileux non négligeable et il faut noter que le comportement mécanique des argiles est très sensible à la présence d'eau. Au delà du degré de saturation critique Sr_c, tout le squelette solide est recouvert d'un film d'eau, l'effet lubrifiant est alors maximal. A partir de là, l'augmentation du degré de saturation ne fait que remplir le vide restant dans les pores les plus gros et le squelette solide ne voyant toujours que de l'eau, la résistance mécanique ne varie plus car elle a atteint son niveau le plus bas.

En faisant un parallèle avec la mécanique des sols non saturés (Mashhour, 1996 ; Nishimura, 1999 ; Vanapalli, 2000), cette interprétation devient plus explicite en considérant la notion de succion. La valeur minimale de la résistance mécanique à l'état saturé, qui correspond à une succion nulle, est celle de la résistance mécanique matricielle qui, contrairement aux sols, est non nulle pour les pierres. En effet, la résistance mécanique mesurée à l'état saturé est simplement générée par la cohésion des grains constitutifs qui sont soudés entre eux de manière rigide pour les pierres. Ensuite, quand le drainage commence, la succion capillaire augmente. Quand la succion est suffisante pour extraire la quantité d'eau nécessaire afin de casser le film liquide tapissant le squelette de la matrice solide, des zones sèches peuvent apparaître et l'effet lubrifiant apporté par l'eau sur les grains diminue. La rigidité de la microstructure du matériau est alors renforcée. Ainsi, il y a une résistance mécanique due à la succion et générée par les frottements entre particules qui s'additionne à la résistance mécanique matricielle. La succion augmentant, la résistance mécanique totale augmente donc en conséquence jusqu'à sa valeur maximale qui correspond à l'état sec (West, 1994).

2. La résistance à la traction (méthode indirecte)

2.1. Description du dispositif expérimental

Dans l'essai brésilien (norme AFNOR P94-422), qui est une méthode indirecte de mesure de la résistance à la traction par fendage (Andreev, 1991), une éprouvette cylindrique d'élancement égal à 1 (diamètre : 40 mm et hauteur : 40 mm), placée horizontalement, est soumise à un effort de compression croissant selon deux génératrices diamétralement opposées, jusqu'à la rupture. Hormis les zones de contact avec les plateaux, l'éprouvette se trouve alors en tension avec un maximum de tension au centre, et le positionnement par rapport au lit de la pierre se fait en connaissance du sens des zones en tension. La résistance à la traction mesurée par l'essai brésilien est généralement du même ordre de grandeur que la résistance à la traction directe dans le cas où il n'y a pas de

microfissures naturelles (Tourenq, 1970). L'essai brésilien a été effectué avec une presse Instron 4485 avec une vitesse de chargement de 0,05 mm/min pour que la rupture ait lieu entre 2 et 10 minutes après le début de chargement. La résistance à la traction indirecte Rt de la pierre est ensuite donnée par la formule :

$$Rt = \frac{F_{max}}{\pi r h} \qquad \text{[Eq.31]}$$

où Rt représente la résistance à la traction (en MPa), F_{max} la force maximale appliquée lors de la rupture (en N), r est le rayon de la section de l'éprouvette cylindrique et h sa hauteur.

2.2. Résultats expérimentaux

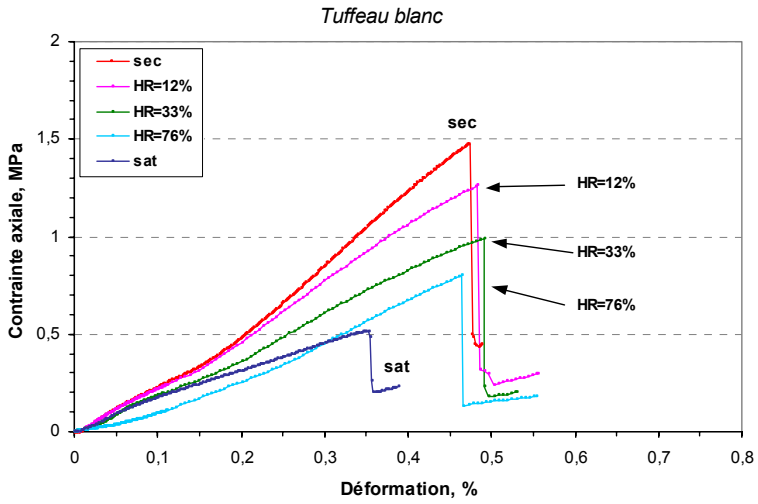
La mesure de la résistance en traction indirecte par l'essai brésilien a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que pour les essais de compression uniaxiale. Les résultats sont présentés au tableau IV.3. La résistance à la traction est de l'ordre de 1 MPa (état sec de référence) pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, ce qui est bien caractéristique des roches tendres (Jeng, 1999). Cette valeur correspond à environ 10 % de la résistance à la compression, ce qui est usuel pour les roches (Homand & Duffaut, 2000). Tout comme la résistance à la compression, on constate une forte diminution de la résistance à la traction mesurée sur éprouvettes saturées par rapport à celle mesurée sur éprouvettes sèches. Comme en compression, la présence d'eau joue donc un rôle important dans la résistance du matériau car, entre l'état sec et l'état saturé, la perte de résistance à la traction atteint 68 % pour le tuffeau blanc et 38% pour la pierre de Sébastopol. Cet essai confirme aussi l'anisotropie mécanique des matériaux qui est d'environ 20 % pour le tuffeau blanc et d'environ 15 % pour la pierre de Sébastopol, la résistance à la traction étant plus forte dans le sens parallèle au lit de la pierre.

	Résistance à la traction Rt (MPa)		Indice d'anisotropie
	état sec	état saturé	
Tuffeau blanc	sens ⊥ : 1,30 ± 0,11 sens // : 1,48 ± 0,09	sens ⊥ : 0,38 ± 0,08 sens // : 0,51 ± 0,06	19 %
Pierre de Sébastopol	sens ⊥ : 0,92 ± 0,14 sens // : 0,98 ± 0,08	sens ⊥ : 0,52 ± 0,08 sens // : 0,66 ± 0,04	13 %

Tableau IV.3 : résultats des essais de traction indirecte (essai brésilien)

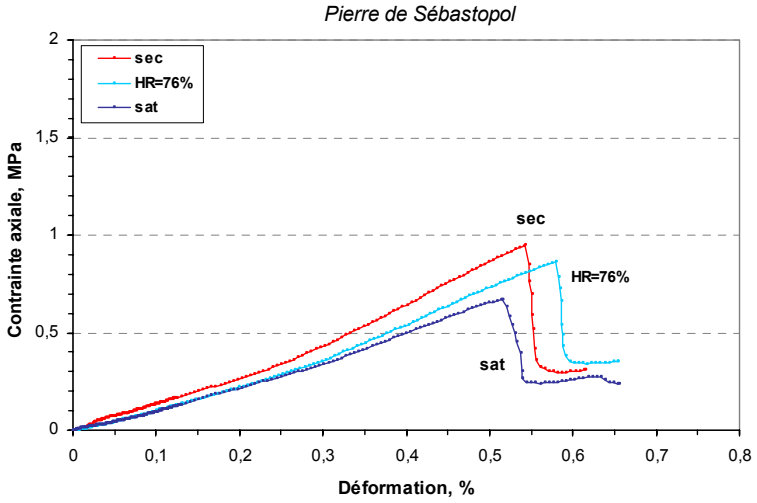
L'influence de la teneur en eau des pierres a aussi été observée. En effet, pour un sens stratigraphique donné (sens parallèle au lit), les variations de la résistance à la traction suivant l'état hydrique de l'éprouvette (de l'état sec à l'état saturé) ont été mesurées. Des éprouvettes des deux pierres ont été équilibrées à différentes succions capillaires et la figure IV.4 présente quelques courbes contrainte-déformation du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol pour différents états hydriques lors de l'essai brésilien (états sec et saturé, état équilibré à une succion correspondant aux humidités relatives de 12 %, 33 % et 76 %). La rupture se produit avec une cassure nette et franche selon le

diamètre vertical i.e. sur la ligne de tension maximale. La charge maximale à la rupture diminue avec l'augmentation de la teneur en eau résiduelle. Et de même qu'en compression, le tuffeau qui possède une résistance à la traction plus forte que la pierre de Sébastopol à l'état sec de référence (1,5 MPa contre 1 MPa) se retrouve avec une résistance à la traction égale, voire inférieure à celle de la pierre de Sébastopol pour les humidités relatives courantes (HR= 50 % à 70 %).



(a) : tuffeau blanc

Figure IV.4.a : courbes contrainte-déformation lors de l'essai brésilien (traction indirecte) pour différents états hydriques pour le tuffeau blanc

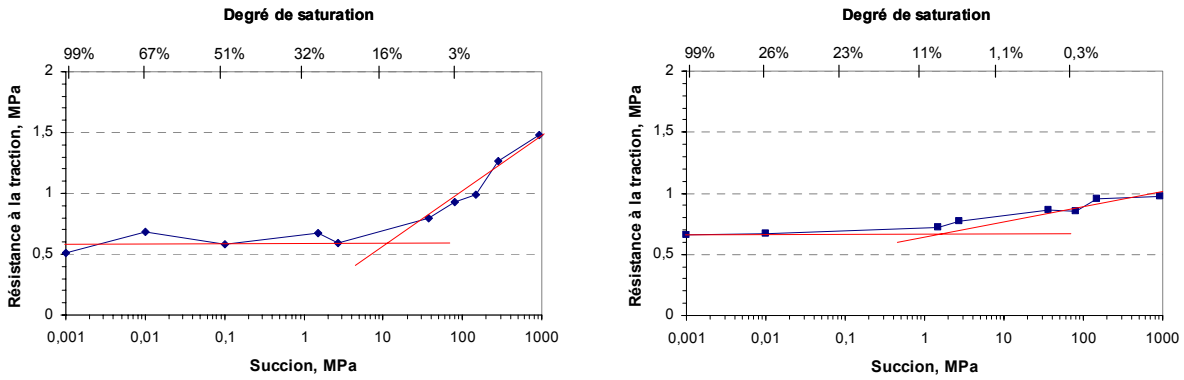


(b) : pierre de Sébastopol

Figure IV.4.b : courbes contrainte-déformation lors de l'essai brésilien (traction indirecte) pour différents états hydriques pour la pierre de Sébastopol

L'évolution de la résistance à la traction suivant la succion capillaire imposée (et le degré de saturation correspondant) est représentée à la figure IV.5. Pour chaque point, la précision sur la

résistance à la traction est d'environ 5 % à 10 %. Comme le comportement en compression, la résistance à la traction est importante à l'état sec puis chute brutalement jusqu'à sa valeur minimale qui est atteinte à partir d'un degré de saturation seuil et ce jusqu'à l'état saturé. La valeur seuil au niveau du comportement en traction est la même que celle estimée en compression, ce qui témoigne de la pertinence des résultats.



(a): tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure IV.5 : évolution de la résistance à la traction suivant la succion imposée pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol

3. La vitesse de propagation du son

3.1. Description du dispositif expérimental

La mesure de vitesse de propagation des ondes ultrasonores dans un matériau poreux tel que les pierres est un moyen d'investigation complémentaire des essais mécaniques présentant l'avantage d'être non-destructif (Yasar, 2004). La propagation des ondes dans les solides est basée sur les théories de l'élasticité qui relient efforts et faibles déformations. Ces ondes élastiques sont polarisées selon deux directions perpendiculaires en deux ondes planes : l'onde longitudinale de compression appelée onde primaire (onde P) représentant la vibration des particules parallèlement au sens de propagation de l'onde, et l'onde transversale de cisaillement appelée onde secondaire (onde S) représentant la vibration des particules perpendiculairement au sens de propagation. Dans l'essai de mesure de la vitesse du son (norme AFNOR P94-411), une éprouvette cylindrique (diamètre : 40 mm et hauteur : 80 mm) est placée entre deux transducteurs piézo-électriques, l'un servant d'émetteur de l'onde ultrasonore (la fréquence utilisée est de 82 kHz) et l'autre de récepteur sur la face opposée. La distance émetteur-récepteur (i.e. la hauteur de l'éprouvette) est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse et le temps que met l'impulsion pour passer de l'émetteur au récepteur est déterminé à l'aide d'un appareil à ultrasons Pundit Plus en tenant compte d'un tarage (temps mesuré pour une distance nulle). Le rapport de ces deux grandeurs nous donne la vitesse de propagation des ondes P dans le matériau pour une direction considérée.

3.2. Résultats expérimentaux

La mesure de la vitesse du son a été réalisée suivant le sens parallèle au lit de la pierre et suivant le sens perpendiculaire. De plus, pour les deux sens, l'essai a été réalisé à l'état sec et à l'état saturé. Les résultats sont présentés au tableau IV.4. La vitesse des ondes ultrasonores est assez faible, de l'ordre de 2000 m/s (état sec de référence) pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, ce qui est caractéristique des roches poreuses (Bourbie, 1985). Il y a ainsi une bonne concordance entre la vitesse de propagation des ondes P et la résistance à la compression car ces mesures sollicitent toutes deux la structure de la roche par une mise en compression. Néanmoins, les anisotropies de vitesses du son mesurées sont dans l'ensemble relativement faibles voire inexistantes. Par contre, il existe une différence sensible des vitesses du son entre l'état sec et l'état saturé, la vitesse des ondes P étant généralement plus grande en milieu saturé (Dessandier, 1995 ; Jouniaux, 1996). L'augmentation de la vitesse du son à l'état saturé est d'environ 5 à 10 % le tuffeau blanc et pour la pierre de Sébastopol. Ce résultat est facilement compréhensible car le module d'incompressibilité est plus grand en milieu saturé, et par le fait que la vitesse du son est plus grande dans l'eau que dans l'air.

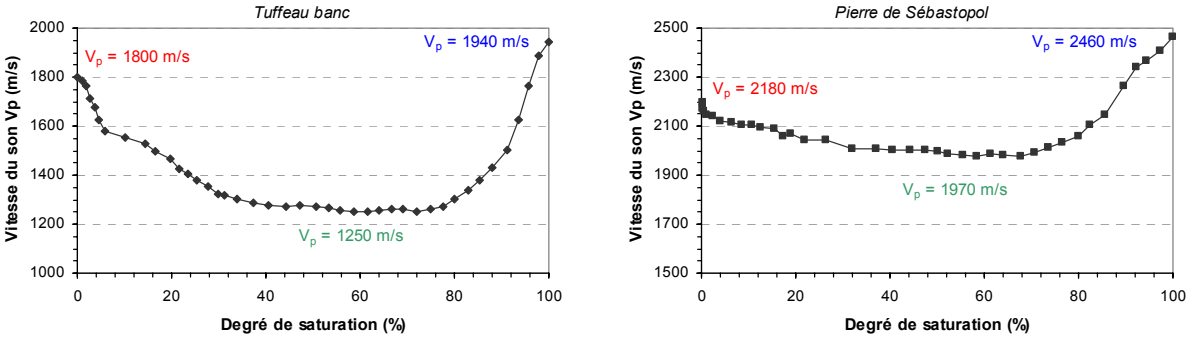
	Vitesse des ondes ultrasonores (m/s)	
	état sec	état saturé
Tuffeau blanc	sens ⊥ : 1800 sens // : 1870	sens ⊥ : 1940 sens // : 1950
Pierre de Sébastopol	sens ⊥ : 2180 sens // : 2210	sens ⊥ : 2460 sens // : 2450

Tableau IV.4 : résultats des mesures de vitesse du son

La figure IV.6 présente l'évolution de la vitesse des ondes P suivant le degré de saturation durant le séchage d'échantillons initialement saturés totalement pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol. Il est intéressant de remarquer que la variation de la vitesse du son est très importante dans le domaine des saturations partielles alors qu'il y a peu de différence entre les vitesses du son de l'état sec et de l'état saturé. En effet, on observe une forte diminution de la vitesse des ondes P entre l'état sec (ou l'état saturé) et la saturation partielle de l'ordre de 36 % pour le tuffeau blanc et de 20 % pour la pierre de Sébastopol. Ce comportement est en accord avec plusieurs études de ce type réalisées sur des pierres de porosité et de morphologie différentes (Ando, 1970 ; Inoue, 1981 ; Dyke, 1991 ; Cadoret, 1995).

La vitesse du son dans une pierre dépend de ses propriétés élastiques et de sa densité apparente (Yasar, 2004) qui sont générées par le squelette solide (composition minéralogique, cohésion, taille des grains) et l'espace poral associé qui est plus ou moins saturé en fluides. En régime non-saturé, il existe une compétition entre les effets antagonistes des propriétés élastiques (module

d'incompressibilité et de cisaillement) et de la densité apparente, qui peut être assez sensible pour les pierres poreuses. Les états sec et saturé sont des états simples car ils représentent un milieu biphasé avec la phase solide et une phase fluide (eau ou air), mais les états partiellement saturés sont plus complexes car ils représentent un milieu triphasé avec la phase solide et deux phases fluides (eau et air) possédant des densités et des propriétés élastiques différentes.



(a): tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure IV.6 : évolution de la vitesse du son (ondes ultrasonores P) suivant le degré de saturation pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol (sens ⊥ au lit de la pierre)

L'allure des courbes est la même pour les deux pierres mais les différentes variations sont beaucoup plus marquées dans le cas du tuffeau blanc. A partir de l'état saturé jusqu'à un degré de saturation d'environ 80 %, la vitesse des ondes P chute très fortement et arrive rapidement à sa plus basse valeur. Dans ce domaine de saturation, le système passe d'un milieu biphasé "solide + eau" à un milieu triphasé avec l'émergence de bulles d'air qui remplissent progressivement l'espace poral. On a donc une augmentation du nombre d'interfaces "eau / air" qui viennent s'ajouter aux interfaces "solide / eau". Cette multiplication de passages d'un milieu à un autre induirait alors une atténuation de la propagation des ondes P. A partir d'un degré de saturation limite de 80 %, dont la valeur est proche du degré de saturation obtenu par imbibition à pression atmosphérique, on observe un plateau couvrant un large domaine de degré de saturation (de 80 % à 30 %) pour lequel la vitesse du son n'évolue plus et reste stable à sa valeur minimale. Pour ce domaine de saturation, le nombre d'interfaces "eau / air" créé par l'apparition des bulles d'air doit alors être constant et avoir atteint son maximum pour gêner la propagation de l'onde. Le degré de saturation et donc la quantité d'eau diminuant, ce n'est que l'épaisseur des différentes couches d'eau tapissant le squelette solide qui doit diminuer et la taille des bulles d'air dans les pores doit augmenter, le nombre d'interfaces restant constant. Ensuite, à partir d'un degré de saturation d'environ 20 % et donc proche de la valeur du degré de saturation critique Sr_c (surtout dans le cas du tuffeau) qui correspond à la limite de continuité hydraulique, la vitesse du son augmente de manière importante. L'eau ne formant plus un film liquide continu sur les parois du squelette solide, le nombre d'interfaces "eau / air" commenceraient à diminuer, facilitant ainsi la

propagation de l'onde. A l'approche de l'état sec, et donc pour les très faibles degrés de saturation, on observe pour les deux pierres une brusque augmentation de la vitesse du son. Ceci pourrait correspondre à la disparition progressive de la pellicule d'eau adsorbée recouvrant les parois du squelette solide (cf. figure III.5 du chapitre III).

Cette interprétation essentiellement qualitative fait remarquer qu'il y a un parallèle évident entre la vitesse de propagation des ondes P et la résistance mécanique car la perte de résistance à la compression et à la traction avec la diminution de la succion (et donc l'augmentation du degré de saturation) a lieu dans les mêmes domaines en teneur en eau que la diminution de la vitesse du son et ces deux propriétés physiques sont suivi d'un plateau correspondant à leur valeur minimale passé le degré de saturation critique. Néanmoins, il est regrettable qu'aucune mesure de vitesse de propagation des ondes S n'a pu être effectué dans ce travail. En effet, la mesure de Vs et Vp, et l'utilisation des relations de la poroélasticité (Guéguen & Palciauskas, 1992) auraient permis de donner une analyse plus quantitative avec la détermination des modules élastiques dynamiques et leur évolution avec le degré de saturation des pierres, et une comparaison avec la variation des modules élastiques statiques suivant l'état hydrique (déterminés au paragraphe 1.2).

4. La dilatation hydrique

4.1. Description du dispositif expérimental

Dans cet essai, l'échantillon de pierre est placé dans un dispositif muni simplement d'une plaque poreuse à sa base qui permet d'amener l'eau à la pierre et d'un comparateur précis au micromètre près permettant de mesurer les déformations axiales de l'éprouvette. L'indice de dilatation hydrique ΔL/L est donné par l'allongement ΔL que subit un échantillon de pierre soumis à une imbibition capillaire. Le dispositif expérimental est illustré à la figure IV.7.

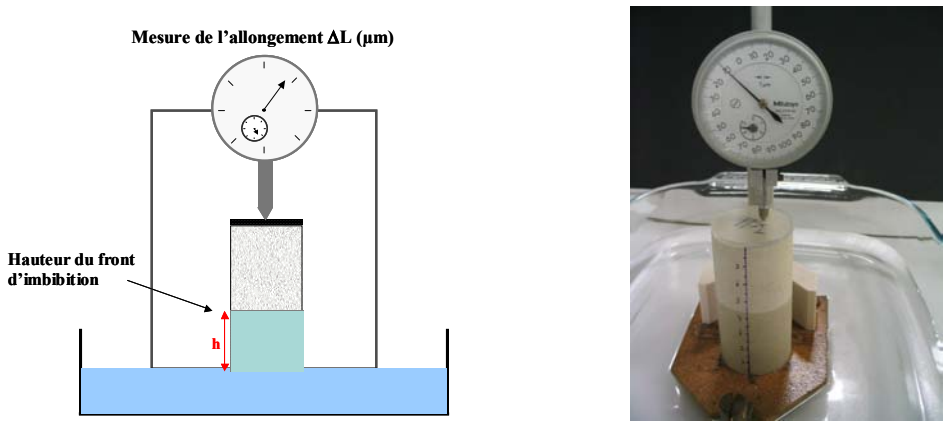
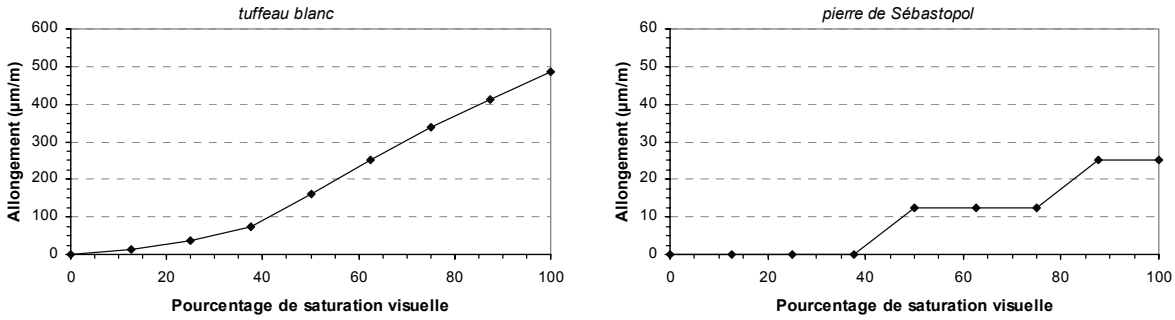


Figure IV.7 : schéma explicatif et photographie du dispositif de mesure de la dilatation hydrique

4.2. Résultats expérimentaux

L'essai de dilatation hydrique a été réalisé sur une série de trois éprouvettes découpées dans le sens parallèle au lit de la pierre et une série taillée dans le sens perpendiculaire. Les résultats sont présentés à la figure IV.8 et au tableau IV.5. La figure IV.8 montre, pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, l'évolution de l'allongement en fonction du pourcentage de saturation visuelle lors de l'imbibition qui est reliée à la hauteur du front d'imbibition. Toutes les courbes ont la même allure avec une amorce du phénomène de dilatation où les déformations sont faibles au début et essentiellement localisées dans le bas de l'échantillon et donc loin du capteur de déplacement, puis un allongement uniforme comme l'indique l'évolution linéaire de la courbe, et qui permet de déterminer les différents coefficients de dilatation hydrique (tableau IV.5).



(a): tuffeau blanc (b) : pierre de Sébastopol

Figure IV.8 : dilatation hydrique durant une imbibition capillaire pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol (sens ⊥ au lit de la pierre)

	Dilatation hydrique (µm/m)	Indice d'anisotropie
Tuffeau blanc	sens ⊥ : 515 ± 20 sens // : 675 ± 20	24 %
Pierre de Sébastopol	sens ⊥ : 22 ± 20 sens // : 25 ± 20	(*12 %*)

Tableau IV.5 : résultats des mesures de dilatation lors de l'imbibition

Pratiquement aucune déformation n'a été détectée lors de l'imbibition pour la pierre de Sébastopol et le faible allongement mesuré est peu significatif par rapport à l'incertitude de mesure. Par contre, la dilatation hydrique lors de l'imbibition est d'environ 600 µm/m pour le tuffeau blanc. Cette valeur est loin d'être négligeable et est en accord avec les mesures de dilatation hydrique réalisées sur les tuffeaux (Schrefler & Delage, 2001 ; Dessandier, 2000). En effet, le tuffeau contient une proportion non négligeable d'argiles qui gonflent en présence d'eau comme les smectites par exemple. Il en résulte un phénomène de dilatation hydrique macroscopique de la pierre qui est typique des roches

contenant ne serait-ce qu'une faible proportion d'argiles (Tomachot, 2002 ; Doehne, 2004). La présence de ces argiles gonflantes a donc un impact important sur la durabilité des pierres. En effet, la dilatation hydrique peut entraîner des effets importants en niveau de l'altération des monuments en pierres comme, par exemple, l'apparition de possibles déchaussements et la fragilisation de la structure du bâtiment. Par ailleurs, l'altération majoritaire du tuffeau est le décollement par plaques dont, pour certains cas, aucune trace de sels n'est observée. Ces plaques pourraient donc dues principalement à une fatigue par dilatation hydrique (cf. paragraphe 1.1.3 du chapitre I).

Cet essai met aussi en évidence l'anisotropie des matériaux qui est d'environ 20 % pour le tuffeau blanc, la dilatation hydrique étant plus forte dans le sens parallèle au lit de la pierre. Ces anisotropies de déformation du squelette solide des pierres est du même ordre de grandeur que les anisotropies mécaniques et capillaires.

5. Conclusion

Les pierres de construction sont destinées à être mises en œuvre. Posées sur un bâtiment, elles seront soumises à de fortes contraintes mécaniques, que ce soit en compression ou en traction. Classiquement, aucun état hydrique spécifique n'est pris rigoureusement comme référence pour estimer la résistance mécanique d'une pierre (norme NF P94-420 ; norme NF P94-422). Malheureusement, la présence de l'eau influence de façon importante le comportement mécanique de la pierre comme cela a été montré dans cette étude. En effet, la résistance à la compression et à la traction chute brutalement dès que la teneur en eau des pierres commence à augmenter pour se stabiliser à sa valeur minimale passé un degré de saturation critique spécifique à chaque pierre. Ainsi, pour des raisons de sécurité et de mise en œuvre des bâtiments en pierres, il est préférable de prendre en compte la résistance mécanique minimale de la pierre i.e. correspondant à l'état saturé (Ojo, 1990). Les sols non-saturés (à l'état quasi-sec) et les roches ont de nombreux traits physiques en commun (Hicher & Shao, 2002 ; Coussy & Fleureau, 2002), et comme pour les sols, il y a une intime relation entre le comportement mécanique des pierres et leur propriété de rétention d'eau. Ceci est aussi visible au travers des mesures de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores en milieu non-saturé. En effet, la vitesse du son dépend de la composition minéralogique des pierres, de leur lithologie, de leur porosité mais aussi de leur saturation en fluide. Et les variations de la vitesse du son, comme les résistances mécaniques, suivent les différents niveaux de rétention d'eau propres à chaque pierre. Ainsi, au moyen d'une calibration adéquate et sur un matériau homogène exempt de micro-fissures parasites, cette mesure non-destructive pourrait permettre d'estimer la teneur en eau du matériau et la résistance mécanique qui en résulte.

Le comportement hydro-mécanique est globalement le même pour le tuffeau blanc et pour la pierre de Sébastopol même si le tuffeau paraît beaucoup plus sensible à la présence d'eau ; sa teneur en argile y participerait de manière importante. Comme la pierre de Sébastopol, le tuffeau est une roche tendre,

mais caractérisée par une déformabilité hydrique assez élevée. Une forte variation de sa résistance mécanique avec le degré de saturation en eau indique sa susceptibilité à modifier ses caractéristiques physiques avec un changement des conditions environnementales. La différence de la résistance mécanique entre l'état sec et l'état saturé peut conduire à définir ce que Prick (1996) appelle un coefficient de ramollissement hydraulique et qui peut être considéré comme une première estimation de la durabilité de la pierre (Winkler, 1985), les pierres dont les caractéristiques mécaniques sont peu influencées par l'eau étant les plus durables.

3ème partie :

La durabilité de la pierre en œuvre

Chapitre 5 :

La compatibilité pierre-pierre : Essai de vieillissement des pierres par cyclage imbibition-séchage

Vieillir est encore le seul moyen qu'on ait trouvé pour vivre longtemps !

[Charles-Augustin de Sainte-Beuve]

Extrait de En conversation sur le pont des arts

Chapitre 5 :
La compatibilité pierre-pierre : Essai de vieillissement des pierres par cyclage imbibition-séchage

Ce chapitre est consacré à l'observation du comportement des deux pierres étudiées face à un essai de vieillissement accéléré. Pour ce faire, des échantillons de tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol ont subi des cycles imbibition-séchage afin de voir l'effet de la simple eau pure sans aucun polluant ajouté. A la fin de cet essai, des analyses minéralogique et structurale sont réalisées afin d'observer en détail les éventuelles modifications apparues.

1. Méthodologie expérimentale

Des échantillons des deux pierres (cylindre diamètre 50 mm – hauteur 100 mm, taillé dans le sens perpendiculaire au lit de carrière) ont subi 50 cycles d'imbibition-séchage. L'imbibition est réalisée avec de l'eau distillée jusqu'à saturation complète de l'éprouvette à pression atmosphérique et le séchage est réalisé dans une étuve à 50°C par la même face servant à l'imbibition, le reste de l'échantillon étant étanchéifié par un manchon hermétique. Le temps de séchage est d'environ 15 jours afin d'arriver à un état quasi-sec de l'échantillon. Afin de pouvoir réaliser une cinquantaine de cycles d'imbibition-séchage, la durée de l'expérience a été d'environ trois ans. Ce type de cyclage a pour but de simuler expérimentalement le vieillissement de la pierre par les simples conditions naturelles (action de la pluie, du vent, du soleil, …) sans source de pollution extérieure. Le suivi des modifications texturales peut être apprécié par les modifications de la cinétique d'imbibition dont la mesure se fait à chaque cycle. Au cycle final, l'échantillon peut être ensuite découpé afin d'analyser les modifications minéralogiques (DRX, ICP, MEB) et les modifications texturales (porosimétrie au mercure, pycnométrie Hélium, images MEB sur coupes polies) suivant la profondeur à partir de la surface cyclée.

2. Modification des propriétés d'imbibition

Les figures V.1.a et V.1.b montrent l'allure des courbes d'imbibition pour quatre cycles (n°1, n°25, n°36, n°50) dans le cas du tuffeau blanc. A chaque mesure, l'évolution de la hauteur du front

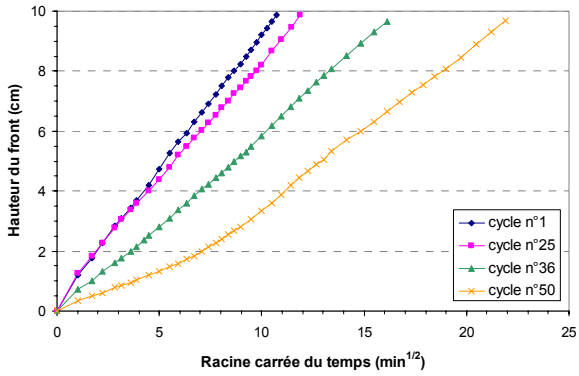
d'imbibition et de la prise de masse varie de façon similaire, ce qui témoigne de la pertinence des résultats obtenus. De ces courbes sont déduits les coefficients d'imbibition visuel B et massique A, dont l'évolution suivant le nombre de cycles effectués est représentée sur les figures V.1.c et V.1.d respectivement.

Le cycle n°1 donne les coefficients d'imbibition de référence pour l'échantillon de tuffeau considéré. L'essai de vieillissement est pratiqué sur un matériau sain, tiré de carrière. Les courbes d'imbibition sont des droites bien régulières, ce qui témoigne de l'homogénéité du matériau (Jeannette, 1992). Au cycle n°25, les coefficients d'imbibition sont un peu plus faibles, mais les courbes mesurant la hauteur du front d'imbibition et la prise de masse sont toujours des droites. Il faut attendre le 36ème cycle pour commencer à observer une modification significative de l'allure des courbes d'imbibition.

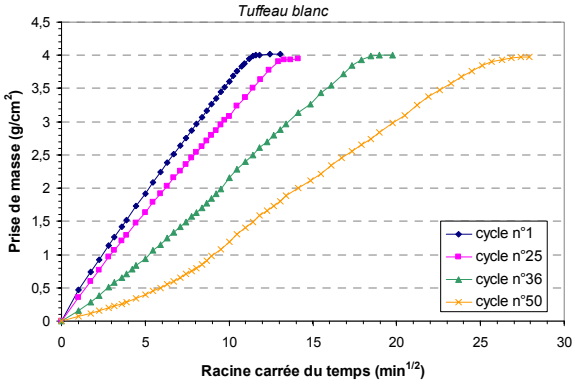
En effet, à partir du cycle n°36, les courbes d'imbibition commencent à se décomposer en deux parties distinctes car la cinétique est grandement ralentie sur une distance d'environ 2 cm à partir de la face cyclée (zone 1). Il en résulte une segmentation des courbes d'imbibition qui se compose alors de deux parties, et on peut donc évaluer deux coefficients d'imbibition pour ces deux zones. Dans la partie supérieure à 2 cm (zone 2), les coefficients d'imbibition continuent à diminuer de façon régulière comme depuis le 20ème cycle. Alors que dans la zone 1, proche de la face cyclée, les coefficients d'imbibition ont chuté brutalement. L'échantillon n'est donc plus homogène. Et ce phénomène s'est amplifié jusqu'à la fin de l'essai. En effet, les courbes d'imbibition du cycle n°50 montrent clairement une rupture de pente vers 2 cm de profondeur à partir de la face cyclée. Ceci signifie que l'eau pénètre plus lentement dans la pierre par la face exposée aux cyclages sur une zone d'à peu près 2 cm d'épaisseur. A cause des mouvements d'eau imposées, des modifications capillaires sont apparues sur tout l'échantillon avec une diminution des coefficients d'imbibition de près de 50%. On peut donc dire que tout l'échantillon a connu une altération de son réseau poreux. Néanmoins, cette altération est beaucoup plus importante dans la zone proche de la face cyclée. Après les 50 cycles réalisés, les deux coefficients d'imbibition sont pratiquement divisés par deux. En effet, le temps de mesure pour le test d'imbibition est passé de 2 heures (cycle 1) à un peu plus de 10 heures (cycle 50).

On pourrait expliquer ce ralentissement du transfert capillaire par l'encombrement progressif de l'espace poral dû à la dissolution et la re-cristallisation des sels contenus dans la pierre comme la calcite $CaCO_3$ par exemple, ce qui aurait pour conséquence une réduction de la porosité au niveau de la zone 1, là où les sels dissous viendraient s'accumuler lors du séchage. D'après la figure V.1.b, la masse d'eau et par conséquent le volume d'eau capté en fin d'imbibition est globalement le même pendant tout le cyclage. La porosité totale moyenne sur tout l'échantillon n'a donc pas évolué. Ceci est confirmé par la mesure de la porosité capillaire N_c (figure V.1.e) qui reste globalement stable dans la zone 2, alors qu'elle chute fortement dans la zone 1. De plus, au regard des courbes d'imbibition, l'altération a lieu au niveau de la distribution porale. En effet, d'après l'équation de Washburn [Eq. 3],

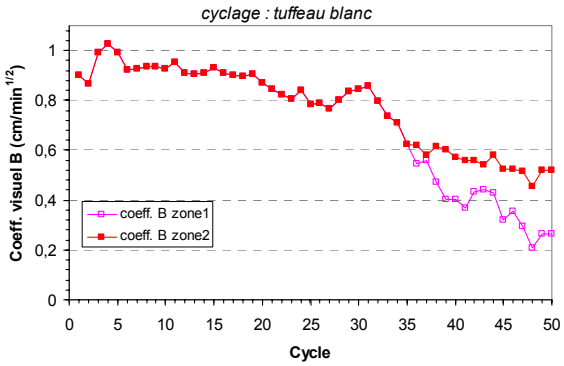
les coefficients d'imbibition sont proportionnels à la racine carrée du rayon du tube capillaire servant de modèle. Une réduction de cinétique d'ascension capillaire pourrait s'expliquer par une diminution du rayon de pore moyen dans cette zone 1 consécutif à un transport de matière dans l'échantillon de tuffeau. L'eau agirait de manière chimique, en dissolvant le carbonate de calcium du cœur de la pierre qui viendrait se re-cristalliser sur la surface évaporante, et de manière mécanique due aux mouvements d'eau (érosion et transport de minéraux).



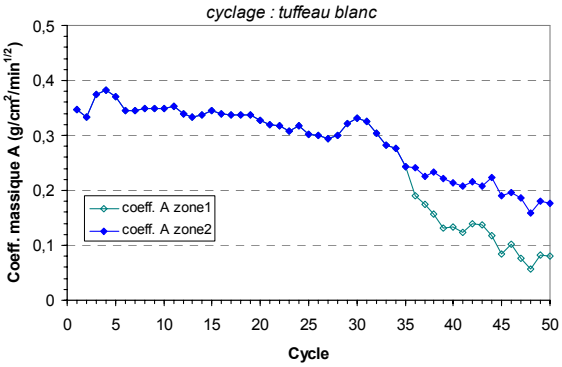
(a) Suivi de la hauteur du front d'imbibition pour quelques cycles



(b) Suivi de la prise de masse pour quelques cycles

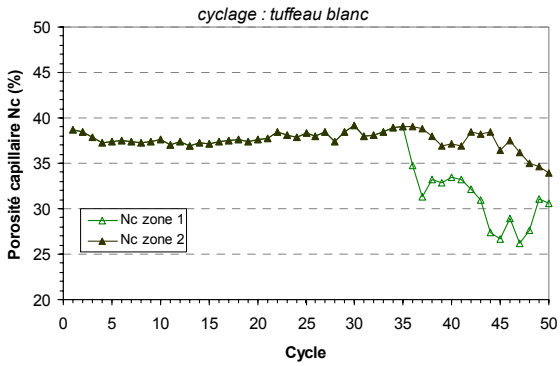


(c) Evolution du coefficient B suivant le cyclage



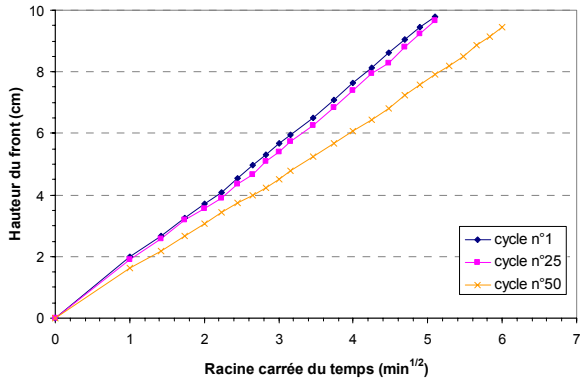
(d) Evolution du coefficient A suivant le cyclage

Figure V.1 : mesure des propriétés d'imbibition lors de l'essai de vieillissement par cyclage dans le cas du tuffeau blanc

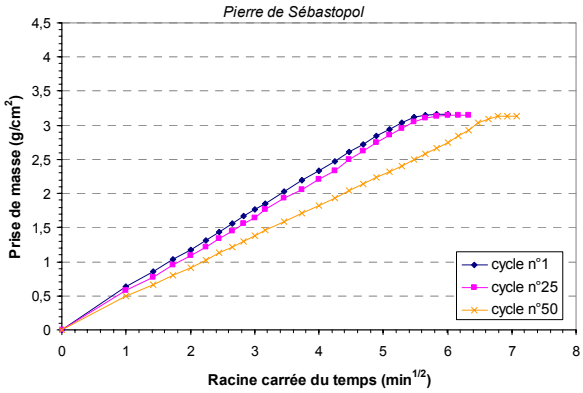


(e) Evolution de la porosité capillaire suivant le cyclage

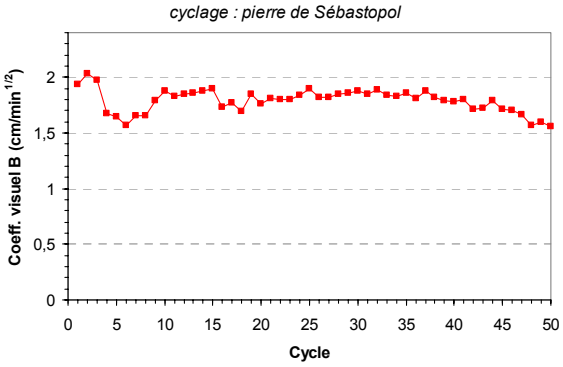
Dans le cas de la pierre de Sébastopol, les résultats sont présentés à la figure V.2. A part une légère diminution de la cinétique d'imbibition s'observant sur les derniers cycles, aucune modification de l'allure des courbes d'imbibition n'a été observée lors de l'essai de vieillissement en 50 cycles d'imbibition-séchage. Les coefficients d'imbibition paraissent globalement stables ainsi que la porosité capillaire. Les mouvements d'eau n'ont donc pas provoqué de modifications texturales significatives.



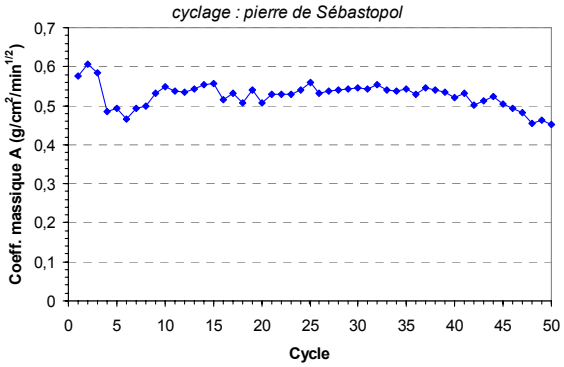
(a) Suivi de la hauteur du front d'imbibition pour quelques cycles



(b) Suivi de la prise de masse pour quelques cycles

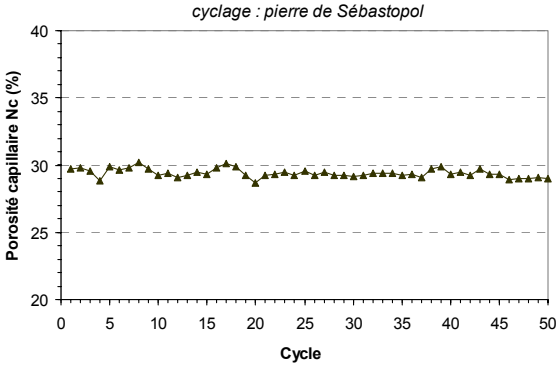


(c) Evolution du coefficient B suivant le cyclage



(d) Evolution du coefficient A suivant le cyclage

Figure V.2 : mesure des propriétés d'imbibition lors de l'essai de vieillissement par cyclage dans le cas de la pierre de Sébastopol



(e) Evolution de la porosité capillaire suivant le cyclage

Il est intéressant d'observer les similitudes entre l'aspect visuel de la surface cyclée de l'échantillon de tuffeau vieilli artificiellement et la patine naturelle du tuffeau rencontrée sur un monument (cf. figure I.3.b au chapitre I). Les courbes d'imbibition d'un échantillon de tuffeau prélevé sur une pierre mise en œuvre sur le château de Chambord (Brunet-Imbault, 1999) sont présentées à la figure V.3. La similitude entre les courbes d'imbibition de cet échantillon provenant d'une pierre altéré en condition naturelle et celles de l'échantillon qui, dans cette étude, a subi un vieillissement artificiel par cyclage d'imbibition-séchage est importante. La patine limite fortement l'imbibition par capillarité. Le coefficient de prise de masse est trois fois plus faible dans la zone superficielle que dans la zone de coeur. Pour cet échantillon, la zone 2 possède des coefficients d'imbibition proche de ceux d'un tuffeau sain, la patine ne limitant la pénétration de l'eau que sur un peu moins d'un centimètre. En conditions naturelles, les cycles d'imbibition-séchage se font en imbibition partielle, l'eau de pluie ne pénétrant réellement que sur quelques centimètres seulement. La zone de cœur n'est alors pas sollicitée par la circulation d'eau liquide, elle est donc moins sujette au développement des altérations. Néanmoins, l'eau peut aussi circuler et provenir d'une autre source d'alimentation comme par exemple les remontées capillaires.

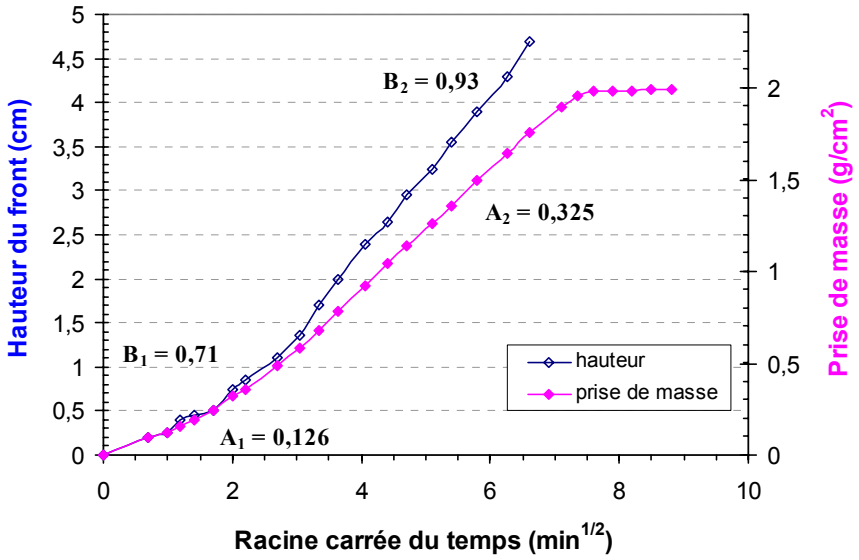


Figure V.3 : courbes d'imbibition pour un tuffeau altéré prélevé in-situ sur le château de Chambord (Brunet-Imbault, 1999)

La patine est donc une sorte de peau qui se formerait à la surface exposée au milieu extérieur. On pourrait considérer cet "épiderme" comme une protection naturelle de la pierre dans la mesure où il limite l'accessibilité de la structure interne de la pierre à l'eau et par conséquent, aux agents d'altérations (Brunet-Imbault, 1999). Dans un premier temps, c'est effectivement le cas et c'est pourquoi le calcin doit être protégé lors des restaurations et nettoyages. Mais au long terme, cette patine qui peut s'enrichir de gypse, provoque un début d'inhomogénéisation morphologique de la pierre, et ceci correspond en fait à un premier stade d'altération et une initiation des futures dégradations (Rautureau, 2001).

3. Description macroscopique

La simple observation visuelle confirme la modification morphologique de la face cyclée dans le cas du tuffeau blanc. La figure V.4 montre la face cyclée de l'échantillon de tuffeau avant l'essai de vieillissement par cyclage, et cette même face au bout des 50 cycles d'imbibition-séchage. On peut observer un léger changement de couleur, la surface étant devenue légèrement plus brunâtre. On observe aussi que certaines zones de la face cyclée ont un aspect vernissé et paraissent un peu plus compact que d'autres zones, la rugosité de surface y paraissant plus faible. La pierre semble ainsi générer une patine indurant la surface exposée au cyclage et ralentissant la pénétration de l'eau. Par contre, dans le cas de la pierre de Sébastopol (figure V.5), à part un léger brunissement, aucune modification morphologique de surface n'est visible.

cycle 1 **cycle 50**

Figure V.4 : photographies de la face cyclée dans le cas du tuffeau blanc

cycle 1 **cycle 50**

Figure V.5 : photographies de la face cyclée dans le cas de la pierre de Sébastopol

C'est pourquoi l'analyse microscopique qui va suivre ne concerne que le tuffeau blanc. Un vieillissement de 50 cycles d'imbibition-séchage n'est pas suffisant pour générer une altération visible par la mesure des cinétiques d'imbibition ou par l'observation macroscopique dans le cas de la pierre de Sébastopol.

4. Modification de l'espace poral

4.1. D'un point de vue visuel

Suite à cet essai de vieillissement, l'altération la plus notable se situe dans les premiers millimètres proches de la surface exposée avec la présence d'une patine bien visible sur certaines zones de la pierre. Les images acquises grâce à la loupe binoculaire (Figure V.6) sur une section polie d'un échantillon de pierre imprégné de résine montrent que localement, la surface présente un aspect plus compact sur environ trois millimètres d'épaisseur.

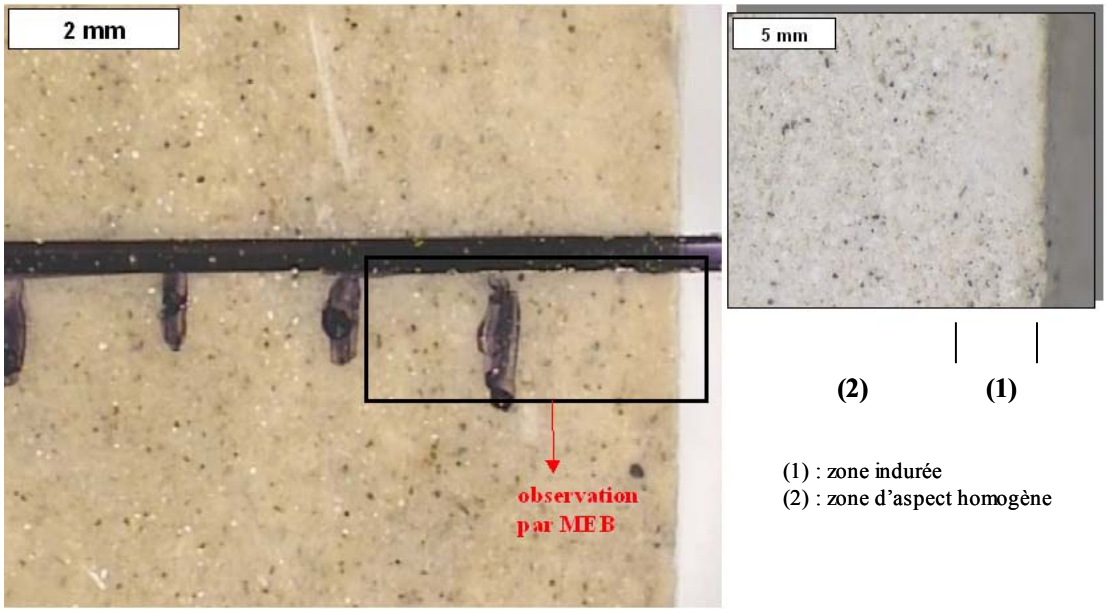


Figure V.6 : image acquise par loupe binoculaire d'une section polie du tuffeau cyclé (×10)
- en détail : section avant polissage -

Une zone d'environ 12 mm^2 a été sélectionnée à partir de l'observation par loupe binoculaire afin d'être observée en microscopie électronique à balayage (figure V.7). On observe une modification importante de la morphologie du milieu poreux dans le premier millimètre. En effet, cette zone présente un aspect beaucoup plus dense que le reste de l'échantillon. Une partie a été sélectionnée pour être observé avec un grossissement plus important (figure V.8). On observe un gradient d'organisation des grains solides par rapport à la surface. Sur le premier millimètre, les pores de grande taille sont absents et la structure de la pierre est formée par un agencement assez compact de petits grains, essentiellement des sphérules d'opale et des petits cristaux de calcite. Au delà de ce premier millimètre, on retrouve une morphologie correspondant plus à celle du cœur de la pierre avec

la présence de macropores ainsi que celle de grains de quartz et de calcite assez volumineux. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que cette zone d'aspect plus compact n'est pas formée de façon homogène et n'est pas répartie de façon régulière à la surface de la pierre. En effet, la surface est globalement plus indurée mais il existe des zones particulièrement denses comme l'illustrent les images précédentes.

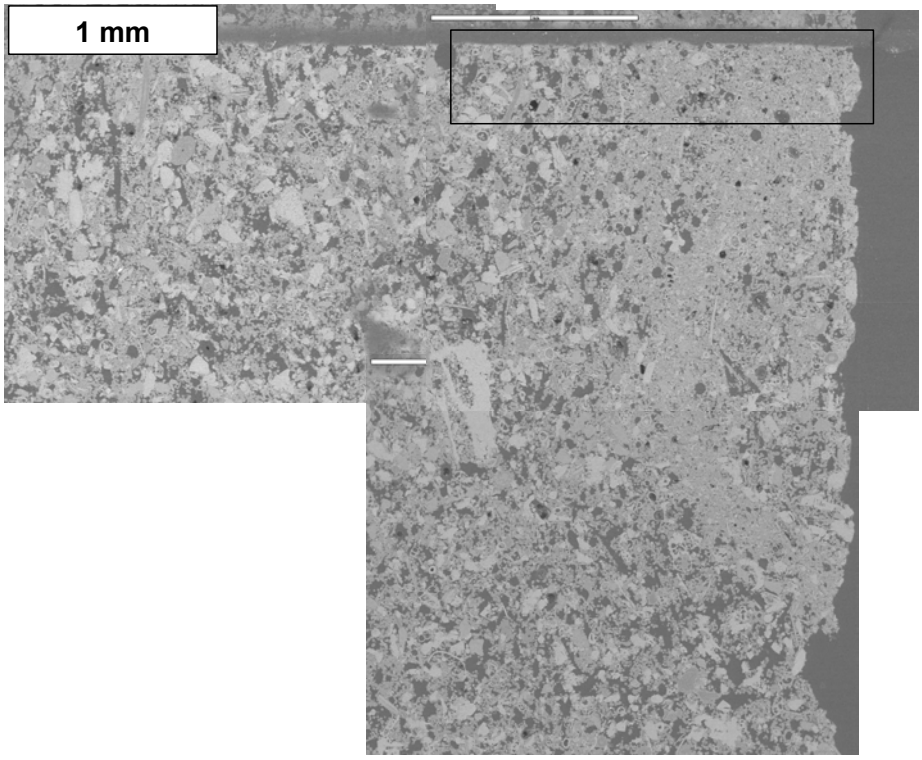


Figure V.7 : image acquise par Microscopie Electronique à Balayage d'une section polie du tuffeau cyclé (électrons rétrodiffusés ×50)

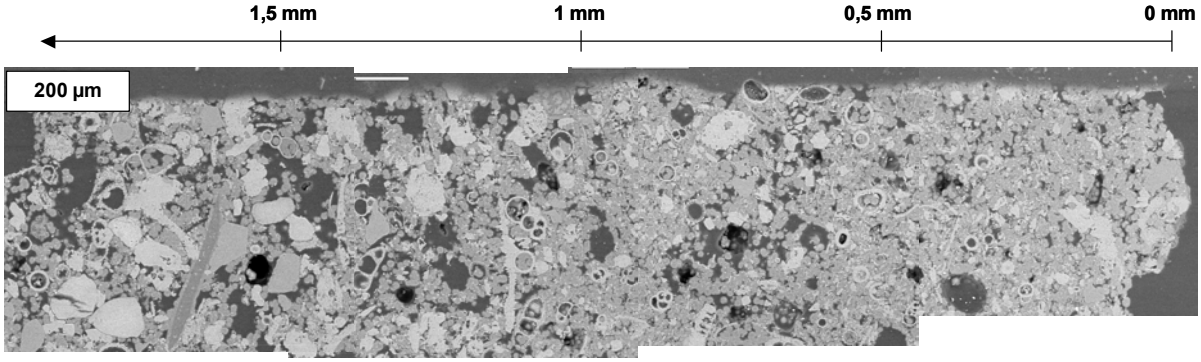
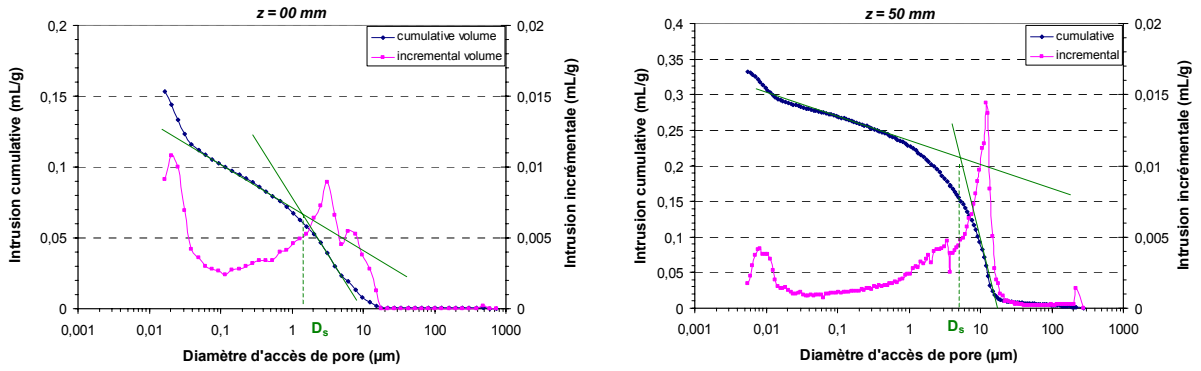


Figure V.8 : image acquise par Microscopie Electronique à Balayage d'une section polie du tuffeau cyclé (électrons rétrodiffusés ×200)

4.2. D'un point de vue quantitatif

L'analyse par porosimétrie au mercure a été effectuée sur deux échantillons : l'un englobant une zone de patine clairement formée et l'un prélevé au centre de l'éprouvette à une distance de 50 mm de la surface cyclée afin de servir de référence. Malheureusement, il est impossible de prélever la patine sans prélever une partie de la pierre sous-jacente. L'échantillon prélevé à z = 0 mm n'est donc pas pleinement représentatif de la patine car afin d'avoir suffisamment de matière à analyser, l'échantillon couvrait les trois premiers millimètres de la surface. Les résultats sont présentés à la figure V.9 et au tableau V.1. Les résultats de la pycnométrie Hélium sont présentés au tableau V.2.



(a) (b)

Figure V.9 : distribution porale obtenue par porosimétrie au mercure dans la zone de surface (a) et dans une zone de cœur (b)

	z = 00 mm (zone de patine)	z = 50 mm (zone de cœur)
Volume intrusif V_{Hg} (mL/g)	0,153	0,333
Densité sèche apparente ρ_a (g/cm^3)	1,71	1,43
Densité du squelette solide ρ_s (g/cm^3)	2,32	2,39
Porosité accessible au mercure N_{Hg}	26,2 %	39,9 %
Diamètre seuil D_s	1,5 µm	5 µm
Coefficient de dispersion C_d	19,5	31,9

Tableau V.1 : résultats de la porosimétrie au mercure pour le tuffeau vieilli par cyclage

	z = 00 mm (zone de patine)	z = 50 mm (zone de cœur)
Densité des solides ρ_s (g/cm^3)	2,53	2,52
Porosité totale N_{tot}	32,3 %	43,0 %

Tableau V.2 : résultats de la pycnométrie pour le tuffeau vieilli par cyclage

Les courbes d'intrusion du mercure sont très contrastées. Pour l'échantillon représentant la zone de cœur, la porosité accessible au mercure, le diamètre seuil d'accès de pore, le coefficient de dispersion ainsi que l'allure de la courbe d'intrusion du mercure sont quasiment similaires aux résultats concernant le tuffeau sain n'ayant pas subi de vieillissement par cyclage. Par contre, pour l'échantillon représentant une zone de patine, la morphologie du milieu poreux a grandement été modifiée. En effet, la porosité totale n'est que d'environ 30 % confirmant le fait que cette zone apparaît maintenant plus

dense. De plus, d'après les courbes d'intrusion au mercure, le volume correspondant à l'infraporosité et à la microporosité (diamètre de pores < 1 µm) est le même pour ces deux échantillons. Mais la différence importante de la distribution porale de la zone de patine réside dans la forte diminution du volume de la mesoporosité qui représentait pourtant la majeure partie de l'espace porale du ce tuffeau. L'effet est beaucoup plus marqué sur la mesoporosité de type III (1 à 10 µm) car cette famille de pores correspond au diamètre d'entrée à la plupart des macropores. La proportion de pores de grande taille est quasiment nulle dans cette zone d'après les observations microscopiques, et de par l'effet "bouteille d'encre" propre à la porosimétrie au mercure, il convient que le volume correspondant à un diamètre d'accès de pore compris entre 1 et 10 µm soit le plus affecté. Par ailleurs, cette absence de macroporosité et cette diminution de la mesoporosité entraîne une diminution appréciable du coefficient de dispersion car le volume poral étant déplacé vers les pores de petite taille, il est donc moins étalé. De plus, le diamètre seuil d'accès de pore est de 1,5 µm dans la zone de patine contrairement à 5 µm pour le tuffeau non altéré. Cette réduction du diamètre seuil dans la zone de patine est responsable de la forte diminution de la cinétique d'imbibition sur les deux premiers centimètres de l'éprouvette (zone 1). En effet, la patine formée par le transport de matière dû aux cycles d'imbibition-séchage induit un comblement de la macroporosité et donc une réduction du diamètre effectif du réseau poreux sur les trois premiers millimètres de l'éprouvette. Ceci a pour effet de limiter la pénétration de l'eau dans la pierre et cet effet se fait encore ressentir même à deux centimètres de profondeur. Au delà, la présence de pores de plus grande taille dans le reste de l'éprouvette facilite le déplacement de l'eau qui peut donc progresser plus rapidement conformément à l'effet de la taille du pore capillaire proposé par le modèle de Washburn.

5. Modification minéralogique

La pierre a été soumise à un vieillissement artificiel par cyclage imbibition-séchage. Comme le témoigne la présence d'une patine formée de manière plus ou moins hétérogène, c'est la zone de la pierre proche de la surface exposée qui a subi le plus d'altérations.

5.1. D'un point de vue visuel

La figure V.10 présente l'aspect de surface de la zone altérée après 50 cycles. D'un point de vue macroscopique, on observe nettement que certaines zones indurées ont un aspect beaucoup plus lisse que d'autres avec une coloration plus soutenue. Cette couleur légèrement brunâtre spécifique à cette zone de surface fortement indurée s'observe bien sur l'image vue à la loupe binoculaire de la même section précédemment observée au microscope électronique à balayage (figure V.11).

L'observation par microscopie confirme la modification morphologique de la face cyclée. Sur la majeure partie de celle-ci, la pierre présente un aspect moins rugueux où les macropores de surface semblent moins importants et moins nombreux. De plus, les différents minéraux constitutifs de la

surface semblent être recouverts par une sorte de pellicule de calcite recristallisée. Ce fait s'observe très bien à fort grossissement où on peut voir des sphérules d'opale recouvertes totalement par une gangue de calcite et d'autres sphérules qui commencent à être enveloppées par la calcite. Alors que sur la zone d'aspect vernissée, la surface paraît très compacte avec une quasi-absence de rugosité, la calcite ayant recouvert tous les grains forme une sorte de peau à la surface de l'éprouvette.

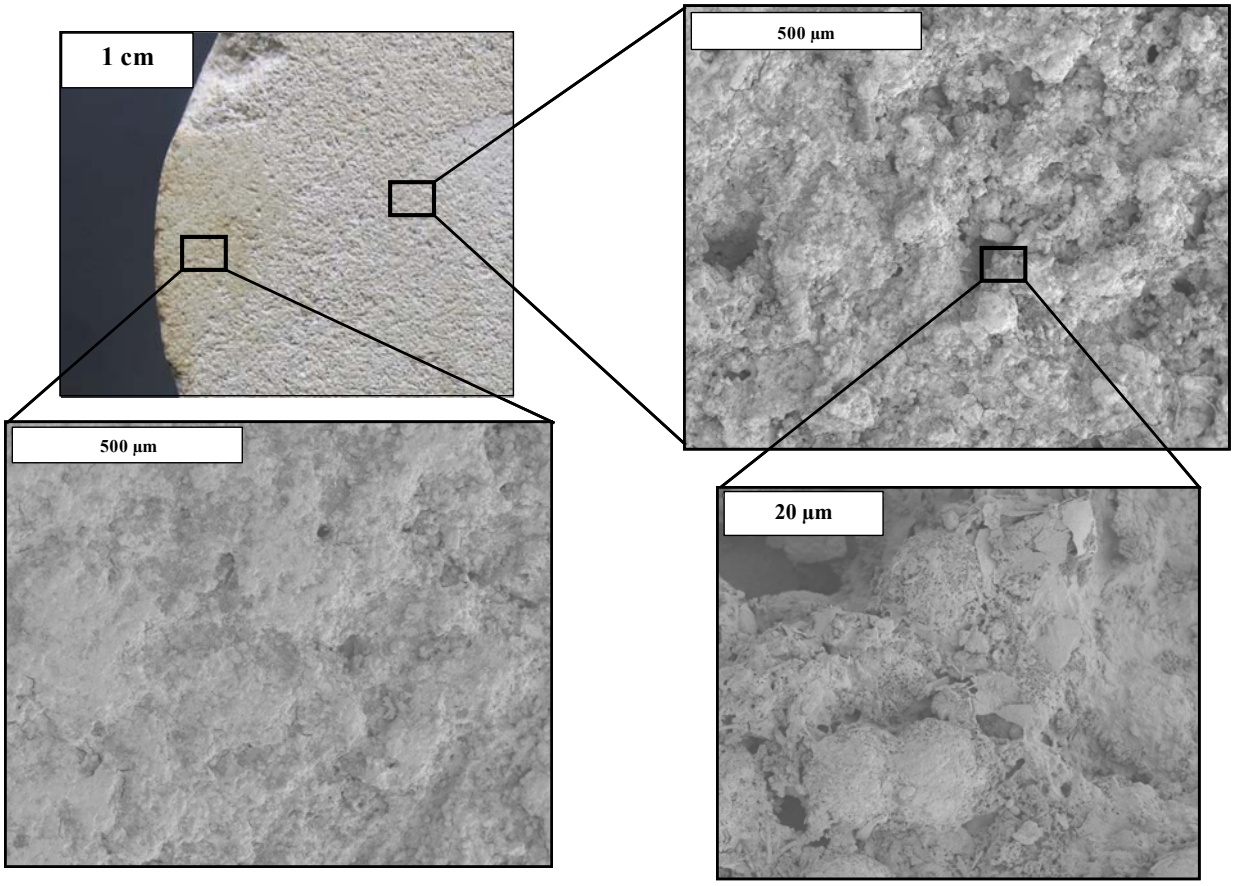


Figure V.10 : *image acquise par Microscopie Electronique à Balayage de la surface du tuffeau cyclé* (*électrons secondaires* ×100 à ×2000)

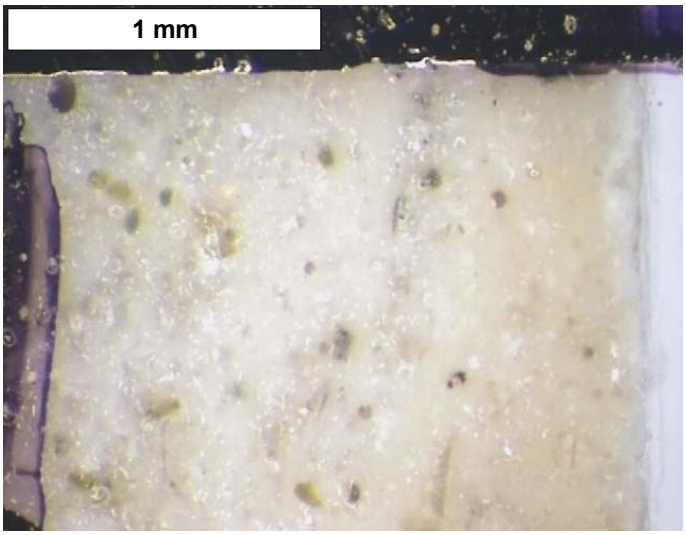


Figure V.11 : image acquise par loupe binoculaire d'une section polie du tuffeau cyclé (×50)

5.2. D'un point de vue qualitatif

L'objectif est de déterminer quelles sont les différents minéraux qui composent la pierre en œuvre et d'observer l'évolution minéralogique de la surface cyclée jusqu'au cœur de la pierre. La méthodologie est la même que celle utilisée au chapitre I.

5.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

L'observation des éventuelles modifications minéralogiques a été effectuée jusqu'au milieu de l'éprouvette. Cette fois-ci, on ne considère que le quartz et la calcite comme phases principales car aucune trace de gypse n'a été décelée. L'absence de gypse est normale car l'eau utilisée pour le cyclage ne contient aucune source de polluant. On peut remarquer également l'absence d'oxalate de calcium dont la présence est pourtant courante sur les patines naturelles. La variation des proportions relatives des intensités diffractées de ces phases suivant la profondeur par pas de 5 mm est représentée à la figure V.12. La méthode utilisée n'étant pas rigoureusement quantitative, il existe une variabilité des résultats donnant la proportion relative des phases majeures générant une incertitude trop importante en comparaison des faibles modifications de composition minéralogique. On ne peut donc pas conclure qu'il y ait de modifications importantes des proportions relatives des phases principales bien que la proportion de calcite semble être plus importante en surface.

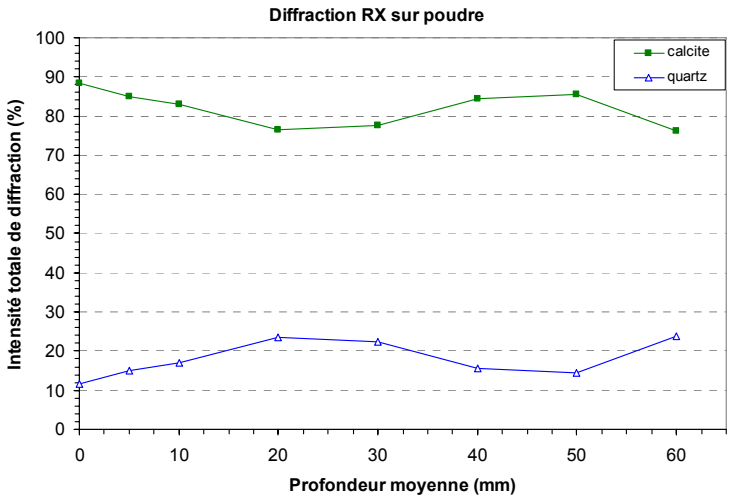


Figure V.12 : variabilité des phases majeures d'après les diffractogrammes sur poudre

5.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X sur massif

Les résultats de diffraction des rayons X sur massif permettent de suivre l'évolution des proportions relatives du quartz et de la calcite de manière plus précise sans séparer la zone superficielle du reste de la pierre (figure V.13). Aux effets d'orientation près, les proportions relatives de calcite et de quartz sont globalement stables autour de leur position moyenne : 10 % pour le quartz et 90 % pour la calcite.

On peut toutefois remarquer que la proportion de calcite est légèrement plus importante dans le premier millimètre. A noter que cette répartition ne tient pas compte des autres minéraux comme l'opale et les minéraux argileux, ce qui peut être évidemment une hypothèse contestable. Ces résultats différent de ceux de plusieurs patines naturelles car il n'y a pas de présence de gypse (Brunet-Imbault, 2000) ni une différence notable entre les proportions de calcite et de quartz (Brunet-Imbault, 2004), et de ceux du chapitre I qui présentait un tuffeau à un stade d'altération plus élevé.

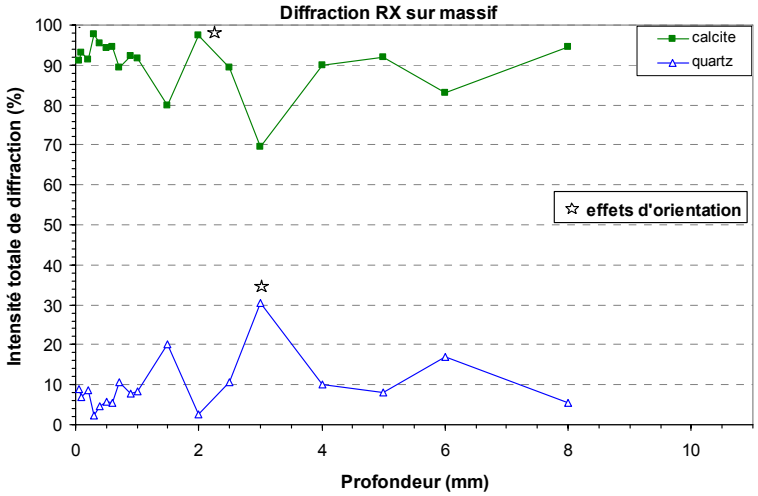


Figure V.13 : variabilité des phases majeures d'après les diffractogrammes sur massif

5.3. D'un point de vue quantitatif

5.3.1 : Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique a été effectué par ICP sur un échantillonnage de poudre prélevé tous les cinq millimètres. Les résultats sont présentés au tableau V.3 et la répartition massique des phases principales est présentée à la figure V.14. Il n'y a globalement pas d'évolution minéralogique importante suivant la profondeur, et la teneur en calcite est environ la même que celle du tuffeau non vieilli par cyclage. Cela confirme les mesures faites par diffraction des rayons X. Les zones de patine n'ont donc pas une proportion en calcite beaucoup plus importante que dans le reste de la pierre car les mesures sont globales et non localisées. Concernant la coloration brunâtre de la patine, il est possible qu'elle soit due à un enrichissement en oxyde de fer. La teneur en fer mesurée dans la zone superficielle n'est pas significative mais un simple enrichissement de quelques ppm suffit pour accentuer la couleur.

Profondeur (mm)	z = 00	z = 05	z = 10	z = 15	z = 20	z = 30	z = 40	z = 50	z = 80
SiO_2	41,87	42,18	42,86	42,84	42,57	40,82	41,25	41,66	40,83
CaO	29,48	28,99	28,85	29,63	28,02	28,89	29,45	29,83	29,15
Al_2O_3	1,56	1,52	1,55	1,6	1,56	1,56	1,6	1,62	1,61
Fe_2O_3	0,88	0,84	0,81	0,87	0,86	0,86	0,86	0,85	0,81
MgO	0,53	0,51	0,50	0,52	0,52	0,52	0,53	0,54	0,53
Na_2O	0,11	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,06	0,07	0,06
K_2O	0,54	0,50	0,49	0,51	0,51	0,51	0,52	0,55	0,52
TiO_2	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13
P_2O_5	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03
perte au feu	24,63	24,17	24,16	24,2	24,27	24,48	24,48	24,54	24,48
total	99,78	98,95	99,45	100,41	98,55	97,88	98,91	99,82	98,16

Tableau V.3 : résultats des analyses chimiques par ICP sur les éléments majeurs (en % de la roche séchée à 110°C) pour le tuffeau cyclé

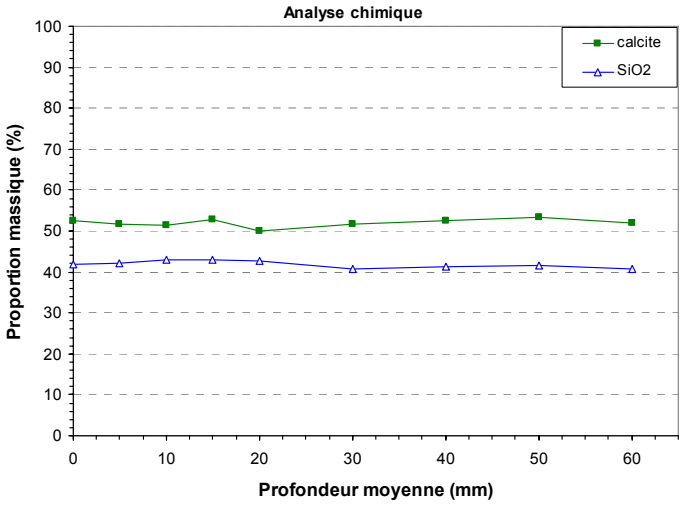
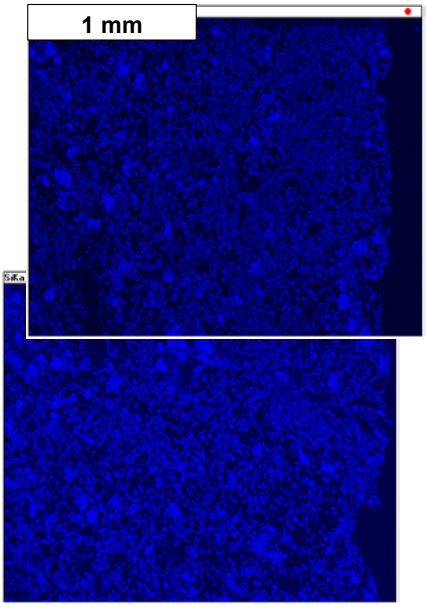


Figure V.14 : variabilité des phases majeures d'après les analyses chimiques

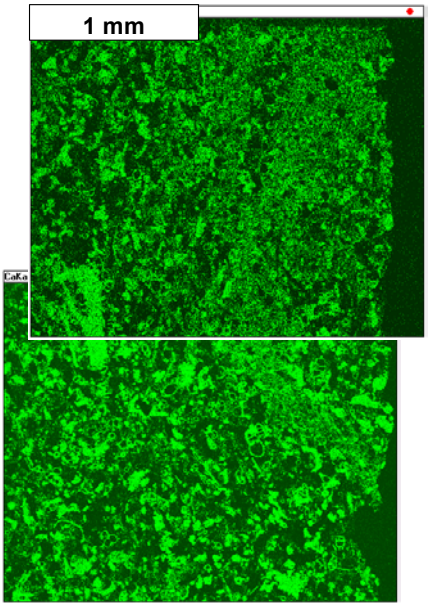
5.3.2. Cartographie élémentaire

La cartographie des éléments principaux – silicium, calcium, aluminium, fer, soufre – est présentée à la figure V.15 et a été réalisée sur une zone proche de la surface couvrant deux millimètres de profondeur et contenant une partie d'une zone indurée comme indiqué sur la figure V.7. La cartographie du soufre n'est pas présentée car aucun signal du soufre n'a été détecté par la microanalyse, confirmant les mesures faites par diffraction de rayons X qui ne signalaient pas la présence de gypse. Concernant la répartition des autres éléments, il y a une très nette différence entre la zone compacte qui correspond à la patine (vue sur la figure V.15) et le reste de la pierre. En effet, dans cette zone, on observe une assez forte concentration de silicium et de calcium mais ces signaux correspondent tous à des grains d'assez petites tailles. Contrairement aux zones non patinées, il n'y a quasiment pas de grains de calcite de grande taille ($\phi > 100$ µm), de même que pour la silice, ce qui signifierait que les grains de quartz sont un peu moins présents. Ceci est en accord avec les résultats de diffraction de rayons X sur massif où l'on constatait une légère diminution du quartz sur le premier

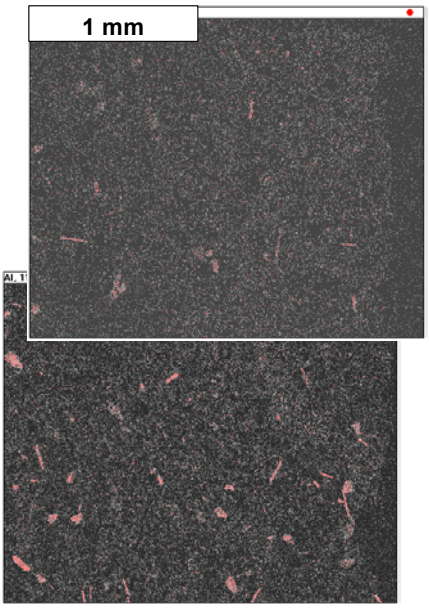
millimètre. La présence du silicium serait due principalement aux sphérules d'opale qui sont en forte proportion dans cette zone indurée, et celle du calcium serait due à la précipitation de petits cristaux de calcite comblant la majeure partie de l'espace poral et recouvrant les sphérules d'opale. Par ailleurs, au regard des signaux de l'aluminium et du fer, il est aussi intéressant de remarquer la quasi-absence des minéraux argileux dans la zone indurée présentée sur cette image.



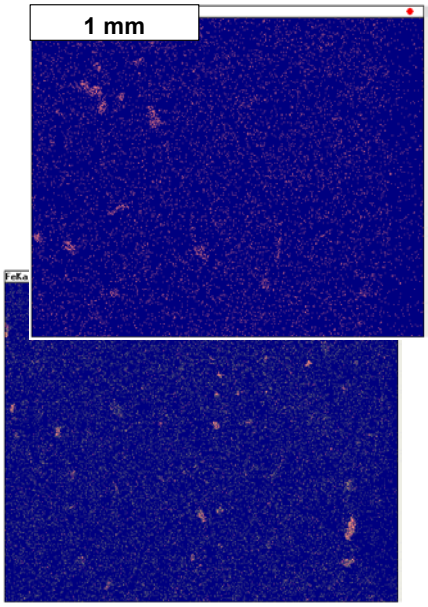
(a) : silicium



(b) : calcium



(c) : aluminium



(d) : fer

Figure V.14 : cartographie par analyse EDX de Si, Ca, Al et Fe effectué à partir de la surface cyclée jusqu'à une profondeur de 2 mm

6. Conclusion

L'analyse des différents types d'altérations rencontrées dans les pierres en œuvre montre que le vecteur principal de l'altération est l'eau. Et parmi tous les agents d'altération, les sels solubles tiennent un rôle majeur dans la dégradation des pierres mises en œuvre. La halite NaCl, la thénardite Na_2SO_4 et surtout le gypse $CaSO_4,2H_2O$ provenant de la dissolution de la calcite et de sa recombinaison avec le soufre dissous, font partie des sels les plus fréquents et les plus destructeurs. Ainsi, de nombreuses études de vieillissement par cyclage ont été réalisées afin d'observer le comportement des pierres en laboratoire face à différents agents d'altération (Goudie, 1999 ; Benavente, 2001 ; Nicholson, 2001 ; Angeli, 2006 ; Van, 2006). Pour simuler le vieillissement des pierres, divers paramètres peuvent être testés comme par exemple, le type de polluants, le type d'imbibition (partielle ou complète), le sens des mouvements d'eau, les conditions et le temps de séchage. Dans cette présente étude, les deux pierres ont subi le même essai de vieillissement qui consiste en l'application de simples cycles d'imbibition et de séchage complets avec de l'eau pure.

L'essai de vieillissement par des cycles d'imbibition-séchage sur une même face n'a pas le même effet sur ces deux pierres. La pierre de Sébastopol ne présente aucune altération au bout de 50 cycles. Dans cette pierre, essentiellement macroporeuse, l'absorption d'eau par voie liquide y est très forte, mais le drainage est lui aussi important et la rétention d'eau très faible. L'eau est donc moins présente dans cette pierre, et ses effets (dissolution, transport de matière) en sont donc plus limités. De plus, la structure macroporeuse de la pierre de Sébastopol fait que les pores sont plus difficiles à entraver, l'effet d'une éventuelle altération est donc moins visible par le test d'imbibition. Pour le tuffeau blanc, possédant une grande variété minéralogique et porale ainsi qu'une vitesse d'absorption d'eau par imbibition et une capacité de rétention très élevées, les cycles imposés dans l'essai de vieillissement ont induit rapidement le début du développement d'une patine (zone de la pierre plus dense et moins perméable proche de la surface) sur la face cyclée au bout seulement d'une quarantaine de cycles. Le tuffeau présentant une forte surface spécifique et la présence de l'eau y étant plus importante, le phénomène de dissolution est alors un peu plus favorisé dans le cas de cette pierre. Cette induration superficielle est due principalement à une accumulation de cristaux de calcite de petite taille. En conséquence, cette patine étant de plus dénuée de gypse, il s'agit plus spécifiquement de ce que l'on appelle le calcin. La formation de ce calcin a amené localement une diminution de la porosité de l'ordre de 50 % ainsi qu'une forte réduction de la taille moyenne des pores. Ainsi, au fur et à mesure que la patine se forme, le temps nécessaire à l'imbibition se ralentit fortement, ce qui limite la pénétration de l'eau. Ces résultats sont en accord avec les essais effectués par Chéné qui a reconstitué en laboratoire des transferts hydriques susceptibles de provoquer des altérations sur un bloc de tuffeau (Chéné, 1999a ; Chéné, 1999b). Ses essais de vieillissement consistaient en des cycles d'imbibitions (30 min) et de séchages (23 h 30 min) partiels. L'eau ne pénétrant pas dans toute l'éprouvette, l'effet du cyclage est donc moins intense que celui qui a été utilisé ici. C'est pourquoi il constate une

diminution significative de la cinétique d'imbibition sans observer de nettes ruptures de pentes sur les courbes d'imbibition.

En outre, les résultats de cette étude montrent donc clairement que de simples mouvements d'eau distillée (sans polluant ajouté) peuvent provoquer une altération dans une pierre calcaire comme le tuffeau. Il faut aussi remarquer que l'eau distillée est naturellement légèrement acide (pH ≈ 5,5) du fait de la solubilisation d'une partie du CO_2 atmosphérique qui acidifie l'eau, l'effet de dissolution y est donc plus accentué par rapport à une eau parfaitement pure. Et par ailleurs, le test d'imbibition qui est un test très simple tant au niveau de la réalisation que du dépouillement pourrait être considéré comme un test témoignant de l'état d'altération dans la pierre.

Dans le domaine de la restauration, la recherche de la compatibilité entre le matériau original et celui de substitution est essentielle car la juxtaposition de pierres incompatibles peut favoriser leur dégradation (cf. chapitre I). Dans cette étude, les deux pierres calcaires étudiées, malgré certaines caractéristiques principales (porosité totale, résistance mécanique) proches, possèdent des morphologies et des propriétés hydriques très différentes. De plus, elles ont un comportement très différent face à un même processus d'altération. Ainsi, grâce à cet essai de vieillissement, et au regard de leur constitution morphologique et de leurs propriétés hydriques, on peut dire que le tuffeau blanc de Saumur et la pierre de Sébastopol sont clairement incompatibles.

En effet, la juxtaposition de ces deux pierres ne présentant pas la même aptitude à laisser circuler les fluides peut accélérer la dégradation de l'une d'entre elles. A partir des données morphologiques et hydriques concernant ces deux pierres, un modèle extrapolé de leur comportement face au vieillissement peut ainsi être schématisé à la figure V.16 :

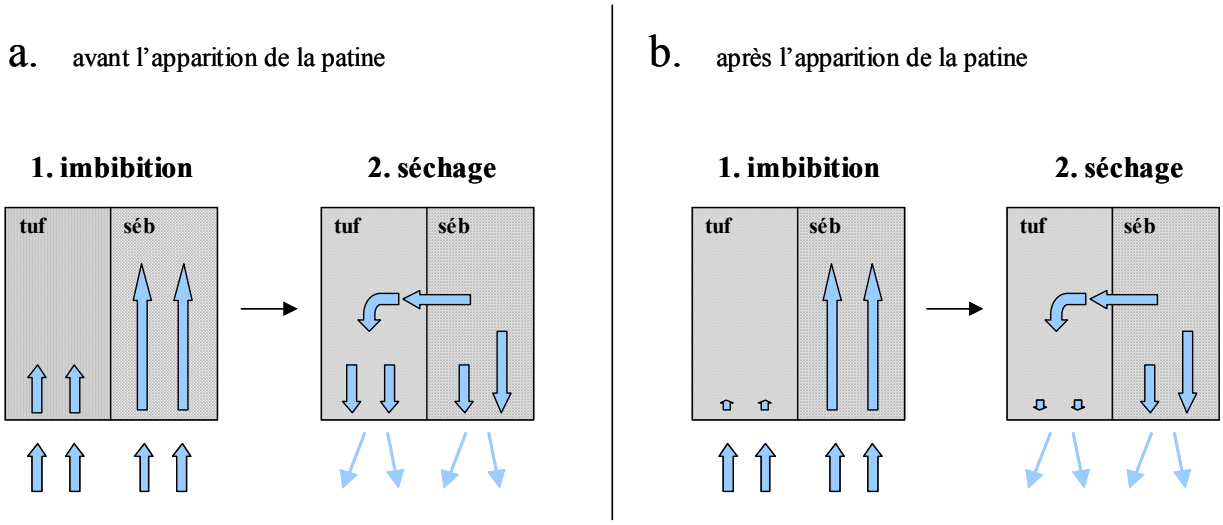


Figure V.16 : modèle de comportement du tuffeau juxtaposé à la pierre de Sébastopol face au vieillissement par cyclage imbibition-séchage

Considérons un bâtiment sur lequel un moellon de pierre de Sébastopol est juxtaposé à un moellon de tuffeau blanc. Quand ces pierres seront exposées pendant un même temps donné à un apport d'eau

venant de l'extérieur (pluies, remontées capillaires, …), l'eau pénétrerait 2 à 3 fois plus en profondeur dans la pierre de Sébastopol étant données ses fortes propriétés d'imbibition. Ensuite, les cinétiques d'évaporation étant quasiment les mêmes, l'eau s'évacuera à la même vitesse. Néanmoins, le tuffeau blanc, ayant une capacité de rétention d'eau et un pouvoir capillaire plus fort que la pierre de Sébastopol, absorberait une partie de l'eau que celle-ci aura absorbée par l'extérieur. Suite au vieillissement et à la création d'une patine sur le tuffeau, l'absorption de l'eau par le tuffeau peut se limiter fortement, alors que celle de la pierre de Sébastopol sera toujours aussi importante, et celle-ci pourra continuer à transmettre une partie de l'eau qu'elle aura absorbé au tuffeau blanc qui peinera de plus en plus à l'évacuer. Les mouvements d'eau seront donc plus importants dans le tuffeau, ce qui amplifierait les phénomènes de dissolution-recristallisation ou les actions des polluants amenés de l'extérieur. Ainsi, la juxtaposition de ces deux pierres incompatibles aurait pour conséquence l'accélération de l'altération du tuffeau blanc car celle-ci absorberait plus d'eau que si elle avait été seule ou juxtaposée à une autre pierre ayant les mêmes propriétés hydriques. A partir de cette observation, on peut essayer de mettre en exergue quelques règles de bonne utilisation des pierres lors des travaux de restauration comme le fait que la similarité des propriétés hydriques (rétention, transport de l'eau sous forme liquide et gazeuse) doit être le facteur capital pour les problèmes de compatibilité. Dessandier (2003) a, par exemple, proposé un indice de compatibilité entre pierres qui tient compte principalement de la résistance mécanique, du coefficient d'absorption d'eau (coefficient d'Hirschwald – saturation à 48h) et du coefficient massique d'imbibition, en plus du simple aspect visuel. Néanmoins, il faut aussi remarquer que cette vision du schéma d'incompatibilité entre deux pierres n'est pas pleinement réaliste étant donné la mise en œuvre des pierres sur un bâtiment car il est nécessaire de prendre aussi en compte le rôle du mortier qui sert à relier les pierres entre elles.

Chapitre 6 :

La compatibilité pierre-mortier : Comportement hydrique et mécanique des joints de mortier

C'est le chant des galets qui enseigne la manière de bâtir un mur ... Et quand le galet ne se trouve pas bien dans un mur, le mur ne se trouve pas bien debout !

[Pierre Jakez Hélias]
Extrait de Les autres et les miens

Chapitre 6 :
La compatibilité pierre-mortier : Comportement hydrique et mécanique des joints de mortier

Ce chapitre est consacré à la formulation et à la caractérisation d'un mortier approprié et compatible avec les pierres étudiées. Le mortier est préparé à partir de la pierre concassée et de chaux aérienne. Afin de déterminer la formulation idéale du mortier sur le plan de la compatibilité, une étude de la pâte de mortier est réalisée ainsi que l'analyse du comportement mécanique et hydrique du mortier durci.

1. Introduction

Un édifice est constitué de pierres de construction mais aussi de mortier qui sert de liants entre les blocs de pierre. Ainsi, pour étudier les phénomènes de dégradation à l'échelle du bâtiment, il est nécessaire de considérer l'ensemble "pierres et mortier", et donc de regarder les effets de structure. Le mouvement de l'eau à travers les pierres dépend également du type de mortier qui est employé comme rejointoiement dans la construction des monuments. La compatibilité des mortiers avec les pierres demeure un facteur principal dans la restauration et la conservation des monuments, car un mortier incompatible avec les pierres de construction favoriserait la rapide dégradation de celles-ci (cf. paragraphe 1.4.1 du chapitre I).

Depuis de nombreux siècles, les mortiers à base de chaux sont généralement employés pour la construction des monuments à base de pierre (Moropoulou, 2000 ; Biscontin, 2002 ; Fassina, 2002 ; Bianchini, 2004). Deux types principaux de chaux (Ecole d'Avignon, 2003) sont utilisés :

(i) la chaux aérienne (également appelée chaux hydratée) fabriquée à partir de calcaires relativement purs qui durcit à l'air en raison de la carbonatation et,

(ii) la chaux hydraulique naturelle fabriquée à partir de pierres argilo-calcaires avec les impuretés réactives de silice et d'aluminium qui durcit en présence d'eau.

Avec le développement du ciment Portland à la fin du XIXème siècle, de nombreuses restaurations ont été entreprises en utilisant un mortier de ciment qui est plus facile à mettre en œuvre que les mortiers classiques à base de chaux. Malheureusement, son emploi pour le rejointoiement des pierres est désastreux, surtout s'il est employé sur des pierres calcaires (Bromblet, 2002). Les caractéristiques chimiques du ciment (essentiellement sa teneur en sels alcalins) sont incompatibles avec les pierres

calcaires. En outre, les mortiers de ciment sont durs et imperméables, ce qui favorise l'accumulation de l'eau dans la pierre et constitue une zone qui augmente la dissolution et la recristallisation de tous les sels contenus. Plusieurs études ont montré que les sels solubles transportés par l'eau de pluie ou tirés directement du joint de mortier s'accumulent à l'interface pierre/mortier où ils peuvent contribuer à la rapide dégradation des pierres (O'Brien, 1995 ; Rodriguez-Navarro, 1999 ; Scherrer, 1999).

Ainsi, il est préférable d'utiliser, et en particulier pour les pierres calcaires, des mortiers ayant une composition chimique proche des pierres utilisées lors des travaux de construction ou de restauration des monuments. C'est pourquoi les mortiers utilisés en restauration sont des mortiers à base de chaux avec comme agrégats, du sable de rivière ou bien des fragments issus de la pierre elle-même. Cependant, il est aussi important de comprendre le comportement au niveau de la compatibilité entre la pierre et le mortier en se basant sur des paramètres physiques et mécaniques. En effet, les propriétés de transfert de l'eau entre la pierre et le mortier sont un facteur déterminant pour la durabilité de la construction. Ainsi, de nombreuses études de cas ont été entreprises pour étudier le degré de compatibilité pierres/mortier (Al-Saad, 2001 ; Degryse, 2002 ; Binda, 2003 ; Maravelaki-Kalaitzaki, 2005 ; Beck, 2007). Dans notre étude sur le tuffeau et la pierre de Sébastopol, nous avons opté pour des mortiers à base de chaux aérienne qui est le liant le plus historiquement utilisé, et de poudre de pierre comme agrégats. En effet, en plus du caractère compatible chimiquement, l'utilisation de la poudre de pierre pour la fabrication du mortier a aussi pour objectif la valorisation des déchets de carrière lors de la taille des blocs de pierre.

2. Caractérisation des matériaux utilisés

2.1. La chaux aérienne

2.1.1. Composition chimique

La chaux aérienne utilisée (chaux calcique CL90) a été élaborée par l'entreprise française Baltazar & Co à partir d'un calcaire très pur (plus de 95 % de $CaCO_3$). Les analyses minéralogiques par diffraction des rayons X et chimiques par ICP et ATG montrent que cette chaux en poudre est composée essentiellement de portlandite $Ca(OH)_2$ à plus de 90 % en masse. La principale impureté réside en la présence de calcite $CaCO_3$ représentant un peu moins de 10 % de la chaux aérienne, et résultant vraisemblablement d'une carbonatation avec le dioxyde de carbone de l'air environnant. La densité des solides mesurée par pycnométrie Hélium est de 2,21 g/cm^3, ce qui est assez proche de la valeur de la densité de la portlandite (ρ_s [$Ca(OH)_2$] = 2,23).

2.1.2. Granulométrie de la chaux en poudre

La figure VI.1 montre la répartition en taille de grains effectuée par granulométrie laser pour la chaux aérienne utilisée. En effet, cette chaux est très fine avec plus de 90 % de matières passant à

travers le tamis de 80 µm. Les différentes particules de chaux sont donc de très petites dimensions et plus de la moitié des grains possède une taille comprise entre 5 µm et 20 µm, et les plus gros ne dépassent pas 50 µm de diamètre. La densité de la portlandite étant très faible et les grains constituant la poudre étant assez fins, la densité sèche en vrac de la chaux en poudre (norme EN 459-2) est relativement faible, d'environ 0,36 g/cm^3 (± 0,05 g/cm^3).

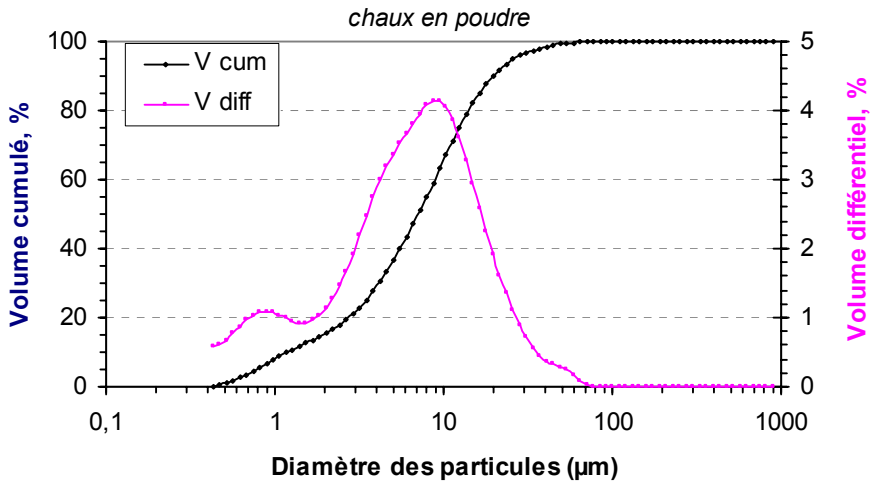


Figure VI.1 : granulométrie laser des grains de la chaux aérienne en poudre

2.2. La poudre de pierre

2.2.1. Composition chimique

Les poudres issues du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol possèdent la même composition chimique et minéralogique que les pierres. Les proportions des minéraux principaux sont rappelées au tableau VI.1.

	Tuffeau blanc	Pierre de Sébastopol
Composition chimique	Calcite ≅ 50%, Opale CT ≅ 30%, Quartz ≅ 10%, Minéraux argileux ≅ 10%	Calcite ≅ 80%, Quartz ≅ 20%,
Densité des solides (g/cm^3)	2,54 ± 0,01	2,70 ± 0,01
Densité sèche en vrac (g/cm^3)	0,84 ± 0,05	1,02 ± 0,05

Tableau VI.1 : Caractéristiques principales des poudres de pierre

2.2.2. Granulométrie de la poudre de pierre

Afin de travailler avec une poudre conçue de manière reproductible et représentative des déchets de taille des pierres, une analyse granulométrique par série de tamis a été effectuée sur la poudre issue du sciage des deux pierres. Les résultats sont présentés à la figure VI.2.

On constate une différence importante entre les deux poudres de pierre, ceci étant dû à la différence de taille des grains constitutifs du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol. La majorité des grains de la

poudre de Sébastopol sont de taille comprise entre 100 µm et 200 µm, confirmant les mesures faites au chapitre II concernant la pierre cohésive. Concernant la poudre de tuffeau, les trois quarts des grains ont une taille inférieure à 63 µm, témoignant de la relative finesse des grains de cette pierre. Ainsi, pour compléter la courbe granulométrique de la poudre de tuffeau, une analyse par granulométrie laser a été effectuée et ses résultats sont présentés à la figure VI.3. On observe une allure proche des résultats du chapitre II où il y a une grande majorité de grains d'une taille d'environ 20 µm (les sphérules d'opale CT et la plupart des grains de calcite) et de nombreux grains de plus grande taille.

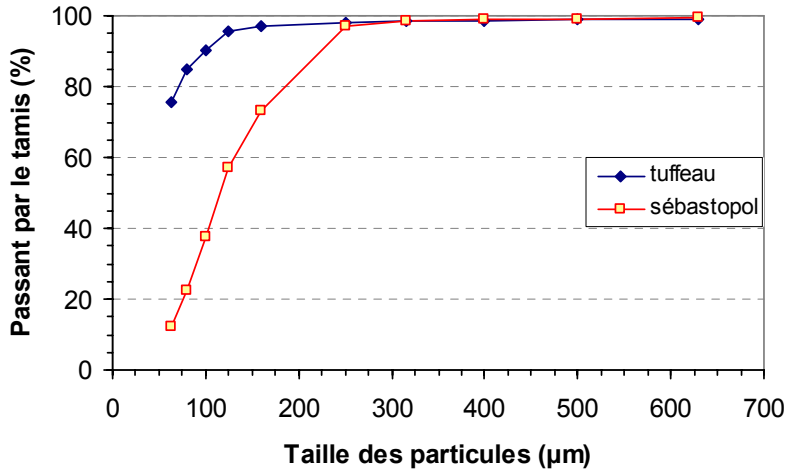


Figure VI.2 : granulométrie par série de tamis des poudres de sciage des pierres

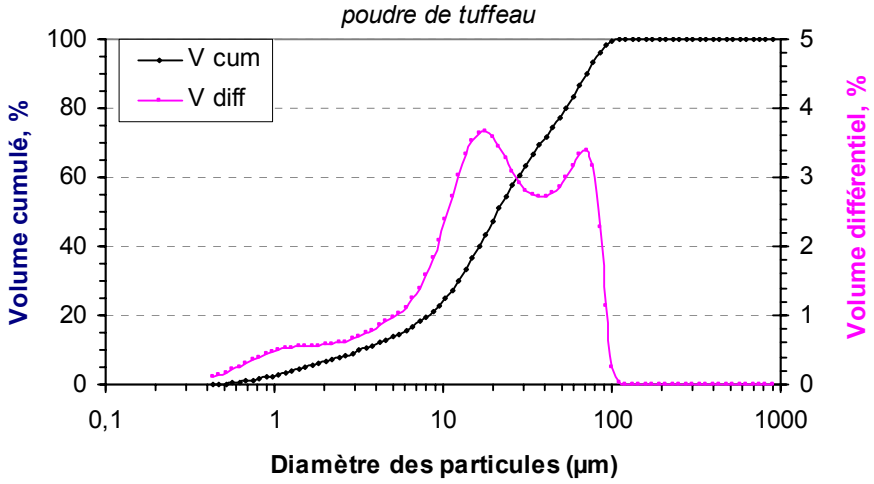


Figure VI.3 : granulométrie laser des grains de la poudre de tuffeau

D'après l'analyse granulométrique, il vient que, pour les deux pierres, la quasi-totalité des grains de la poudre de pierre sont de taille inférieure à 300 µm. Pour cette raison, le protocole de conception de la poudre de pierre fait intervenir le concassage des pierres par un mixeur suivi d'un tamisage par un tamis de 315 µm afin d'obtenir une poudre de pierre relativement homogène.

Du fait de la différence de densités des minéraux constitutifs et de la répartition en taille de grains, les densités sèches en vrac des poudres de tuffeau et de Sébastopol (tableau VI.1) sont assez différentes : 0,84 g/cm^3 pour la poudre de tuffeau et 1,02 g/cm^3 pour la poudre de Sébastopol. Il faut néanmoins remarquer qu'un simple léger tassement a une influence importante sur les valeurs de la densité apparente de la poudre car celle-ci peut alors varier de plus de 50 %.

2.2.3. Réactivité à la chaux

Afin d'évaluer le caractère pouzzolanique des poudres de pierre utilisées pour la confection du mortier, la réactivité pouzzolanique des échantillons dans une solution de chaux a été étudiée par l'essai chapelle (Salvador, 1995 ; Chinje-Melo, 2004). Cet essai exprime le potentiel de réactivité chimique des matériaux vis-à-vis de la chaux. Le principe de cet essai est de faire réagir pendant 16 heures à 100°C sous un réfrigérant ascendant, 1 gramme de poudre dans une solution de chaux à saturation (soit c_0 = 1,65 g/L à 20°C). Après refroidissement et filtration, la concentration $\boldsymbol{c}$ de la solution restante est mesurée par titrage avec une solution de HCl à une concentration de 0,1 mol/L. La réactivité à la chaux s'écrit sous la forme du pourcentage de chaux ayant réagi avec 1 gramme d'échantillon suivant la formule suivante $R = (c_0 - c)/c_0$. Les résultats peuvent aussi être exprimés sous la forme de la masse de chaux ayant réagi avec 1 gramme d'échantillon. Sur plusieurs essais concordants, la réactivité à la chaux de la poudre de tuffeau est de 58 % (± 5 %), soit 0,20 g/g. Cette valeur est loin d'être négligeable (Chinje-Melo, 2004) et indique qu'une réaction pouzzolanique est possible entre la chaux et la poudre de tuffeau. Cette réaction peut être attribuée aux minéraux argileux mais aussi aux grains fins de silice que l'on peut trouver dans cette pierre (Bénézet, 1999). La réactivité à la chaux de la poudre de Sébastopol est totalement différente car elle est de seulement 8 % (± 5 %), soit 0,03 g/g. Sans être totalement nulle, cette valeur de réactivité est très faible traduisant le caractère non pouzzolanique de la poudre de Sébastopol.

La quasi-absence de réactivité de la poudre de Sébastopol avec la chaux ne permettant pas la conception d'un mortier adéquat pour des faibles teneurs en chaux, la suite de l'étude présentée ici ne concernera que le mortier à base de poudre de tuffeau.

3. Etude de la pâte de mortier et préparation

3.1. Consistance de la pâte de mortier

La consistance de la pâte de mortier a été étudiée par la mesure des limites d'Atterberg pour des pâtes de mortier contenant différentes concentrations massiques de chaux (i.e. 10 %, 30 %, 50 % et 80 %). Les limites de plasticité (w_P) et de liquidité (w_L) définissent les teneurs en eau frontières des états

solide, plastique et liquide. La limite de plasticité définit la frontière entre les états solide et plastique. Elle est déterminée par l'amincissement d'un rouleau de pâte et l'ajustement de sa teneur en eau pour qu'il se fissure quand son diamètre est de 3 mm (norme NF P94-051). La limite de liquidité définit la frontière entre les états plastique et liquide. Elle peut être déterminée par deux méthodes normalisées : la coupelle à percussion et le cône de pénétration (Sridharan, 1999). La méthode de pénétration du cône (norme NF P94-052-1) a été utilisée dans cette étude à cause de sa facilité d'utilisation et de sa bonne reproductibilité. Dans ce test, la limite de liquidité est définit comme la teneur en eau correspondant à une profondeur de pénétration spécifique (h = 17 mm) pour un cône de masse et de géométrie connues. Ces essais provenant de la mécanique des sols peuvent être adaptés à un milieu granulaire comme les pâtes de mortier car les poudres utilisées sont très fines (ϕ < 400 µm). Les résultats sont présentés à la figure VI.4, et les teneurs en eau correspondant aux limites de plasticité et de liquidité augmentent avec la proportion de chaux. Mais globalement, le domaine plastique est atteint pour des teneurs en eau proche de 40 % quelque soit la quantité de chaux, ceci étant dû à la similarité de granulométrie des poudres de chaux et de tuffeau. Les pâtes de mortier sont considérées comme moyennement plastiques car leur domaine de plasticité est atteint pour une gamme de 10 % en teneur en eau.

Afin d'avoir une pâte de mortier facilement maniable, il convient de travailler avec une teneur en eau convenant à l'état plastique du matériau tout en étant proche de l'état liquide. Ainsi, afin d'avoir une pâte de mortier totalement saturée pour toutes les proportions de chaux, il est choisi de travailler à une teneur en eau (masse d'eau rapportée à la masse totale de matière solide) constante et égale à 50 %.

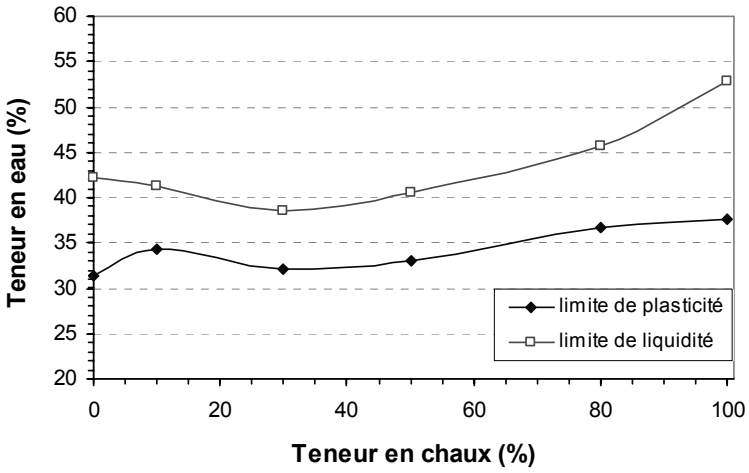


Figure VI.4 : évolution des limites de plasticité et de liquidité avec la proportion de chaux

3.2. Temps de prise de la pâte de mortier

La prise et le durcissement du mortier sont déterminés par l'appareil de Vicat qui mesure la résistance à la pénétration d'une aiguille standardisée sous une force bien définie. Les temps de prise des pâtes de mortier contenant différentes proportions massiques de chaux (i.e. 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 50 % et 80 %) préparées avec une teneur en eau de 50 % ont été étudiés. Les pâtes de mortier sont placées dans des coupelles de 40 mm de profondeur qui sont conservées entre chaque mesure dans un enceinte où règne une humidité relative supérieure à 95 %. La prise du mortier est suivie par le taux de pénétration de l'aiguille de Vicat. En effet, les temps de début et de fin de prise sont définis dans une norme appropriée (norme NF EN 163-3) : le temps de début de prise correspond à une profondeur de pénétration de 36 mm ± 1 mm, et le temps de fin de prise correspond à une pénétration inférieure à 0,5 mm.

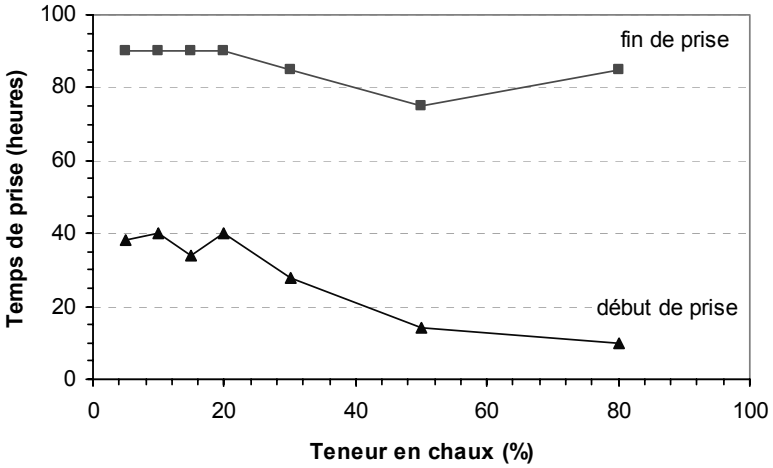


Figure VI.5 : évolution des temps de prise avec la proportion de chaux

Les essais montrent que la variation de la proportion de chaux n'a pas un effet très important sur les temps de prise des pâtes de mortier pour les faibles teneurs en chaux (figure VI.5). On constate toutefois une nette diminution du temps de début de prise quand la teneur en chaux excède 30 % et les valeurs tendent vers le temps de début de prise moyen des chaux aérienne, soit environ 10 heures (Ecole d'Avignon, 2003). De manière générale, le début de prise des pâtes de mortier a lieu entre 10 et 40 heures (soit environ 1,5 jours) et la fin de prise se produit entre 70 et 90 heures (soit environ 3,5 jours). Ainsi, quelque soit la teneur en chaux, le temps de prise moyen est de l'ordre de 60 heures (soit environ 2,5 jours), ce qui est assez long en comparaison des temps de prise des matériaux à prise purement hydraulique comme les ciments ou les chaux fortement hydrauliques où les temps de prise sont de l'ordre de quelques minutes à quelques heures (Heikal, 2000). En effet, la prise complète de la chaux aérienne – qui doit son nom au fait que sa prise se réalise principalement par réaction de carbonatation avec le dioxyde de carbone de l'air (Van Balen, 2005) – est assez longue car il faut bien souvent compter plusieurs mois (Laurent J.M., 2003). Cependant, comme la poudre de tuffeau utilisée

comme agrégats possède des propriétés pouzzolaniques, les temps de prise complète devraient être plus courts. A ce propos, il est intéressant de signaler que les mortiers conçus avec la poudre de Sébastopol ne présentent aucune prise, même à 28 jours, pour des teneurs en chaux inférieures à 50 % confirmant la non réactivité de cette poudre de pierre vis-à-vis de la chaux.

3.3. Compressibilité de la pâte de mortier

Des tests oedométriques ont été effectués sur les pâtes de mortier afin de déterminer leur compressibilité sous conditions drainées et les variations de la porosité en fonction de la charge appliquée. Les pâtes de mortier ont été préparées avec les mêmes teneurs en chaux que précédemment avec une teneur en eau de 50 %, valeur légèrement plus élevée que la limite de liquidité afin de s'assurer de la saturation de la pâte. Les échantillons sont placés dans des moules oedométriques cylindriques de 65 mm de diamètre. Les différentes contraintes axiales sont appliquées par un bras de levier et chaque charge est maintenue jusqu'à ce que la déformation axiale se stabilise. A la fin de tout le chargement, la hauteur de l'échantillon est mesurée et la densité apparente sèche ainsi que la porosité peuvent être alors déterminées. La durée de l'essai n'excède pas 12 heures. Ainsi, le matériau n'ayant pas débuté sa prise, il reste suffisamment malléable pour les mesures. Les résultats sont présentés en termes de porosité et de densité apparente sèche suivant la contrainte axiale appliquée (figures VI.6 et VI.7), et montrent que la porosité diminue quand la contrainte axiale augmente. Durant la décharge, la porosité augmente légèrement mais ne revient pas à sa valeur initiale. Ce comportement montre que le matériau n'est pas élastique mais élasto-plastique et les charges successives affectent la structure du mortier de façon permanente. La compressibilité des différentes pâtes de mortier est tirée de la pente de ces courbes, et elle n'est pas très élevée en comparaison de matériaux beaucoup plus plastique comme les sols et les argiles (Djéran-Maigre, 1998). Ces pentes sont globalement les mêmes quelque soit la proportion de chaux, indiquant que la teneur en chaux n'affecte pas énormément le comportement compressible de la pâte de mortier. En effet, pour des matériaux granulaires, le paramètre pouvant le plus affecter la compressibilité de la pâte est la distribution en taille des particules, et donc la similitude du comportement en compression pourrait s'expliquer par le fait que les poudres de chaux et de tuffeau sont assez proches du point de vue granulométrie.

Les résultats des tests oedométriques montrent que pour une densité apparente sèche constante et égale à 1,20 g/cm^3, les modifications de la porosité totale sont assez limitées entre 0,51 et 0,47 (tableau VI.2) et ces valeurs sont proches de la porosité totale du tuffeau qui est de 0,49. De plus, les contraintes requises pour atteindre cette densité quelque soit la teneur en chaux (100 kPa à 1000 kPa) sont raisonnablement élevées.

	10% chaux	20% chaux	30% chaux	40% chaux	50% chaux	80% chaux
Porosité pour $\gamma_d = 1,20$	0,51	0,51	0,50	0,50	0,49	0,47

Tableau VI.2: Porosité des pâtes de mortier pour une densité apparente sèche fixée

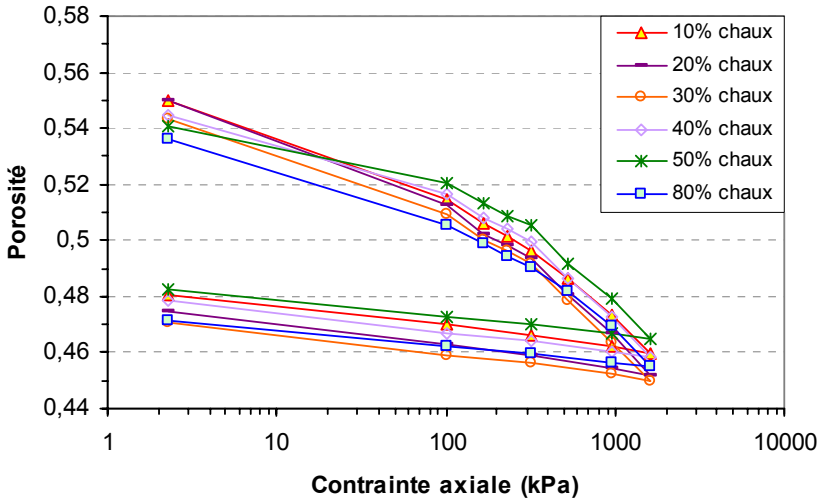


Figure VI.6 : courbes oedométriques montrant la porosité de la pâte suivant la contrainte appliquée

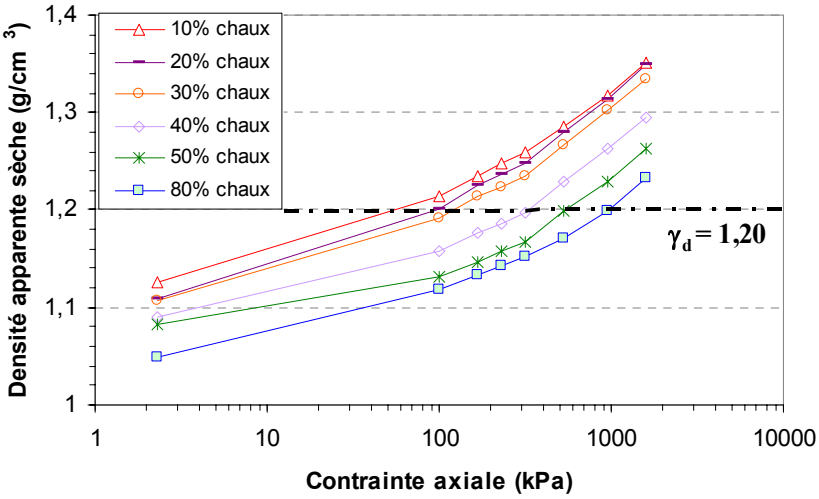


Figure VI.7 : courbes oedométriques montrant la densité apparente sèche de la pâte suivant la contrainte appliquée

3.4. Formulation et préparation du mortier

Afin d'optimiser la compatibilité entre la pierre et le mortier, les échantillons de mortier sont préparés avec seulement deux constituants : la poudre de tuffeau et la chaux aérienne en poudre. Cette étude a pour but d'observer l'effet de la teneur en chaux (i.e. dans la gamme 5 – 70 %) sur les mortiers

afin de comparer leurs propriétés hydriques et mécaniques à celles de la pierre. Les différentes proportions de chaux sont exprimées en teneur massique pour des raisons de précision compte tenu de la variabilité de la densité apparente des poudres. Par ailleurs, à partir des résultats de l'étude préliminaire sur la pâte de mortier, la teneur en eau initiale de préparation des différentes pâtes est fixée à 50 % afin d'avoir une bonne maniabilité quelque soit la teneur en chaux. La densité apparente sèche des mortiers moulés est fixée à 1,20 g/cm^3 afin d'avoir une porosité totale proche de celle de la pierre. Les échantillons sont donc compactés dans des moules spéciaux sous une charge adaptée afin d'obtenir la densité désirée. La prise des différents mortiers ainsi préparés se fait à une moyenne de 60 heures, il convient donc d'attendre environ trois jours avant de démouler les échantillons et de les placer ensuite dans une chambre hermétique où règne une humidité relative proche de 100 % et une température constante égale à 20°C afin d'éviter tout phénomène de désaturation. Par la suite, les différents tests de mesure des propriétés hydriques et mécaniques ont tous été pratiqués à un temps de maturation égal à 28 jours et à un état sec de référence (pendant 24 heures dans une étuve à 105°C).

Deux types d'échantillons ont été préparés dans cette étude : une première série d'échantillons cylindriques de mortier durci de 40 mm de diamètre et de 80 mm de hauteur ; et une deuxième série d'échantillons cylindriques formés de l'assemblage en sandwich de deux blocs de pierre (ϕ = 40 mm, h = 35 mm) reliés par un joint de mortier de 10 mm d'épaisseur.

4. Propriétés mécaniques

4.1. Mortier durci

Les essais mécaniques (compression uniaxiale, traction indirecte par essai brésilien, vitesse des ondes ultrasonores) présentés ici suivent le même protocole expérimental qu'au chapitre IV. Le tableau VI.3 résume les résultats des différents essais mécaniques pour les différentes teneurs en chaux testées, et les compare avec les propriétés mécaniques du tuffeau correspondant au sens perpendiculaire du lit de la pierre. La figure VI.8 présente le comportement mécanique en compression pour le tuffeau et pour quelques exemples de mortiers durcis à 28 jours de maturation.

	Tuffeau (pierre)	mortier 5% chaux	mortier 10% chaux	mortier 15% chaux	mortier 20% chaux	mortier 30% chaux	mortier 50% chaux	mortier 70% chaux
Résistance à la compression (MPa)	**11,59**	1,49	1,86	2,38	4,42	5,60	10,77	9,74
Module élastique (MPa)	**1953**	139	148	168	440	752	1604	1861
Résistance à la traction (MPa)	**1,47**	0,12	0,09	0,15	0,22	0,22	0,22	0,24
Vitesse des ondes ultrasonores (m/s)	**1829**	478	595	543	825	920	1113	1387

Tableau VI.3: Propriétés mécaniques des mortiers durcis

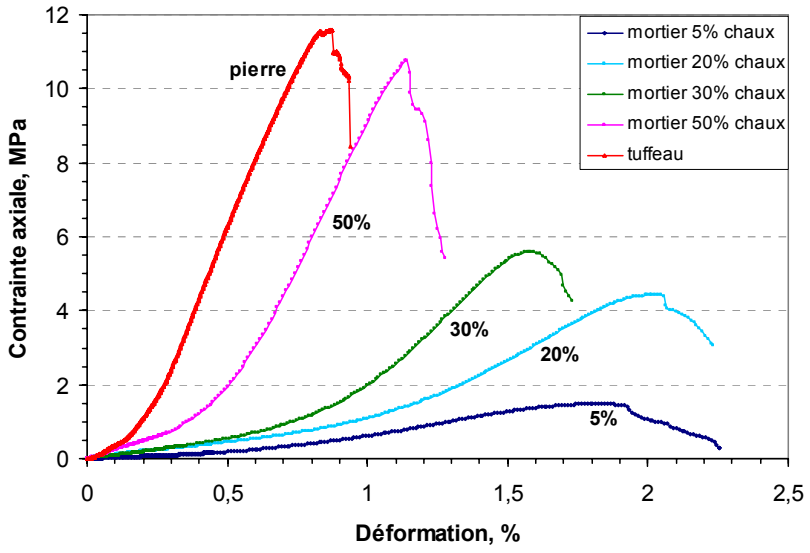


Figure VI.8 : Test de résistance à la compression des mortiers durcis

Les essais montrent que globalement les propriétés mécaniques (résistance à la compression, module élastique, vitesse des ondes ultrasonores) augmentent sensiblement avec la teneur en chaux, et cette augmentation est plus accentuée quand la proportion de chaux dépasse 20 %. Pour les fortes teneurs en chaux, les mortiers ainsi conçus possèdent une résistance à la compression proche de celle du tuffeau. Ceci étant principalement dû au fait que lorsque la teneur en chaux dépasse 50 %, il faut appliquer une contrainte de compaction un peu plus forte. La résistance en traction, quant à elle, est beaucoup plus faible que celle en compression, mais comme celle-ci et certes moins rapidement, elle augmente avec la teneur en chaux. Néanmoins, dès que la teneur en chaux dépasse 20 %, la résistance à la traction atteint sa valeur maximum et n'augmente plus avec la proportion de chaux car contrairement à la résistance en compression, l'effet de la compaction ne joue plus un rôle significatif car seul compte la cohésion des grains. Cette valeur seuil de teneur en chaux proche de 20 % influençant les propriétés mécaniques serait à rapprocher avec la réactivité à la chaux de cette poudre de pierre qui est de 0,20 g/g. En effet, les réactions générant la prise et le durcissement de ce mortier à base de poudre de tuffeau et de chaux aérienne sont essentiellement une réaction pouzzolanique de certains constituants de la poudre de tuffeau qui atteint son maximum pour une teneur en chaux proche de 15 %, et une réaction de carbonatation dont les effets s'observent sur une plus grande échelle de temps.

4.2. Pierres jointes par le mortier

Cinq compositions en chaux (i.e 5 %, 10 %, 20 %, 30 % et 50 %) ont été testées afin de déterminer l'adhérence du mortier sur la pierre et d'observer l'influence du joint de mortier sur la résistance à la

compression du tuffeau. Le tableau VI.4 présente les résultats des caractéristiques mécaniques des différents joints de mortier au niveau de la compression et de l'adhésion.

La force d'adhésion est une propriété fondamentale qui est nécessaire pour apporter une cohésion à la structure du bâtiment. Dans le test d'adhésion (norme NF EN 1015-12), la pâte de mortier est placée sans compaction sur un échantillon de pierre cylindrique saturé d'eau (ϕ = 40 mm ; h = 35 mm). Durant la prise, l'ensemble pierre/mortier est entouré d'un film hermétique pendant 7 jours afin d'éviter tout phénomène d'évaporation. Ensuite, les échantillons sont dépaquetés et gardés dans une enceinte à humidité contrôlée (HR = 76 % ; T = 20°C) pour une période de 21 jours. A cet état hydrique, les échantillons sont testés. De la colle époxy est utilisée pour fixer les deux surfaces opposées (une face mortier et une face pierre) à la presse. Une force de traction croissante est ensuite appliquée avec un chargement de 0,005 MPa/s jusqu'à la rupture. L'adhérence entre la pierre et le mortier est assez variable selon la teneur en chaux. Le mortier préparé avec 5 % de chaux ne présente aucune adhésion à la pierre. Pour les autres teneurs en chaux, l'adhésion a pu être mesurée, et elle augmente avec la quantité de chaux pour atteindre des valeurs typiques des mortiers à base de chaux aérienne (Bromblet, 2000). Toutefois, les valeurs maximales de la résistance à l'adhésion sont observées pour des teneurs en chaux de l'ordre de 20 à 30 %.

Les essais de résistance à la compression sont représentés à la figure VI.9 et l'allure des échantillons de pierres jointés par le mortier après rupture est illustrée à la figure VI.10. Les résultats montrent que, lors de l'essai de compression, les fissures sont initiées dans le joint de mortier, et elles se propagent ensuite au reste de la pierre qui casse alors brutalement. Ceci est surtout valable pour les faibles teneurs en chaux. En effet, pour des proportions de chaux inférieures à 20 %, la rupture du joint de mortier a lieu bien avant celle de la pierre, ce qui fragilise l'interface pierre/mortier et qui finit par générer de nombreuses fissures dans cette zone. La rupture est plus homogène pour des teneurs en chaux plus élevées et les courbes contrainte-déformation des assemblages pierre/mortier sont similaires à celle des échantillons de pierre de même dimension. Ainsi, une teneur en chaux égale ou supérieure à 20 % est suffisante pour que le mortier ne perturbe pas trop le comportement mécanique de la pierre.

	Tuffeau (pierre)	joint 5% chaux	joint 10% chaux	joint 20% chaux	joint 30% chaux	joint 50% chaux
Résistance à la compression (MPa)	**11,59**	6,90	7,86	10,07	9,91	10,70
Module élastique (MPa)	**1953**	672	1080	1295	1464	1452
Résistance à l'adhésion (MPa)	**-**	0,000	0,047	0,119	0,205	0,111

Tableau VI.4: Propriétés mécaniques de la pierre jointe par les mortiers durcis

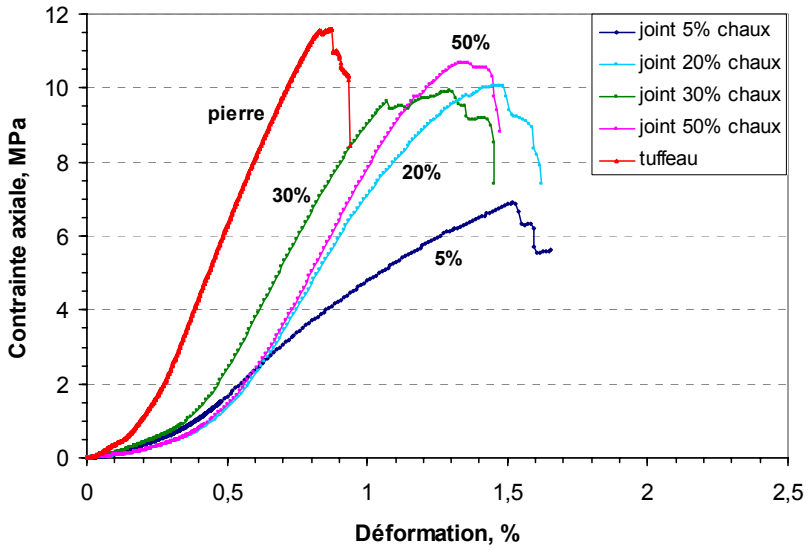
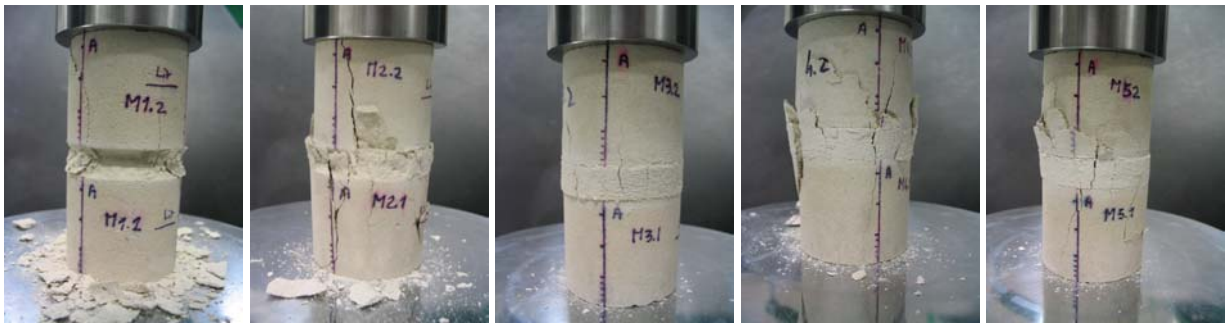


Figure VI.9 : Test de résistance à la compression de la pierre jointe par les mortiers durcis



5% chaux **10% chaux** **20% chaux** **30% chaux** **50% chaux**

Figure VI.10 : échantillons de pierres jointes par le mortier durant le test de résistance à la compression

5. Propriétés d'absorption capillaire (imbibition)

5.1. Mortier durci

Les essais d'imbibition ont été pratiqués sur les échantillons de mortier qui ont ensuite servis à la mesure de la résistance à la compression. Les mesures sont comparées aux propriétés d'imbibition du tuffeau correspondant au sens perpendiculaire du lit de la pierre. La figure VI.11 présente les courbes d'ascension capillaire pour le tuffeau et pour quelques exemples de mortiers durcis à 28 jours de maturation. Le tableau VI.5 indique les coefficients d'imbibition des échantillons de mortier (le coefficient de prise de masse A et le coefficient visuel B) ainsi que la porosité capillaire N_c accessible à l'eau durant l'imbibition et les compare à ceux du tuffeau. Les résultats montrent que la cinétique d'imbibition diminue fortement avec la teneur en chaux. Les coefficients d'imbibition des mortiers préparés avec 5 % et 10 % de chaux sont élevés et proches de ceux de la pierre. Mais quand la

proportion de chaux atteint les 20 %, les cinétiques d'imbibition chutent brutalement et les coefficients d'imbibition sont près de quatre fois plus faibles que ceux du tuffeau pour quasiment toutes les importantes teneurs en chaux. Par ailleurs, la porosité capillaire est globalement constante quelque soit la teneur en chaux. Ceci confirme que les porosités de conception des différents mortiers sont bien similaires.

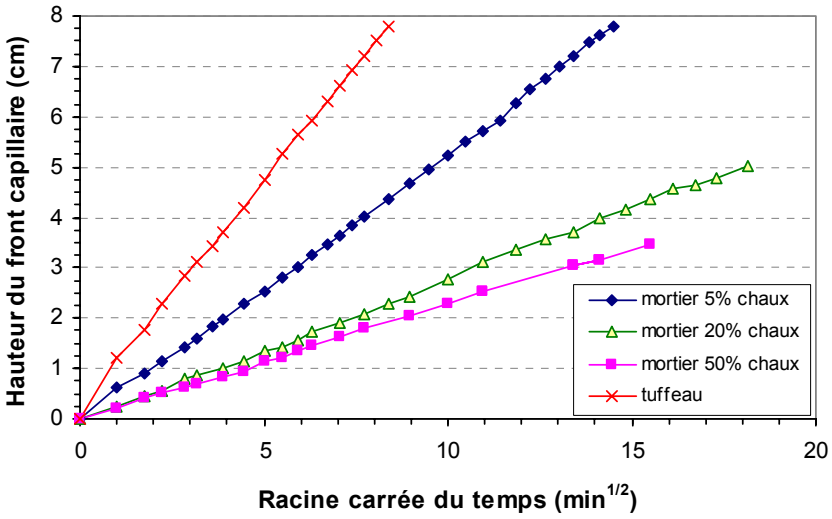


Figure VI.11 : Test d'imbibition pour le mortier durci

	Tuffeau (pierre)	mortier 5% chaux	mortier 10% chaux	mortier 15% chaux	mortier 20% chaux	mortier 30% chaux	mortier 50% chaux	mortier 70% chaux
Coeff. massique A ($g/cm^2/min^{1/2}$)	**0,36**	0,25	0,35	0,16	0,14	0,09	0,08	0,14
Coeff. visuel B ($cm/min^{1/2}$)	**0,96**	0,53	0,77	0,36	0,28	0,2	0,22	0,31
Porosité capillaire N_c (%)	**37,5**	46,1	45,1	43,8	47,0	47,2	35,8	47,4

Tableau VI.5: Propriétés d'absorption capillaire des mortiers durcis

5.2. Pierres jointes par le mortier

Afin d'observer l'effet du joint de mortier sur le mouvement de l'eau, les tests d'imbibition ont aussi été réalisés sur cinq échantillons de pierres jointes par le mortier. Les courbes d'ascension capillaire sont présentées à la figure VI.12. L'eau monte par capillarité dans la première partie de la pierre. Les courbes d'imbibition correspondantes sont bien linéaires et de pente quasiment identique pour tous les échantillons, confirmant l'homogénéité texturale de la pierre. Ensuite, une discontinuité due à une réduction plus ou moins forte de la cinétique capillaire est observée lors du franchissement du joint de mortier. Le tableau VI.6 montre les coefficients d'imbibition de la pierre avant (1ère partie) et après la traversée du joint de mortier (2nde partie). Le rapport entre les coefficients d'imbibition

avant et après la traversée du joint est assez proche de 1 (i.e. cas de non-discontinuité) pour les mortiers à faible teneur en chaux. A partir d'une proportion de chaux de 20 %, l'effet de la discontinuité sur le transfert de l'eau par capillarité est important car les coefficients d'imbibition de la pierre après le passage par le joint de mortier sont quasiment divisés par trois pour les fortes teneurs en chaux. Ces différences s'observent aussi pour la porosité capillaire. En effet, la quantité d'eau transportée par imbibition après la traversée du joint est modifiée comme la cinétique capillaire. Le joint de mortier ne laisse donc passer qu'une partie de l'eau qui pourrait être normalement transportée par les pores capillaires de la pierre. Du point de vue de l'altération, ce comportement amplifierait l'accumulation d'eau et donc de sels véhiculés par l'eau dans la zone proche de l'interface pierre/mortier où les altérations pourront se développer préférentiellement et plus rapidement (Bromblet, 2002). Ainsi, une teneur en chaux inférieure à 20 % serait préférable pour que le mortier ne perturbe trop pas le comportement hydrique de la pierre.

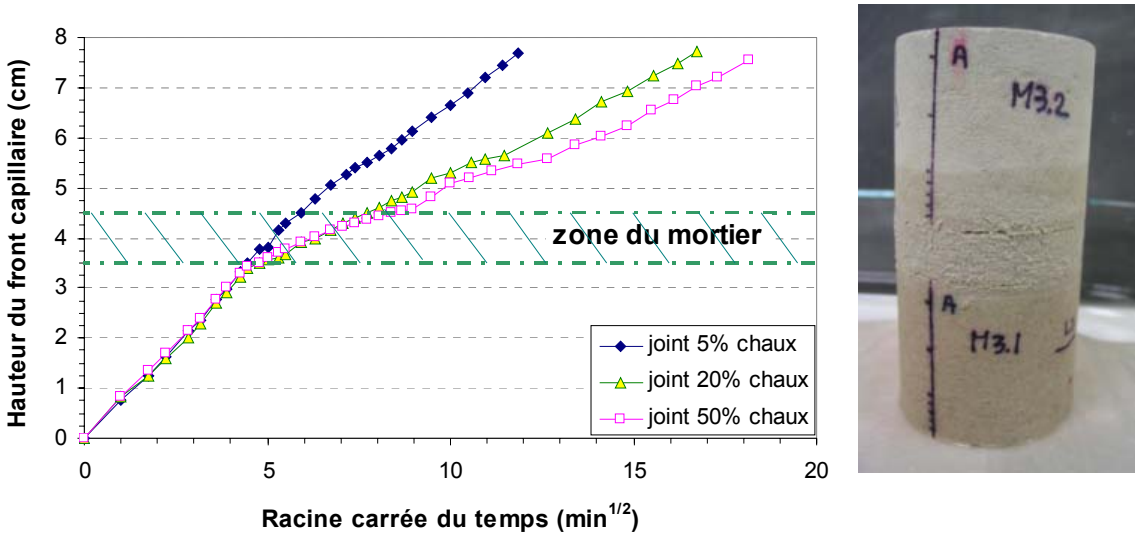


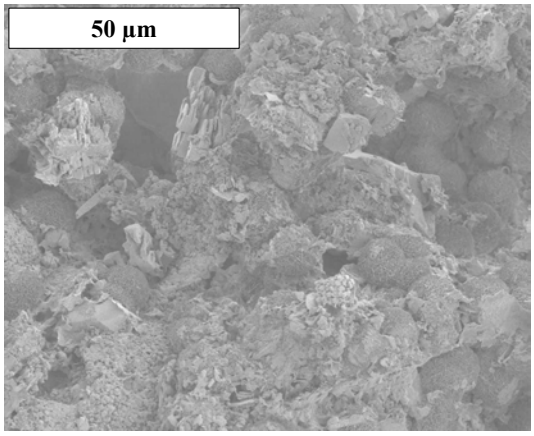
Figure VI.12 : Test d'imbibition pour la pierre jointe par les mortiers durcis

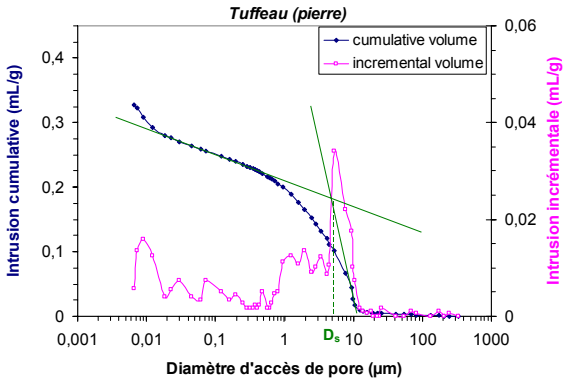
	1ère zone		2nde zone		Rapport		Porosité capillaire	
	A1 (g/cm²/min^1/2)	B1 (cm/min^1/2)	A2 (g/cm²/min^1/2)	B2 (cm/min^1/2)	A2/A1	B2/B1	1ère partie	2nde partie
Joint 5% chaux	0,31	0,78	0,19	0,52	0,61	0,65	39,1	36,0
Joint 10% chaux	0,29	0,75	0,20	0,47	0,70	0,65	38,7	41,0
Joint 20% chaux	0,29	0,75	0,10	0,38	0,35	0,49	39,4	27,6
Joint 30% chaux	0,26	0,68	0,10	0,30	0,36	0,43	38,5	32,1
Joint 50% chaux	0,29	0,77	0,09	0,32	0,33	0,44	38,4	29,2

Tableau VI.6: Propriétés d'absorption capillaire de la pierre joint par les mortiers durcis

6. Caractérisation microscopique du mortier durci

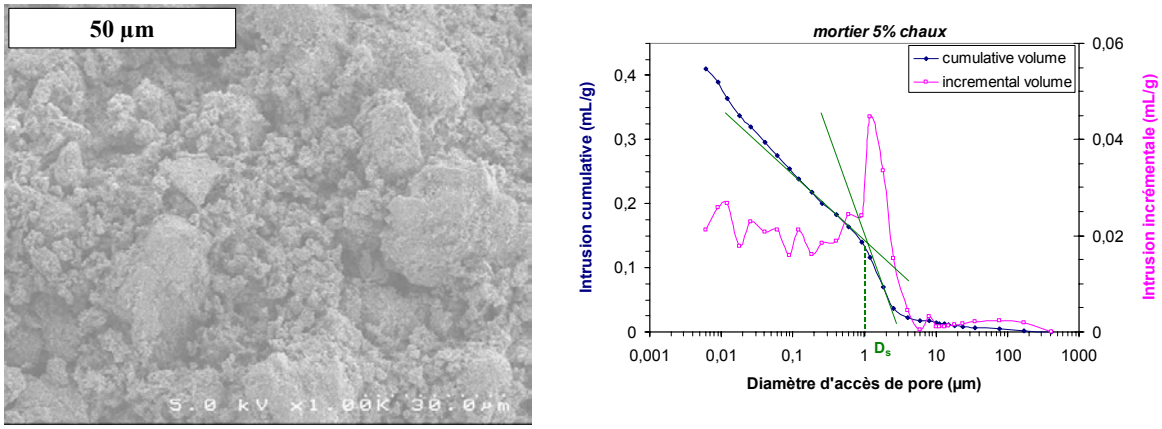
Les observations microscopiques par MEB et les distributions porales obtenues par porosimétrie au mercure pour différents échantillons de mortier sont présentées aux figures VI.14 à VI.16 et sont comparées à celle du tuffeau (figure VI.13). Le tableau VI.7 résume les données texturales obtenues par porosimétrie au mercure. On peut remarquer que les mesures de la densité du squelette solide par pycnométrie Hélium sont sensiblement les mêmes que celles données par porosimétrie au mercure. Les porosités accessibles au mercure des mortiers correspondent donc à peu près aux valeurs de leur porosité totale. Ainsi, la porosité totale des différents mortiers est du même ordre de grandeur et comparable à celle du tuffeau. La densité apparente des mortiers est en effet proche de la valeur imposée lors de la conception quoique toujours un peu plus élevée en raison de la prise de masse due à la carbonatation. Par contre, la microstructure varie fortement selon la teneur en chaux. Le mortier à 5 % de chaux est celui dont la microstructure ressemble le plus à la pierre avec une distribution porale étendue, un volume mesoporeux bien développé et des pores capillaires de grande taille. Mais plus la teneur en chaux augmente, plus la distribution en taille de pores se décale vers des pores plus petits et répartis uniformément. L'évolution avec la proportion de chaux vers une texture microporeuse à tendance unimodale s'observe facilement avec la très forte diminution du diamètre seuil de pore D_s qui passe de 1 µm pour le mortier à 5 % de chaux à 0,05 µm pour le mortier à 50 % de chaux, et celle du coefficient de dispersion C_d qui passe de 11 pour le mortier à 5 % de chaux à 2 pour le mortier à 50 %. Ceci s'observe bien sur les courbes d'intrusion de mercure où la distribution porale se restreint de plus en plus à un simple domaine mesoporeux de type II quand la teneur en chaux augmente. Les images de microscopie confirment cette observation où l'on constate qu'à partir d'une proportion de chaux de l'ordre de 20 %, ce sont principalement les grains de chaux qui impose la morphologie du mortier. La tendance microporeuse est amenée par la taille moyenne des grains de chaux qui est plus petite que celle de la poudre de tuffeau. Ces modifications de la microstructure, et la réduction du diamètre seuil de pore avec la teneur en chaux expliquent donc les différences de propriétés capillaires entre les mortiers.





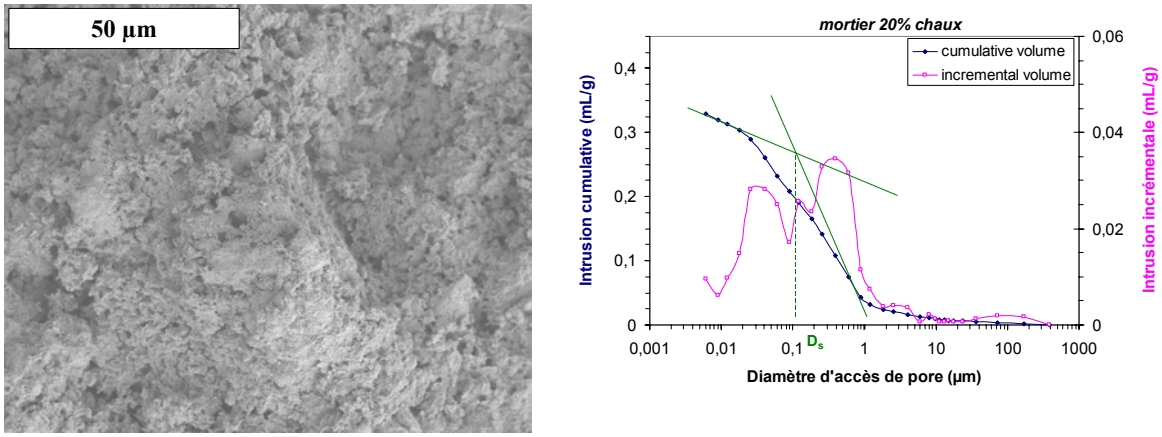
(a) : image MEB (électrons secondaires × 1000) *(b) :distribution porale par porosimétrie mercure*

Figure VI.13 : morphologie du tuffeau (pierre)



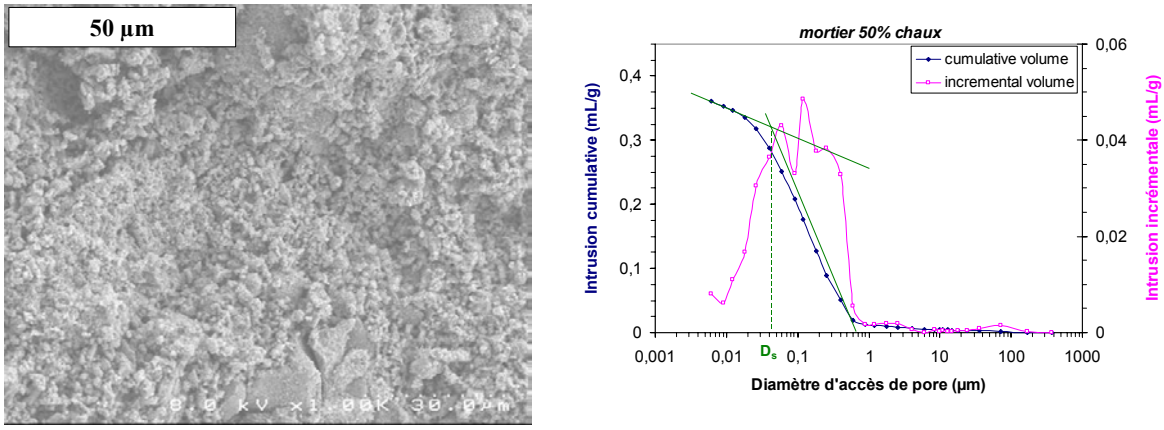
(a) : image MEB (électrons secondaires × 1000) *(b) :distribution porale par porosimétrie mercure*

Figure VI.14 : morphologie du mortier à 5 % de chaux



(a) : image MEB (électrons secondaires × 1000) *(b) :distribution porale par porosimétrie mercure*

Figure VI.15 : morphologie du mortier à 20 % de chaux



(a) : image MEB (électrons secondaires × 1000) *(b) :distribution porale par porosimétrie mercure*

Figure VI.16 : morphologie du mortier à 50 % de chaux

	Tuffeau (pierre)	mortier 5% chaux	mortier 20% chaux	mortier 50% chaux
Volume intrusif V_{Hg} (mL/g)	**0,328**	0,411	0,330	0,361
Densité sèche apparente ρ_a (g/cm^3)	**1,31**	1,22	1,28	1,24
Densité du squelette solide ρ_s (g/cm^3)	**2,25**	2,45	2,21	2,26
Porosité accessible au mercure N_{Hg}	**42,8 %**	50,1 %	42,1 %	44,9 %
Diamètre seuil D_s	**5 µm**	1 µm	0,1 µm	0,05 µm
Coefficient de dispersion C_d	**41,5**	10,8	4,5	2,5

Tableau VI.7 : résultats de la porosimétrie au mercure pour les mortiers durcis

7. Conclusion

Du point de vue de l'altération, il est nécessaire de penser à l'échelle du bâtiment et de considérer l'ensemble pierres et mortier. Afin d'obtenir une performance optimale et une construction homogène et durable vis à vis des actions de l'environnement, il est préférable d'utiliser un mortier possédant des propriétés compatibles avec les pierres de construction. La notion de compatibilité réfère à différentes caractéristiques : mécaniques, physico-chimiques et hydriques, qui doivent être similaires à la pierre. Pour la viabilité de l'édifice, le comportement en compression et en traction est essentiel car la pierre et le mortier doivent avoir des résistances mécaniques du même ordre de grandeur, toutefois sans que celles du mortier ne dépassent celles de pierre. De même, le comportement au niveau des déformations (charge, dilatations thermiques et hydriques) doit être proche et le mortier doit avoir une bonne adhérence à la pierre afin d'assurer la transmission des charges sur l'ensemble du bâtiment. De plus, afin de préserver la durabilité de la construction, le mortier utilisé ne doit pas favoriser l'altération des pierres. Ainsi, il doit donc ne pas être agressif chimiquement avec les pierres calcaires et ne pas empêcher la respiration de la pierre ni être une barrière à la circulation de l'eau afin que celle-ci ne s'accumule pas dans des zones spécifiques, ce qui accentuerait leur dégradation préférentielle. Il convient de préciser que les matériaux utilisés pour les fondations ne doivent pas répondre à ce critère car eux, par contre, doivent limiter l'accessibilité à la pierre de l'eau chargée de sels provenant du sol (Ecole d'avignon, 2003 ; Coignet, 2003).

Le mortier étudié ici est composé de chaux aérienne et de poudre de tuffeau. L'utilisation d'une chaux aérienne a quelques avantages car, même si sa prise est assez lente, le mortier à base de chaux aérienne possède une grande souplesse, n'a pas de retrait important et après carbonatation, il présente une composition chimique proche de la pierre, ce qui est d'un grand intérêt, notamment du point de vue de la dilatation. Différents test ont été réalisés afin de formuler et de caractériser la composition optimale du point de vue de la compatibilité avec la pierre. L'étude pratiquée sur la pâte de mortier a permis de déterminer les paramètres à ajuster pour la formulation des différents mortiers. Les mesures de consistance montrent que le travail à une teneur en eau initiale de 50 % assure une pâte de mortier complètement saturée et bien maniable. La prise du mortier s'accomplit dans un délai raisonnable de

l'ordre de trois jours, et la réactivité de la poudre de pierre peut apporter une certaine performance mécanique au mortier durci. La compressibilité des différents échantillons est pratiquement identique et reflète la granulométrie proche des constituants du mortier. Une conception à une densité apparente constante et égale à 1,2 g/cm^3 permet d'obtenir une porosité totale du même ordre que celle de la pierre. L'étude mécanique par mesure des résistances à la compression, à la traction et surtout l'adhésion réalisée sur les pierres jointes par le mortier ou sur les mortiers durcis seuls confirme que la performance mécanique des différents mortiers est bonne. Plus la teneur en chaux augmente, plus la résistance mécanique augmente. Néanmoins, l'étude du comportement en traction montre qu'un optimum mécanique peut être atteint avec une composition massique de 20 % de chaux. Concernant les propriétés de transfert d'eau, le comportement des différents mortiers est en opposition avec l'aspect mécanique car les propriétés d'imbibition sont proches de celles de la pierre pour les faibles teneurs en chaux, la morphologie y étant davantage gouvernée par la poudre de pierre que par la poudre de chaux. Ainsi, il serait donc préférable de choisir un mortier à faible teneur en chaux (de 10 % à 20 % en masse) pour les travaux de construction ou de restauration des monuments en tuffeau car le critère hydrique de la compatibilité sera respecté et les propriétés mécaniques y sont acceptables. De plus, les tests mécaniques ont été réalisés à 28 jours de maturation or il est connu que les mortiers à base de chaux évoluent sur une longue période. Ainsi, Bromblet (2000) montre que les résistances à la flexion et à la compression de mortiers à base de chaux aérienne et de poudre de pierre augmentent de 16 % à 127 % entre 28 jours et 120 jours de maturation selon le type d'agrégat utilisé. Lanas (2003) montre que les caractéristiques mécaniques des mortiers à base de chaux continue d'augmenter avec le temps et au bout d'un an, la résistance à la compression de leurs échantillons est trois fois plus grande qu'après 28 jours de maturation.

D'autres paramètres devraient aussi être pris en compte afin de déterminer le mortier ayant la meilleure compatibilité avec la pierre en œuvre comme l'effet du vieillissement sur les mortiers et sur l'ensemble composite "pierres + mortier" (Benharbit Morchadi, 1994) en utilisant des cycles thermo-hydro-mécanique sous des conditions environnementales plus ou moins agressives (i.e. par l'action de gaz comme SO_2 et CO_2, de sels solubles comme NaCl ou Na_2SO_4, et l'action de la température et de l'humidité), sachant que les matériaux d'un édifice doivent être bien sûr compatibles mais aussi durables.

Conclusion générale et perspectives

Le passé et le présent sont nos moyens ; le seul avenir est notre fin.

[Blaise Pascal]

Conclusion générale et perspectives

Dans l'idéal, l'étude du comportement en œuvre d'une pierre calcaire doit donc inclure l'analyse de sa morphologie, de son comportement hydrique et mécanique, de son altérabilité, de l'environnement d'exposition mais aussi des conditions de mise en œuvre (notamment l'influence des autres pierres ou du mortier de maçonnerie) afin d'utiliser au mieux la pierre de construction, prévoir sa durabilité et éviter le cumul des facteurs défavorables. L'objectif de ce travail de thèse est donc principalement d'étudier les mécanismes d'altération des pierres calcaires, et ainsi de déterminer les paramètres essentiels contrôlant majoritairement le phénomène de l'altération. Ainsi, deux pierres calcaires à forte porosité : le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol, dont les caractéristiques principales classiquement utilisées pour comparer les pierres (densité, porosité totale, résistance mécanique) sont assez proches, ont été choisies comme exemple afin de démontrer la nécessité d'une étude approfondie visant à bien distinguer les pierres de construction utilisées lors de la restauration d'un monument.

Les différentes observations réalisées sur des monuments bâtis avec le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol nous ont permises de constater que les modes d'altération naturelle de ces pierres sont assez différents. De plus, la caractérisation d'un échantillon de pierre altérée in-situ, présentée dans le premier chapitre, a confirmé, en accord avec la synthèse bibliographique sur les modes d'altération, le rôle primordial de l'eau dans les mécanismes d'altération. Les mouvements d'eau peuvent ainsi, en véhiculant les polluants dans les pierres, générer des modifications structurales et minéralogiques importantes pouvant atteindre les premiers centimètres de la surface.

La caractérisation multi-échelles des deux pierres a été réalisée. La morphologie des pierres du point de vue des grains constitutifs comme du point de vue du milieu poreux a été investiguée par différentes techniques complémentaires (diffraction des rayons X, analyses chimique et thermo-gravimétrique, observation par microscopie optique et électronique, porosimétrie au mercure, pycnométrie, adsorption d'azote, …). Ainsi, malgré une similitude de certaines caractéristiques, notamment au niveau de la porosité totale, les deux pierres calcaires étudiées sont très contrastées au regard de leur distribution porale. Ceci est dû à une morphologie dissemblable des grains solides : dans le tuffeau blanc, les grains sont variables en dimension et en forme (à cause de leur origine minéralogique variée) alors que dans la pierre de Sébastopol, les grains sont globalement plus gros et uniformes. L'agencement de ces grains génère une distribution porale pratiquement unimodale constituée principalement par des pores de grande dimension (meso et macropores) alors qu'il existe dans le tuffeau une grande variété de pores (infra, micro, meso et macropores) donnant à cette pierre une distribution multimodale. Ceci affecte fortement leur comportement vis à vis de la charge mécanique appliquée et vis-à-vis de l'eau (pluie, infiltration, humidité ambiante).

Les mouvements d'eau étant l'élément majeur dans les mécanismes d'altération, les propriétés hydriques et leurs effets sur le comportement de la pierre ont été déterminés. La mesure de la capacité de rétention d'eau (adsorption et désorption) de la pierre a été réalisée en adaptant aux pierres les techniques utilisées classiquement en mécanique des sols. L'étude du transfert hydrique a nécessité la conception et la réalisation de plusieurs dispositifs expérimentaux spécifiques. L'étude du transfert d'eau sous forme liquide a été réalisée par la mesure des propriétés d'imbibition (vitesse d'absorption d'eau par capillarité) et la mesure de la perméabilité à l'eau en milieu saturé. L'étude du transfert d'eau sous forme vapeur a été réalisée par la mesure des cinétiques de séchage et la mesure de la perméabilité à la vapeur en milieu non-saturé et la mesure des cinétiques de séchage. Le tuffeau blanc capte et retient facilement l'humidité de l'air. L'absorption d'eau par voie liquide (pluie, remontées capillaires) y est relativement importante et la pierre après drainage contient toujours une forte quantité d'eau résiduelle. De plus, la teneur en eau changeant fortement avec l'humidité ambiante, les mouvements d'eau dans le tuffeau sont quasiment permanents. Dans la pierre de Sébastopol, l'absorption d'eau par voie liquide y est aussi très forte, mais le drainage est lui aussi important. Ajoutons à cela une capacité de rétention d'eau très limitée contrairement au tuffeau, ce qui se traduit par des mouvements d'eau plus faibles et plus rapides.

L'étude a également montré que le comportement mécanique des pierres est aussi fortement dépendant de la proportion d'eau qu'elles contiennent. En effet, on observe une très forte diminution de la résistance mécanique des pierres (en compression et en traction) avec l'augmentation du degré de saturation en eau. A partir de l'état sec, la résistance mécanique chute brutalement jusqu'à ce que la pierre atteigne un degré de saturation critique. A partir de cette valeur, spécifique à chaque pierre, la résistance mécanique n'évolue plus car elle a atteint son niveau le plus bas. Ce degré de saturation critique, qui est propre à chaque pierre car dépendant de la structure de son milieu poreux, se retrouve dans plusieurs mesures des propriétés hydriques car il indique la quantité d'eau suffisante pour que l'eau sous forme liquide, qui induit la perte de tenue mécanique, soit majoritaire. Ce comportement hydro-mécanique est essentiel à connaître car les conditions hygrométriques étant variables dans le temps et dans l'espace dans une construction, le matériau peut subir une fatigue hydromécanique pouvant être générateur de détériorations.

L'altération des pierres par un vieillissement accéléré réalisé par cycles imbibition-séchage, a permis de démontrer qu'une altération peut être provoquée dans une pierre calcaire uniquement par une simple action de l'eau sans aucun polluant ajouté. Une cinquantaine de cycles ont été effectués sur une durée de près de trois ans. Le résultat le plus marquant est l'apparition progressive d'une patine sur le tuffeau blanc vers le quarantième cycle. Cette modification minéralogique et texturale apparue en surface limite fortement la pénétration de l'eau. C'est une réaction de la pierre créée par les phénomènes de dissolution-recristallisation générés par les mouvements d'eau. Ce n'est pas une dégradation en soit car les patines sont souvent protectrices dans un premier temps, mais c'est

néanmoins un premier stade d'altération. Par contre, aucune altération n'a été observée pour la pierre de Sébastopol dans le temps de réalisation de cet essai. Les deux pierres ont donc un comportement différent face à un même processus d'altération et ceci est principalement dû à leur comportement différent face au transfert d'eau. Ainsi se pose le problème de la compatibilité entre la pierre utilisée in-situ et la pierre de remplacement. La juxtaposition de deux pierres compatibles et présentant donc la même aptitude à laisser circuler les fluides va optimiser le drainage de l'eau entre les différents moellons. Ceci, à défaut d'empêcher l'altération de la pierre, ne va pas accélérer celle-ci. L'étude présentée ici n'est évidemment qu'une première étape dans l'exploration des altérations générées artificiellement en laboratoire. En effet, un approfondissement expérimental avec d'autres modes d'altérations (gel-dégel ; cyclage avec des imbibitions et des séchages complets ou partiels, sens de séchage différent de l'alimentation capillaire, …) et d'autres agents altérants (cristallisation de sels et cyclage avec de l'eau polluée par H_2SO_4, NaCl, Na_2SO_4, … ; effet de gaz polluants comme CO_2, SO_2, NO_x, …) est nécessaire.

Dans le domaine de la restauration, le choix du meilleur matériau de remplacement (pierre et/ou mortier) est fondamental pour l'esthétique de l'opération, mais aussi pour sa pérennité. La compatibilité entre le matériau original et celui de substitution est alors essentielle, et sa définition précise doit faire l'objet d'une étude approfondie. Les résultats obtenus montrent clairement que l'aspect extérieur de la pierre, la résistance mécanique moyenne et la porosité totale ne suffisent pas pour choisir la pierre de remplacement adéquate. Au regard de leur caractérisation morphologique, de leurs propriétés hydriques et de leur comportement différent face à l'altération, le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol sont clairement incompatibles. A cet effet, des critères de choix des pierres de remplacement dans les restaurations en France doivent être exigés en plus de la densité, de la porosité totale. Les données concernant l'eau et ses mouvements dans la pierre comme la courbe de rétention d'eau et le coefficient d'absorption capillaire sont essentielles. Ces informations traduisent la distribution porale et reflètent parfaitement le comportement de la pierre vis-à-vis du vecteur principal de son altération qui est l'eau. On peut donc, dans une comparaison entre deux pierres, exiger également la courbe de rétention d'eau et le coefficient d'imbibition.

L'étude préliminaire sur les joints de mortier a permis de cerner les principales caractéristiques à mettre en avant dans une étude de compatibilité entre la pierre et le mortier. En effet, un mortier ne comportant que de la chaux aérienne et de la poudre des pierres concassées a été formulé puis testé. L'emploi de ces matériaux est guidé par un souci d'utiliser des éléments les plus proches chimiquement des pierres étudiées. Les résultats obtenus concernant l'imbibition et les tests mécaniques montrent la difficulté dans le choix de la formulation optimale et compatible avec les pierres, car le mortier doit posséder des propriétés hydriques les plus proches de la pierre tout en ayant une tenue mécanique (compression, traction, adhérence) acceptable pour la mise en œuvre. D'autres formulations pourront être étudiées comme l'emploi d'une chaux faiblement hydraulique ou l'ajout d'autres agrégats comme du sable de rivière. Et l'étude de la compatibilité entre la pierre et le mortier

implique, en plus des études physico-chimiques, hydro-mécaniques du mortier et de l'interface pierre-mortier, des essais de vieillissement accéléré avec contrôle de l'humidité, de la température et de divers polluants.

Le travail réalisé dans cette thèse est essentiellement expérimental. C'est une première étape essentielle pour les travaux de recherche concernant la durabilité des pierres mises en œuvre. La maîtrise des connaissances de la morphologie des pierres de construction et de leurs comportements hydrique et hydro-mécanique, ainsi que l'observation du vieillissement artificiel des matériaux et comparaison avec les altérations rencontrées en condition naturelle, sont essentielles afin de mieux cerner l'évolution en œuvre des géomatériaux et d'intervenir efficacement dans le choix des traitements de restauration ou de pierres de substitution. Par la suite, il sera évidemment nécessaire de passer par la modélisation des phénomènes d'altération et la simulation numérique des transferts d'eau dans les pierres afin de pouvoir évaluer et prédire à long terme les travaux de restauration et de conservation de notre patrimoine bâti.

Références bibliographiques

Ce qui fait le prix de la Science et de la connaissance abstraite, c'est qu'elle est communicable.

[Arthur Schopenhauer]

Références bibliographiques

Al-Mukhtar M., 1996. *Water retention behavior of a highly compactive active clay soil.* Proceedings of the 2nd International Congress on Environmental Geoechnics, Osaka (Japan), 5-8 November 1996, p. 187-192.

Al-Mukhtar M., 2002. *Water vapour transfer in highly compacted and unsaturated soils.* Proceedings of 3rd Int. Conference on unsaturated soils, 10-13 march 2002, Recife–Brazil, p. 389-394.

Al-Raoush R.I. , Willson C.S., 2005. *Extraction of physically realistic pore network properties from three-dimensional synchrotron X-ray microtomography images of unconsolidated porous media systems.* Journal of Hydrology, vol. 300, p. 44–64.

Al-Saad Z., Abdel-Halim M.A.H., 2001. *Laboratory evaluation of various types of mortars for the conservation of Qasr al-Bint monument*, Petra-Jordan. Engin. Structures, vol. 23, p. 926-933.

Ando Y., Kosaka K., 1970. *Effect of humidity on sound absorption of porous materials.* Applied Acoustic, vol. 3, p. 210-206.

Andreev G.E., 1991. *A review of the Brazilian test for rock tensile strength determination. Part I: calculation formula.* Mining Science and Technology, vol. 13, p. 445-456.

Angeli M., Bigas J-P., Benavente D., Menéndez B., Hébert R., David C., 2006. *Salt crystallization in pores : quantification and estimation of damage.* Environmental geology (online Springer ed. : DOI 10.1007/s00254-006-0474-z), 9 p.

Anne S., 2004. *Analyse de l'altération d'un tuffeau mis en œuvre : les données de la microscopie et de la microanalyse chimique.* Mémoire de maîtrise des Sciences de la Terre, Université d'Orléans, 48 p.

Bannery F., 1997. *Les apports atmosphériques particulaires en Arles : relation avec la sulfatation des matériaux.* Thèse de doctorat, Université Paris XII, 232 p.

Beck K., Al-Mukhtar M., Rozenbaum O., Rautureau M., 2003. *Characterization, water transfer properties and deterioration in Tuffeau: building material in the Loire Valley.* Journal of Building and Environment, vol. 38, p. 1151-1162.

Beck K., Al-Mukhtar M., 2004. *The mechanical resistance properties of two limestones from France, tuffeau and Sébastopol.* Proceedings du colloque "Dimension Stone 2004: New Perspectives for a Traditional Building Material", A.A.Balkema Publishers, Edited by R. Prikryl, p. 97-102.

Beck K., Al-Mukhtar M., 2005a. *Multi-scale characterisation of two French limestones used in historic constructions.* International Journal of Restoration of Buildings and Monuments, vol. 11, No. 4, p. 219-226.

Beck K., Al-Mukhtar M., 2005b. *Deux pierres de porosité semblable et de comportement dissemblable.* Revue Pierre Actual (revue spécialisée dans les métiers de la pierre) éd. Le Mausolée, N°823 (mars 2005), p. 58-65.

Beck K., Al-Mukhtar M., 2007. *Formulation and characterization of an appropriate lime-based mortar for use with a porous limestone.* Accepté à : Journal of Building and Environment. En presse.

Bekri S et al., 2000. *Pore geometry and transport properties in North Sea chalk.* Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 25, p. 107–134.

Bénard J., 1958 dans *le Nouveau traité de Chimie minérale Tome 4 sous la direction de Paul Pascal*, Masson et cie éditeurs.

Benavente D., Garcia del Cura M.A., Bernabéu A., Ordóñez S., 2001. *Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuous partial immersion method.* Engineering Geology, vol. 59, p. 313-325.

Benavente D., Lock P., García del Cura A.M., Ordóñez, 2002. *Predicting the capillary imbibition of porous rocks from microstructure.* Transport in porous media, vol. 49, p. 59-76.

Bénézet J-C & Benhassaine A., 1999. *The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder.* Powder Technology, vol. 103, p. 26-29.

Benharbit Morchadi M., 1994. *Interface Pierre-Mortier : Mécanismes de transfert et d'altération, procédé de passivation.* Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 196 p.

Bernabé E., 1996. *Les mécanismes d'altération des monuments historiques en environnement océanique et rural. Application à la conservation de l'église Saint Nonna de Penmarc'h et de la basilique Notre-Dame du Folgoët.* Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 216 p.

Berryman J.G. and Blair S.C., 1987. *Kozeny-Carman relations and image processing methods for estimating Darcy's constant.* J. Appl. Phys., vol. 62, p. 2221-2228.

Bianchini G., Marrocchino E., Vaccaro C., 2004. *Chemical and mineralogical characterization of historic mortars in Ferrara (northeast Italy).* Cement and Concrete Research , vol. 34, p. 1471-1475.

Binda L., Baronio G., Tiraboschi C., Tedeschi C., 2003. *Experimental research for the choice of adequate materials for the reconstruction of the Cathedral of Noto.* Construction and Building Materials, vol. 17, p. 629-639.

Biscontin G., Birelli M.P. and Zendri E., 2002. *Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars.* J. Cult. Herit., vol. 3, pp. 31–37.

Böke H., Göktürk E. H., Caner-Saltık E.N., Demirci S., 1999. *Effect of airborne particle on SO_2 – calcite reaction.* Applied Surface Science, vol. 140, p. 70-82.

Bourbie T., Zinszner B., 1985. *Hydraulic and acoustic properties as a function of porosity in Fontainebleau sandstone.* Journal of Geophysical Research, vol. 90, No. B13, p. 11,524-11,532.

Bousquié P., 1979. *Texture et porosité des roches calcaires.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI et Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 191 p.

Brace W.F., 1980. *Permeability of crystalline and argillaceous rocks.* Int. J. Rock Mech. Min. Sci. and Geomech. Abstr., vol. 17, p. 241-251.

Bravo A. H., Soto A. R., Sosa E. R., Sánchez A. P., Alarcón J. A.L., Kahl J., Ruíz B. J., 2006. *Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico.* Environmental Pollution, in press.

Bromblet Ph., 2000. *Evaluation of the durability and compatibility of traditional repair lime-based mortars on three limestones.* International Journal for Restoration of Building Monuments, vol.6, No.5, p. 513-528.

Bromblet Ph., Leroux L., Orial G., 2002. *L'impact de l'environnement sur les altérations des pierres en œuvre.* Revue Pierre Actual (revue spécialisée dans les métiers de la pierre) éd. Le Mausolée, No. 790, p. 58-68.

Bromblet Ph., Martinet G., 2002. *Joints, mortiers de pose et produits de ragréage: les différentes pathologie, réflexions et préconisations.* Pierre actual, édition Le Mausolée, No. 785, p. 66-77.

Brunauer S. Emett P.H., Teller E., 1938. *Adsorption of gazes in multimolecular layers.* Journal of the American Chemical Society, vol. 60, p. 309-318.

Brunet-Imbault B., Rannou I., Muller F. and Rautureau M., 1998. *Application of X-ray diffraction to the study of limestone patinas.* J. Phys. IV France, vol. 8, Pr5, p.525-530.

Brunet-Imbault B., 1999. *Etude des patines de pierres calcaires mises en oeuvre en région Centre.* Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 243 p.

Brunet-Imbault B., Muller F., Rannou I., and Rautureau M., 2000. *Mineralogical phase analysis in monumental tuffeau limestone by X-ray powder diffraction.* Materials Science Forum.Vols. 321-324, p.1010-1015.

Brunet-Imbault B., Rannou I., Muller F., 2004. *X-ray characterisation of bulk stones from the patina to the depth stone*. J. Phys. IV France, vol. 118, p. 295-300.

Cadoret T., Marion D., Zinszner B., 1995. *Influence of frequency and fluid distribution on elasic wave velocities in partially saturated limestones.* Journal of Geophysical research, vol. 100, No. B6, p. 9789-9803.

Camuffo D., 1995. *Physical weathering of stones.* The Science of the Total Environment, vol. 167, p. 1-14.

Cardell C, Delalieux F., Roumpopoulos K., Moropoulou A., Auger F., Van Grieken R., 2003. *Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France.* Construction and Building Materials, vol. 17, p. 165-179.

Chen T.C., Yeung M.R., Mori N., 2004. *Effect of water saturation on deterioration of welded tuff due to freeze-thaw action.* Cold Regions Science and Technology, vol. 38, p. 127-136.

Chéné G., 1999a. *Modélisation physique des transferts hydriques dans un bloc de tuffeau.* Thèse de doctorat, Université de Nantes, 163 p.

Chéné G., Bastian G., Brunjail C., Laurent J.P., 1999b. *Vieillissement accéléré de blocs de tuffeau en laboratoire sous l'effet de cycles d'imbibition-séchage*. Materials and Structures / Matériaux et constructions, vol. 32, p. 525-532.

Chinje Melo U. & Billong N., 2004. *Activité pouzzolanique des déchets de briques et tuiles cuites.* African Journal of Science and Technology – Sciences and Engineering Series, vol. 5, No. 1, pp. 92-100.

Cnudde V., Masschale B., Dierick M., Vlassen broeck J., Van Hoorebeke L., Jacobs P., 2006. *Recent progress in X-ray CT as a geosciences tool.* Applied Geochemistry, in press.

Coignet J., Coignet L., 2003. *La maison ancienne : construction, diagnostic, interventions.* Edition Eyrolles – collection *Au pied du mur*, 149 p.

Coussy O., Fleureau J-M., 2002. Mécanique des sols non saturés (Traité MIM, série Géomatériaux), Hermès Sciences publications, 384 p.

Crausse P., Laurent J-P., Perrin B., 1996. *Influence des phénomènes d'hystérésis sur les propriétés hydriques de matériaux poreux.* Rev Gén Therm, vol 35, p. 95-106.

Cuisiner O., 2002. *Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 172 p.

Czachor H., 2006. *Modelling the effect of pore structure and wetting angles on capillary rise in soils having different wettabilities.* Journal of hydrology, in press.

De Gennes P-G., Brochard-Wyart F., Quéré D., 2005. *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Edition Belin, collection *Echelles*, 255 p.

Degryse P., Elsen J., Waelkens M., 2002. *Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation*. Cement and Concrete Research, vol. 32, p. 1457-1463.

Delage P. & Cui Y-J. *L'eau dans les sols non-saturés*, extrait des fascicules Techniques de l'Ingénieur, traité Construction, n°C301, 20 p.

Delage P., Howat M.D., Cui Y-J., 1998. *The relationship between suction and swelling properties in a heavily compacted unsaturated clay.* Engineering Geology, vol. 50, p. 31-48.

Derbez M., 1999. *Rôle des apports atmosphériques dans l'altération de calcaires tendres en environnement urbain : la cathédrale de Tours.* Thèse de doctorat, Université Paris XII, 241 p.

Dessandier D., 1995. *Etude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de Touraine. Application à la durabilité des pierres en œuvre.* Thèse de doctorat, Université de Tours, 210 p.

Dessandier D., Antonelli F., Rasplus L., 1997. *Relationships between mineralogy and porous medium of the crai tuffeau.* Bulletin de la Soc. Géologique de France, vol. 186, n°6, p.741-749.

Dessandier D., Bromblet P., Mertz J.D., 2000. *Role of the clays in the modification of hygric properties: consequence on the mechanism of plates exfoliation of tuffeau.* Proceedings of the 9th International congress on the deterioration and conservation of stone, Venice.

Dessandier D., Bromblet P., Mertz J.D., 2003. *Élaboration d'un indice de durabilité et compatibilité des pierres de monuments : essai de validation.* Proceedings des rencontres de l'AFGC : GC' 2003. Environnement et Patrimoine, les nouvelles donnes – Paris, 26-27 mai 2003, 16 p.

Dinkel R., 1997. *Encyclopédie du patrimoine*. éd. Les encyclopédies du patrimoine, Paris, 1512 p.

Djéran-Maigre I., Tessier D., Grunberger D., Velde B., Vasseur G., 1998. *Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction.* Marine and petroleum geology, vol. 15, p. 109-128.

Dobereiner L., De Freitas M.H. 1986. *Geotechnical properties of weak sandstones.* Géotechnique vol. 36, No. 1, p. 79-94.

Doehne E., Simon S., Mueller U., Carson D., Ormsbee A., 2004. *Characterization of carved rhyolite tuf – the hieroglyphic stairway of Copán, Honduras.* Proceedings of the 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin (Lisbon, 7-10 april 2004), p 243-247.

Dullien F.A.L., 1992. *Porous media : fluid transport and pore structure. 2nd éd.* Academic Press, 574 p.

Dyke C.G., Dobereiner L., 1991. *Evaluating the strength and deformability of sandstones.* Quarterly Journal of Engineering Geology, vol. 24, No. 1, p. 123-134.

Ecole d'Avignon, 2003. *Techniques et pratique de la chaux.* Edition Eyrolles, 226 p.

Fasssina V., Favaro M., Naccari A. and Pigo M., 2002. *Evaluation of compatibility and durability of a hydraulic lime-based plasters applied on brick wall masonry of historical buildings affected by rising damp phenomena*. J. Cult. Herit. Vol. 3, pp. 45–51.

Fisher C., 1993. *Importance des propriétés pétrophysiques et des interactions physico-chimiques dans l'hydrofugation des roches par des silicones.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 205 p.

Fitzner B., 1990. *Porosity analysis-A method for the characterization of building stones in different weathering states.* Eng. Geol. of Ancient Works, Monuments and Historical Sites, p.2031-2037.

Fleureau J-M., Kheirbek-Saoud S., 2000. *Retrait et gonflement des sols soumis à un cycle de drainage-humidification.* Communication personnelle.

Fredlund D.G. & Rahardjo H., 1993. *Soil mechanics for unsaturated soils.* John Wiley éd., New York, 517 p.

Fredlund D.G., 1996. *The scope of unsaturated soil mechanics: an overview.* Proceedings of the 1st International Conference on Unsaturated Soils publiés par les Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, vol.3, p. 1155-1177.

Fronteau G., Barbin V., Pascal A., 1999. *Impact du faciès sédimento-diagénétique sur l'altération en œuvre d'un géomatériau calcaire.* Compte-Rendu de l'Académie des Sciences – Sciences de la terre et des planètes, vol. 328, p. 671-677.

Fronteau G., 2000. *Comportements télogénétiques des principaux calcaires de Champagne-Ardenne en relation avec leur faciès de dépôt et leur séquençage diagénétique*. Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 312 p.

Gladkikh M., Bryant S.L., 2006. *Influence of wettability on petrophysical properties during imbibition in a random dense packing of equal spheres.* Journal of Petroleum Science and Engineering, in press.

Goudie A.S., 1999. *Experimental salt weathering of limestones in relation to rock properties*. Earth Surface Processes and Landforms, vol. 24, p. 715-724.

Gualda G.A.R., Rivers M., 2006. *Quantitative 3D petrography using x-ray tomography: application to Bishop Tuff pumice clasts*. Jornal of Volcanology and geothermal research, in press.

Guégen Y. & Palciauskas V., 1992. *Introduction à la physique des roches*, éd. Hermann, 299 p.

Haghighat F., De Bellis L., 1998. *Material emission rates: literature review, and the impact of indoor air temperature and relative humidity.* Building and Environment, vol. 33, No. 5, p. 261-277.

Hajnos M., Lipiec J., Swieboda R., Sokolowska Z., Witkowska-walczak B., 2006. *Complete characterization of pore size distribution of tilled and orchard soil using water retention curve, mercury porosimetry, nitrogen adsorption, and water desorption methods.* Geoderma, in press.

Hammecker C., 1993. *Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 261 p.

Hawkins A.B., McConnell B.J., 1992. *Sensitivity of sandstone strength and deformability to changes in moisture content.* Quarterly Journal of Engineering Geology, vol. 25, p. 115-130.

Heikal M., El-Didamony H., Morsy M.S., 2000. *Limestone filled pozzolanic cement.* Cement and Concrete Research, vol. 30, p. 1827-1834.

Hicher P-Y. & Shao J-F., 2002. Elastoplasticité des sols et des roches, modèles de comportement des sols et des roches Vol.1 (Traité MIM, Série Géomatériaux), Hermès Sciences publications, 224 p.

Hoffmann D., Niesel K., 1988. *Quantyfying capillary rise in columns of porous media.* Amer. Ceram. Soc. Bull., vol. 67, No. 8, p. 1418.

Homand F. & Duffaut P., 2000. *Manuel de mécanique des roches Tome 1 : fondements.* Edition des presses de l'Ecole des Mines de Paris, 264 p.

Inoue M., Ohomi M., 1981. *Relation between uniaxial compressive strength and elastic wave velocity of soft rock.* Proceedings of the International Symposium on Weak Rock (21-24 september 1981), p. 9-13.

Jeannette D., 1992. *Capillary transfers in rocks.* Cours doctoral européen – Sciences et matériaux du patrimoine culturel, Ravello – Florence, 1992.

Jeng, F-S., Huang T-H., 1999. *The holding mechanism of under-reamed rockbolts in soft rock.* International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, vol. 36, p. 761-775.

Johnson J.B., Montgomery M., Thompson G.E., Wood G.C., Sage P.W., Cooke M.J., 1996. *The influence of combustion-derived pollutants on limestone deterioration: 2. the wet deposition of pollutant species. Corrosion* Science, vol. 38, No. 2, p. 267-278.

Journiaux L., Dubet L., Zamora M., Morat P., 1996. *Etude des propriétés physiques du calcaire de la carrière de Mériel.* Comptes-rendus de l'académie des Sciences – Série 2, Sciences de la terre et des planètes, vol. 322, No. 5, p. 361-367.

Kate J.M., Gokhale C.S., 2006. *A simple method to estimate complete pore size distribution of rocks*. Engineering Geology, vol. 84, p. 48-69.

Katz A.J. and Thomson A.H., 1986. *A quantitative prediction of permeability in porous rock.* Phys. Review B, vol. 24, pp.8179-8181.

Ketcham R.A., 2005. *Three-dimensional grain fabric measurements using high-resolution X-ray computed tomography.* Journal of Structural Geology, vol. 27, p. 1217-1228.

Labajos-Broncano L., González-Martín M.L., Jańczuk B.,Bruque J.M., González-García C.M., 1999. *Distance-Time measurements in capillary penetration: choice of the coordinate system.* Journal of Colloid and Interface Science, vol. 211, p.175-177.

Lanas J., Alvarez J.I., 2003 *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behavior* Cement and Concrete Research , vol. 33, p. 1867-1876.

Laurent J.P., 2001. *Physique des transferts d'eau dans la pierre* dans *Géomécanique environnementale, risques naturels et patrimoine (Traité MIM, série géomatériaux)* par B.Schrefler et P. Delage, Hermès Sciences publications, 334 p.

Laurent J.M., 2003. *Pierre de taille : restauration de façades, ajout de lucarnes.* Edition Eyrolles – collection *Au pied du mur*, 167 p.

Lubelli B., Van Hees R., Favaro M., 2004. *Damage mechanisms and decay patterns on brick masonry due to sea salts.* Proceedings of the 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin (Lisbon, 7-10 april 2004), p 171-176.

Magnan J.P. *L'eau dans le sol*, extrait des fascicules Techniques de l'Ingénieur, n°C212, 22p.

Mamillan M., 2003. *Guides des techniques du bâtiment : Connaissance de la pierre.* Ed. CATED, 127 p.

Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V., 2005. *Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete.* Cement and Concrete Research, vol. 35, issue 8, p. 1577-1586.

Martys N.S., Ferraris C.F., 1997. *Capillary transport in mortars and concrete.* Cement and concrete, vol. 27, No. 5, p. 747-760.

Mashhour M.M., 1996. *Variation of unsaturated soil shear strength parameters with suction.* Proceedings of the 1st International Conference on Unsaturated Soils publiés par les Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, vol.3, p. 1487-1493.

Mertz J.D., 1991. *Structures de porosité et propriétés de transport dans les grès.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 149 p.

Middleton M. F., Li K., de Beer F., 2005. *Spontaneous imbibition studies of Australian reervoir rocks with neutron radiography.* Proceeding of the SPE Western Regional Meeting, Irvine, U.S.A., 30 march – 1st april 2005, SPE 93634, 10 p.

Monicart R., 1975. *Caractéristiques des roches résevoirs. Analyse des carottes.* Cours de l'IFP. Ed. Technip, 94 p.

Moropoulou A., Bakolas A. and Bisbikou K., 2000. *Investigation of the technology of historic mortars*. J. Cult. Herit.,1 , pp. 45–58.

Morse J.W., Arvidson R.S, 2002. *The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals*. Earth-Science Reviews, vol. 58, p. 51-84.

Nicholson D.T., 2001. *Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones*. Earth Surface Processes and Landforms, vol. 26, p. 819-838.

Nishimura T., Fredlund D.G., 1999. *Unconfined compression shear strength of an unsaturated silty soil subjected to high total suctions.* Proceedings of the International symposium on slope stability engineering, Shikoku (Japan) November 8-11, 1999, p. 757-762.

Norme AFNOR, 1993. Référence NF P94-051. *Sols : reconnaissance et essais - Détermination des limites d'Atterberg - Limite de liquidité à la coupelle - Limite de plasticité au rouleau.* 15 p.

Norme AFNOR, 1995. Référence NF P94-052-1. *Sols: reconnaissance et essais - Détermination des limites d'Atterberg - Partie 1 : limite de liquidité - Méthode du cône de pénétration.* 9 p.

Norme AFNOR, 1995. Référence NF EN 196-3 (P15-473). *Méthodes d'essais des ciments - Partie 3: détermination du temps de prise et de la stabilité.* 14 p.

Norme AFNOR, 1998. Référence X31-210. *Essai de lixiviation.* 16 p.

Norme AFNOR, 1999. Référence NF EN 1925 (B10-613). *Méthodes d'essai pour pierres naturelles – Détermination du coefficient d'absorption d'eau par capillarité.* 16 p.

Norme AFNOR, 1999. Référence NF EN 1015-19 (P12-319). *Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie. Partie 19 : détermination de la perméabilité à la vapeur d'eau des mortiers d'enduits durcis.* 8 p.

Norme AFNOR, 2000. Référence NF P94-420. *Détermination de la résistance à la compression uniaxiale.* 7 p.

Norme AFNOR, 2001. Référence NF P94-422. *Détermination de la résistance à la traction. Méthode indirecte – Essai brésilien.* 7 p.

Norme AFNOR, 2001. Référence NF EN 1015-12 (P12-312). *Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie. Partie 12 : détermination de l'adhérence des mortiers d'enduit durcis appliqués sur supports.* 9 p.

Norme AFNOR, 2002. Référence NF P94-411. *Roches - Détermination de la vitesse de propagation des ondes ultrasonores en laboratoire.* 7 p.

Norme AFNOR, 2002. Référence NF EN 459-2 (P15-105). *Chaux de construction – Partie 2 : méthodes d'essai - Détermination de la masse volumique en vrac.* 39 p.

O'Brien P.F., Bell E., Pavia Santamaria S., Boyland P., Cooper T.P., 1995. *Role of mortars in the decay of granite*. The Science of the total Environment, vol. 167, pp. 103-110.

Ojo O., Brook N., 1990. *The effect of moisture on some mechanical properties of rock.* Mining science and technology, vol. 10, p. 145 – 156.

Park B.Y. et al., 2002. *Determination of the hydraulic conductivity components using a three-dimensional fracture network model in volcanic rock.* Engineering Geology, vol. 66, p. 127-141.

Pauly J.P., 1990. *Altération de la Pierre en oeuvre en relation avec la climatologie et l'architecture. Simulation et produits de protection.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Loraine, 329 p.

Perfect E., 1999. *Estimating soil mass fractal dimensions from water retention curves.* Goederma, vol. 88, p. 221-231.

Perrier R., 2004. *Les roches ornementales.* Ed. PRO ROC, 703 p.

Philip J.R., De Vries D.A., 1957. *Moisture movement in porous materials under temperature gradients.* Transactions, American Geophysical Union, vol. 38, No. 2, p. 222-232.

Philippon J., Jeannette D., Lefèvre R.A., 1992. *La conservation de la pierre monumentale en France*. éd. Presses du CNRS, 269 p., pp. 51-72

Pittman E.D., 1971. *Microporosity in carbonate rocks.* The American Association of Petroleum. Geologists Bulletin, vol. 55, No. 10, p. 1873-1881.

Price D.G., 1995. *Weathering and weathering processes.* Quartely Journal of Engineering Geology, vol. 28, p. 243-252.

Prick A., 1995. *Dilatometrical behaviour of porous calcareous rock samples subjected to freeze-thaw cycles.* Catena, vol. 25, p. 7-20.

Prick A., 1996. *La désagrégation mécanique des roches par le gel et l'haloclastie. Application de la méthode dilatométrique et mise en relation avec le comportement hydrique et les caractéristiques physiques des échantillons.* Thèse de doctorat, Université de Liège, 292 p.

Raouf A., 1994. *An experimental and numerical study of hydrous transfer within fibrous-cement slates.* Mémoire de Master. Nottingham Trent University en collaboration avec le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 229 p.

Rannou I., Muller F., 1998. Calibration accuracy for transmission geometry and molybdenum wavelength: a study on NaC. J. Phys. IV France, vol. 8, p.459-463.

Rautureau M., 2001. *Tendre comme la pierre, ouvrage collectif sous la direction de Michel Rautureau.* Ed. Conseil régional Centre & Université d'Orléans, 116 p. disponible en ligne sur http://www.culture.fr/culture/conservation/fr/biblioth/biblioth.htm

Renault P., 1988. *Theoretical Studies of Mercury Intrusion in Some Networks: Testing the Applicability of Mercury Intrusion in the Size Characterisation of the Lacunar Pore Space of Soil Samples.* Transport in Porous Media, vol. 3, p. 529-547.

Remy J.M., 1993. *Influence de la structure du milieux poreux carbonate sur les transferts d'eau et les changements de phase eau-glace. Application à la durabilité au gel de roches calcaires de Lorraine.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Loraine, 355 p.

Rigo C., 1990. *Etude de l'altération des matériaux pierreux en œuvre en Région Centre. Caractérisation chimique et pétro-chimique des tuffeaux et de leurs dégradations.* Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 181 p.

Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., 1996. *Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation.* The Science of the Total Environment, vol. 187, p. 79-91

Rodriguez-Navarro C. and Doehne E., 1999. *Salt weathering : influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern*. Earth surf. Process. Landformes, 24, p.191-209

Rose D.A., 1963a. *Water movement in porous materials: Part 1 – Isothermal vapour transfer.* British journal of applied physics, vol. 14, p. 256-262.

Rose D.A., 1963b. *Water movement in porous materials: Part 2 – The separation of the components of water movement.* British journal of applied physics, vol. 14, p. 491-496.

Rose D.A., 1968. *Water movement in porous materials: Part 3 – Evaporation of water from soil.* British journal of applied physics, vol. 1, p. 1779-1791.

Rousset-Tournier B., 2001. *Transferts par capillarité et évaporation dans des roches – rôle des structures de porosité.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 196 p.

Salvador S., 1995. *Pozzolanic properties of flash-calcined kaolinite: a comparative study with soak-calcined products.* Cement and Concrete Research, vol. 25, No. 1, pp. 102-112.

Samson-Gombert C., 1993. *Influences d'un environnement urbain et maritime sur les altérations d'un calcaire en oeuvre: la pierre de Caen.* Thèse de doctorat, Université de Caen, 298 p.

Seaward M.R.D., 1997. *Major impacts made by lichens in biodeterioration processes.* International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 40, No. 2, p. 269-273.

Scherrer G.W., 1999. *Crystallization in pores*. Cement and Concrete research, 29, p.1347-1358

Schrefler B. & Delage P., 2001. Géomécanique environnementale, risques naturels et patrimoine (Traité MIM, série géomatériaux), Hermès Science publications, 334 p.

Sridharan A. and Nagaraj H.B., 1999. *Absorption water content and liquid limit of soils.* Geotechnical Testing Journal, GTJODJ, vol.22, No.2, pp. 121-127.

Taud H., Martinez-Angeles R., Parrot J.F., Hernandez-Escobedo L., 2005. *Porosity estimation method by X-ray computed tomography.* Journal of petroleum science and engineering, vol. 47, p. 209-217.

Thomachot C., 1998. *Caractérisation pétrophysique des Tuffeaux de Chambord : étude de leur altération.* Mémoire de DEA, Université de Marne-la-Vallée & Université de Strasbourg I, 94 p.

Thomachot C., 2002. *Modifications des propriétés pétrophysiques de grès soumis au gel ou recouverts d'encroûtements noirs vernissés.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 263 p.

Tourenq C., Denis A., 1970. *La résistance à la traction des roches. Étude des essais de traction directe et brésilien.* Rapport de recherche No. 4 – Février 1970. Laboratoires des Ponts et Chaussées, 40 p.

Valès F., Nguyen Minh D., Gharbi H., Rejeb A., 2004. *Experimental study of the influence of the degree of saturation on physical and mechanical properties in Tournemire shale (France).* Applied Clay Science, vol. 26, p. 197-207.

Van T-T., Beck K., Al-Mukhtar M., 2006. *Accelerated weathering tests on two highly porous limestones.* Environmental geology (online Springer ed. : DOI 10.1007/s00254-006-0532-6), 10 p.

Van Balen K., 2005. *Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature.* Cement and Concrete Research. Vol. 24, issue 3-4, p. 439-454.

Vanapalli S. K., Fredlund D.G., Pufahl D.E., 1999. *The influence of soil structure and stress history on the soil-water characteristics of a compacted till.* Géotechnique, vol. 49, No. 2, p. 143-159.

Vanapalli S.K., Wright A., Fredlund D.G., 2000. *Shear strength behavior of a silty soil over the suction range from 0 to 1,000,000 kPa.* Proceedings of the 53rd Canadian Geotechnical conference, Montreal October 15-18 (2000), p. 1161-1168.

Venaille O., 1997. *Etude du traitement de matériaux de construction par ablation laser. Caractérisation et interprétation de l'interaction laser-matériau.* Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 173 p.

Venkatappa-Rao G., Priest S.D., Selva Kumar S., 1985. *Effect of moisture on strength of intact rocks and the role of effective stress principle.* Indian geotechnical journal, vol. 15, No. 4, p. 246-283.

Wardlaw N.C., McKellar M., Li Y., 1988. *Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation.* Carbonates and Evaporites, vol. 3, No. 1, p. 1-15.

Warscheid Th., Braams J., 2000. *Biodeterioration of stone : a review.* International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 46, p. 343-368.

Washburn E.W.,1921. *The dynamics of capillary flow.* Physical Review, vol. 17, No.3, p. 273-283.

West G., 1994. *Effect of suction on the strength of rock.* Quarterly Journal of Engineering Geology, vol. 27, No. 1, p. 51-56.

Wildenschild D., Hopmans J.W., Vaz C.M.P., Rivers M.L., Rikard D., Christensen B.S.B., 2002. *Using X-ray computed tomography in hydrology: systems, resolutions, and limitations.* Journal of Hydrology, vol. 267, p. 285–297.

Winckler E.M., 1966. *Important agents of weathering for building and monumental stone.* Engineering Geology, vol. 1, No. 5, p. 381-400.

Winkler E.M., 1985. *A durability index for stone.* Proceedings of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of stone, Lausanne, 25-27 November 1985, Presses Polytechniques Romandes, vol. 1, p. 151-156.

Yasar E., Erdogan Y., 2004. *Correlating sound velocity with the density, compressive strength and Young's modulus of carbonate rocks.* International Journal of Rock & Mining Sciences, vol. 41, p. 871-875.

Site internet de l'Institut supérieur de recherche et de formation aux métiers de la pierre « *Mémoire de pierre* » : http://www.infopierre.com

Site internet de la carrière de tuffeau LUCET : http://www.tuffeau.com

Site internet des carrières de pierres ROCAMAT : http://www.rocamat.fr

Annexes

La connaissance s'acquiert par l'expérience ! Tout le reste n'est que de l'information ...

[Albert Einstein]

Annexes

A : Techniques expérimentales

A1 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage utilisé pour ce travail est un microscope Hitachi S.4500 à effet de champ. Le détecteur des électrons rétrodiffusés est de type Multi chanel Plate permettant de travailler à basse tension (1 kV) et à haute tension (36 kV), sa résolution est de quelques nanomètres. Le détecteur des rayons X est un détecteur SiGe de Oxford Instruments doté d'un système d'acquisition Link Isis, sa résolution est de 0,136 keV.

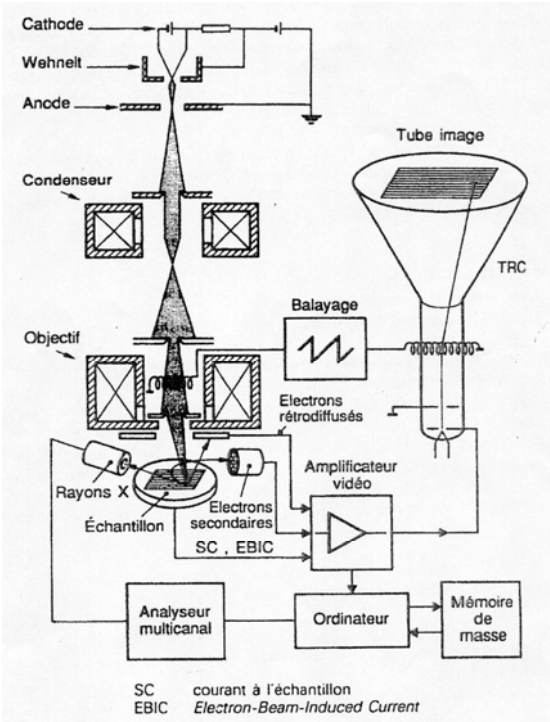


Figure A.1 : schéma de principe du MEB

Le principe du microscope électronique à balayage (figure A.1) repose sur le balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons. L'interaction des électrons avec la matière conduit à l'émission d'électrons secondaires, de photons X, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger. Tous peuvent permettre la formation d'une image si le microscope est doté d'un détecteur capable de transformer les électrons ou les photons émis en signal électrique. Ce signal électrique sert à moduler, après amplification, le faisceau d'un tube image dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet ; l'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur donc à l'intensité du

phénomène correspondant dans l'objet. Par exemple, dans le mode émission d'électrons secondaires, un point de l'image est d'autant plus brillant que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons. L'mage est retransmise point par point et ligne par ligne, elle ne devient complète qu'après une période de balayage complète. Contrairement à une image stigmatique, l'image par balayage n'est pas liée à la possibilité de focalisation des lentilles, il est ainsi possible d'obtenir des "images" de rayons X. La tension d'accélération et la taille du faisceau d'électrons sont des paramètres d'utilisation importants :

La tension d'accélération conditionne la profondeur d'interaction, plus la tension est élevée, plus les électrons sont énergétiques et pénètrent dans la matière. De plus, plus les électrons sont énergétiques, plus ils sont "destructeurs". Dans les microscopes à canons classiques, il n'est quasiment pas possible de travailler en dessous de 10 kV car la brillance des ces canons (nombre d'électrons par angle solide de détection) n'est pas suffisante pour avoir un rapport signal / bruit correct pour former une image. Par contre, dans le cas des canons à émission de champs, la brillance permet de travailler jusqu'a des tensions de l'ordre du kV, ce qui permet l'observation des extrêmes surfaces et diminue l'effet parfois destructeurs des électrons

La taille du faisceau d'électrons conditionne la résolution du microscope. Représentée sous la forme d'une poire d'interaction (figure A.2), elle dépend :

- de la tension d'accélération du faisceau d'électrons,
- du type de rayonnement détecté (électron secondaire ou rétrodiffusées, rayons X, …),
- de la composition de l'éprouvette,
- de la distance de travail.

La figure A.2 schématise cette poire et montre que pour une même taille de faisceau d'électrons, la résolution en électrons secondaires qui peut être de quelques nanomètres peut atteindre quelques centaines de nanomètre dans le cas des rayons X.

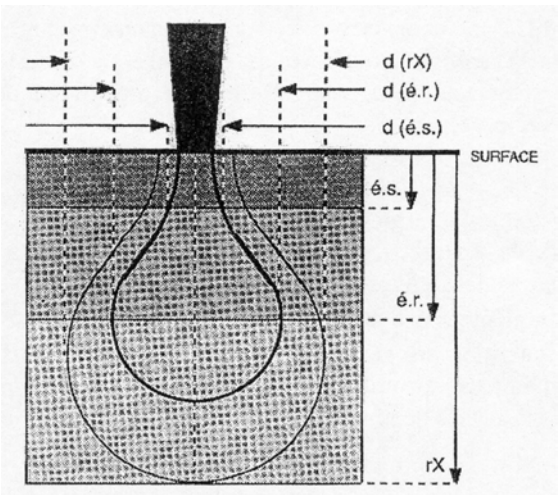


Figure A.2 : représentation schématique des profondeurs de pénétration et des résolutions spatiales pour différents modes de formation d'images

Dans le cas du quartz et de la calcite, avec une tension d'accélération de 15 kV, la profondeur de pénétration des électrons est au plus de 2 µm. Cependant, les rayons X émis sont partiellement réabsorbés par le matériau et la profondeur réelle d'interaction, permettant de déterminer la nature des éléments présents dans l'échantillon, est de l'ordre du micromètre. Avec une tension d'accélération de 5kV, la profondeur de pénétration des électrons est inférieure au micromètre.

♦ Observation en mode électrons secondaires :

Ce mode d'observation est le plus utilisée, la préparation des échantillons est simple. Dans le cas de matériaux non conducteurs comme les pierres, l'observation doit être faite à basse tension (<5kV) si l'objet n'est pas conducteur ; si l'objet est rendu conducteur par une fine couche de carbone ou d'or, l'observation peut être faire à des tensions plus élevées.

Les électrons secondaires ont une faible énergie et ne proviennent que d'une couche superficielle du matériau, ils fournissent donc une information topographique. L'image obtenue est directement liée à la tension d'accélération utilisée. La morphologie d'objets présentant une micro-rugosité est différente à 1 kV et à 15 kV ; l'objet parait beaucoup plus rugueux à basse tension puisque la formation de l'image résulte de l'interaction des électrons avec une plus faible épaisseur de matériau.

♦ Observation en mode électrons rétrodiffusés :

L'observation en mode électrons rétrodiffusés nécessite d'avoir une surface d'échantillon parfaitement plane. Dans le cas de matériaux poreux, il est nécessaire d'indurer l'échantillon par une résine puis de le polir en terminant par une granulométrie très fine de poudre de diamant.

Les électrons rétrodiffusées sont sensibles au numéro atomique de l'objet observé. Le coefficient de rétrodiffusion croissant avec le numéro atomique, les objets apparaissent d'autant plus clairs qu'ils sont composés d'éléments lourds ; le contraste des images en électrons rétrodiffusées est donc un contraste de composition chimique. Si l'objet n'est pas parfaitement plan, une information topographique se superpose à l'information de composition.

♦ Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) :

Les rayons X émis lors de l'interaction électrons – matière permettent de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. Il est ainsi possible d'obtenir la composition élémentaire d'une zone de l'échantillon, ou la carte de répartition des éléments sur une zone de l'échantillon. La composition élémentaire est quantitative sur un échantillon plan mais qualitative si l'échantillon ne l'est pas. La carte de répartition des éléments nécessite, elle, un échantillon plan.

A2 : Pycnométrie à Hélium

Le principe de la mesure repose sur la détente d'un volume d'hélium d'une première cellule à pression P_1 contenant l'échantillon vers une deuxième cellule d'expansion préalablement remplie d'hélium mais à une pression plus faible P_2. L'application de la loi des gaz parfaits à l'hélium contenu dans les deux cellules, avant et après ouverture de la vanne les reliant entre elles permet d'accéder au volume apparent de l'échantillon amputé du volume de porosité accessible aux molécules d'hélium, soit le volume du squelette. Et la connaissance du volume apparent de l'échantillon, permet finalement de calculer sa porosité totale.

On fait préalablement le vide dans les deux enceintes, puis on les rempli avec l'hélium. La cellule échantillon est amenée à une pression $P_1 > P_{atm}$, la cellule 2 restant à la pression atmosphérique.

Les bilans dans les deux cellules sont :

- cellule échantillon : $P_1 (V_{cell} - V_{échantillon}) = n_C R T_a$ (1)
- cellule expansion : $P_a V_{exp} = n_E R T_a$ (2)

où n_C et n_E sont respectivement les nombres de moles d'hélium dans les cellules échantillon et expansion, R étant la constante des gaz parfaits.

A l'ouverture de la vanne, la pression se stabilisera à une pression $P_{éq}$ intermédiaire entre P_a et P_1, et le bilan devient : $P_{éq} (V_{cell} - V_{échantillon} + V_{exp}) = n_C R T_a + n_E R T_a$ (3)

En combinant les expresion (1), (2) et (3) et en réarrangeant, on obtient :

$$V_{cell} - V_{échantillon} = V_{exp} \frac{P_a - P_{éq}}{P_{éq} - P_1}$$ (4) où P_a, P_1 et $P_{éq}$ sont des pressions absolues qui ne peuvent être mesurées simplement. Il est préférable d'introduire des pressions relatives (pressions de jauge) P_{1g} et P_{2g} définies comme : $P_{1g} = P_1 - P_a$ et $P_{2g} = P_{éq} - P_a$

Ceci nous donne la relation de base du pycnomètre : $$V_{échantillon} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1}$$

L'utilisation de cette relation nécessite une calibration préalable du volume des deux cellules. Celle-ci est réalisée à l'aide de billes métalliques étalons dont le volume est connu. L'échantillon ne devra pas dégazer et la température du système doit rester constante pour que les relations des bilans (1) à (4) puissent s'appliquer.

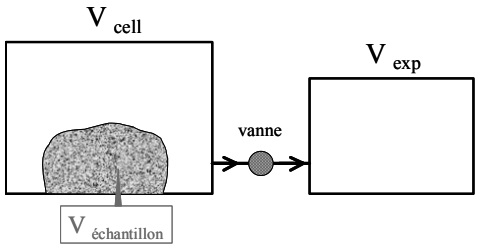


Figure A.3 : schéma du pycnomètre à Hélium

A3 : Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X est la méthode la plus couramment utilisée pour se renseigner sur la structure cristalline. Dans le cas d'échantillons en poudres formées de très petits cristaux orientés aléatoirement, toutes les orientations possibles sont représentées, ce qui permet de faire une moyenne statistique.

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre de poudre à compteur courbe. Il fonctionne avec la raie $k\alpha_1$ du Cuivre : $\lambda = 1{,}54056$ angström.

L'identification est réalisée en comparant le diffractogramme obtenu avec une base de données internationale (JCPDS) contenant les diffractogrammes de référence de plus de 80000 phases. Cette méthode permet l'identification des différentes phases cristallines constitutives de la roche et aussi d'estimer les proportions relatives de ces différentes phases.

Le réseau du cristal est une distribution régulière en trois dimensions des atomes dans l'espace. Ils sont arrangés pour former une série de plans parallèles, séparés par une distance d, qui varie selon la nature du matériau. L'interaction d'un faisceau de rayons X (longueur d'onde très courte) avec la matière donne naissance à une émission dans toutes les directions d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitude très faibles dans le cas d'un atome. En revanche, la diffusion par la matière, un ensemble d'atomes, entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est incident aux plans du réseau dans un cristal avec un angle θ, la diffraction a lieu seulement lorsque la distance parcourue par les rayons réfléchis de plans successifs, diffèrent d'un nombre entier de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

où d est la distance interréticulaire séparant deux plans de même famille (h,k,l), n est l'ordre de diffraction.

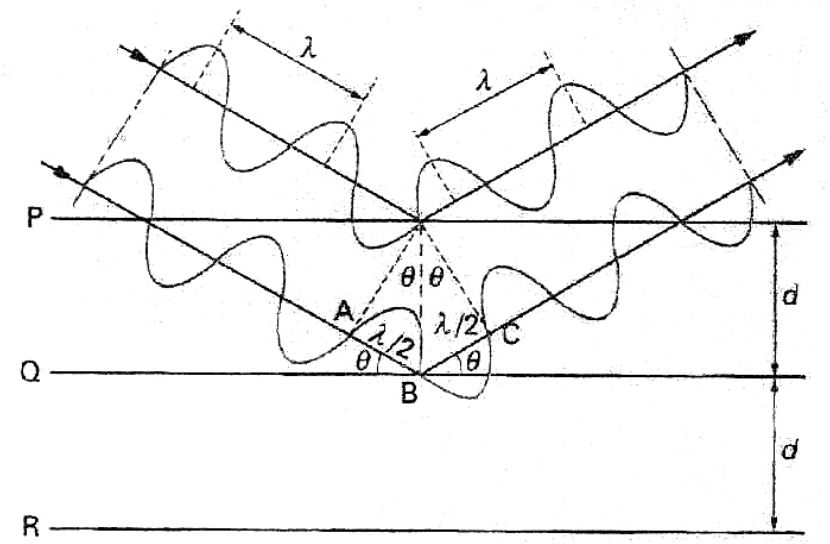


Figure A.4 : géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion

En changeant l'angle θ, les conditions de la loi de Bragg sont satisfaites pour différentes distances d. En traçant les positions angulaires et les intensités des pics résultants de la diffraction, on obtient un diagramme qui est caractéristique de l'échantillon. Le diffractogramme est formé de l'addition des diagrammes individuels car il peut présenter un mélange de différentes phases.

L'enregistrement est fait en 2θ variant de 2° à 80°. La source de rayons X est fixe et lorsque le porte échantillon varie d'un angle θ, le détecteur varie d'un angle 2θ.

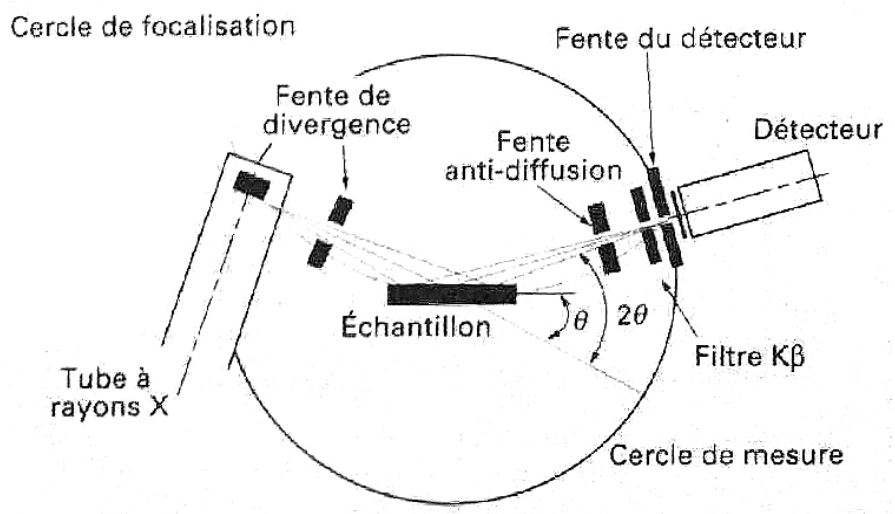


Figure A.5 : schéma d'un diffractomètre

A4 : Adsorption d'azote : méthode B.E.T.

L'adsorption correspond à la fixation de gaz (adsorbât) de manière chimique ou physique sur la surface d'un matériau solide (adsorbant). De même, la désorption correspond à la libération provoquée ou spontanée des gaz.

La quantité de gaz adsorbée sur une surface solide, est fonction principalement de trois grandeurs thermodynamiques :

- la température absolue, régissant l'agitation moléculaire ;
- la pression d'équilibre du gaz , correspondant à l'équilibre dynamique qui s'établit entre la quantité de gaz adsorbé sur la surface et la pression de gaz ;
- l'énergie potentielle d'interaction entre le solide et le gaz, représentant le travail nécessaire pour briser une liaison entre le gaz adsorbé et la surface.

Afin de simplifier le système et de favoriser le processus d'adsorption, celui-ci est généralement réalisé en conditions isothermes à 77 K, température d'ébullition de l'azote. La courbe représentant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression d'adsorption à l'équilibre à la température de 77 K est appelée isotherme d'adsorption.

C'est à partir de cette courbe que l'on peut déterminer certaines caractéristiques de la couche de gaz adsorbé et ensuite la surface spécifique du solide étudié.

1. Théorie B.E.T.

L'exploitation des isothermes d'adsorption et la mesure de surfaces spécifiques sont basées sur la théorie de l'adsorption multimoléculaire proposée par S. BRUNAUER, P.H. EMETT et E. TELLER (1938) et appelée B.E.T., du nom de ses auteurs.

Cette théorie permet d'aboutir à une équation simple d'adsorption physique d'un gaz sur un solide, unissant le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche de gaz et la pression à l'équilibre :

$$\frac{V_a}{V_m} = \frac{1}{(1-x)} \times \frac{c.x}{1+(c-1).x} \qquad \text{Equation B.E.T.}$$

avec : V_a : volume total de gaz adsorbé

V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche

x : rapport de la pression P à la pression de vapeur saturante du gaz (P/P_0)

c : constante énergétique exprimant l'affinité du gaz pour la surface solide

En posant $y = x / (V_a.(1-x))$, dans le domaine de validité de la théorie B.E.T., soit pour $0,05 < x < 0,30$, l'équation B.E.T. peut être mise sous la forme $y = \alpha.x + \beta$, soit :

$$y = \frac{x}{V_a.(1-x)} = \frac{c-1}{V_m.c}.x + \frac{1}{V_m.c} = \alpha_{BET}.x + \beta_{BET}$$

C'est une fonction linéaire de x appelée généralement transformée linéaire BET de l'isotherme d'adsorption, de pente et d'ordonnées à l'origine :

$$\alpha_{BET} = \frac{c-1}{V_m.c} \qquad \text{et} \qquad \beta_{BET} = \frac{1}{V_m.c}$$

On peut alors exprimer le volume de la monocouche Vm et la constante c, à partir de la pente α_{BET} et de l'ordonnée à l'origine β_{BET} :

$$V_m = \frac{1}{\alpha_{BET} + \beta_{BET}} \qquad \text{et} \qquad c = \frac{1}{V_m.\beta_{BET}}$$

2. *Calcul de la surface spécifique*

Connaissant le volume de la monocouche V_m, la surface spécifique ou aire massique, est donnée par la formule :

$$S_{BET} = K.\frac{V_m}{M}$$ où M = masse de l'échantillon

$$K = \frac{N_a}{V_0}.a = \frac{\text{Nombre.d'avogadro}}{\text{Volume.molaire}} \times \text{Aire.de.la.molécule}$$

soit, en unités pratiques : $K = \frac{6{,}022.10^{23}}{22414}.a$

K est la surface en m^2 d'une couche monomoléculaire correspondant à un volume de 1 cm^3.

A sa température d'ébullition, la surface d'une molécule d'azote est : a = $16{,}2.10^{-2}$ nm^2

Donc : K = 4,35 m^2/cm^3

La formule exprimant la surface spécifique, devient donc dans le cas d'adsorption physique d'azote, pour un échantillon de masse M :

$$S_{BET} = 4{,}35.\frac{V_m}{M}$$ avec S_{BET} en m^2/g et V_m en cm^3/g

3. *Calcul de l'infraporosité et de sa distribution*

Outre la surface spécifique, l'étude de l'isotherme d'adsorption permet de calculer un volume spécifique de pore duquel on déduit l'infraporosité.

Le volume spécifique de pores V_{sp} est calculé à partir du volume total de gaz adsorbé à la pression de saturation ($P/P_0 = 1$), après transformation de celui-ci en volume liquide, soit :

$$V_{sp} = \frac{V_a \times 0{,}00155}{M}$$

avec V_{sp} : volume spécifique de pore (cm^3/g)

V_a : volume total de gaz adsorbé à la pression de saturation (cm^3)

M : masse de l'échantillon (g)

Connaissant la densité apparente ρ_a de l'échantillon, on peut alors calculer le volume total représenté par 1 gramme d'échantillon, puis son infraporosité N_i :

$$N_i(\%) = \frac{V_{sp}}{V_t} \times 100$$

L'obtention de la distribution de l'infraporosité en fonction du diamètre de pores (infrapores) est basée sur l'interprétation de l'isotherme de désorption. Précisement, on observe une boucle d'hystérésis sur la courbe de désorption, que l'on attribue à la présence de pores dans lesquels se condense l'adsorbât, par condensation capillaire.

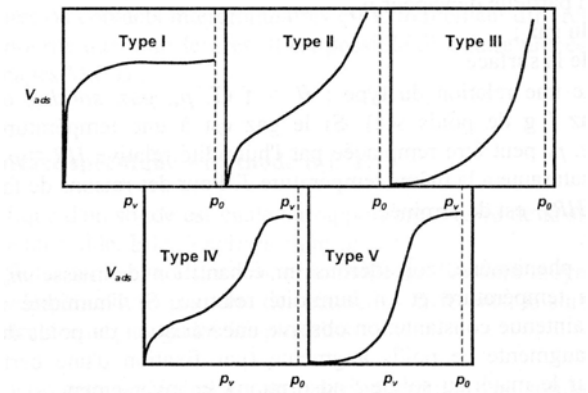


Figure A.6 : les types d'isothermes d'adsorption selon la classification de Brunauer et al.

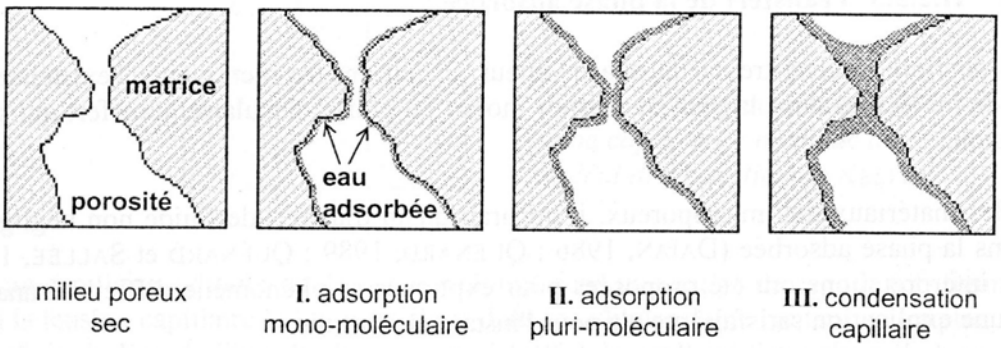


Figure A.7 : représentation schématique des processus d'adsorption

B : Etalonnage des méthodes utilisées pour la courbe de rétention d'eau

B1 : Solutions Salines saturées

Certains sels présentent des propriétés de sorption particulières en solution, qui mettent en jeu les équilibres de phase entre les cristaux de sel, l'eau liquide et vapeur, et l'atmosphère.

Le tableau A.1 indique les humidités relatives imposées par différentes solutions salines saturées ainsi que les succions correspondantes calculées à 20°C avec la relation de Kelvin :

Solution Saline Saturée		Solubilité quantité de sel (g) / 100 cm^3 eau		Humidité relative (Hr %)	Succion équivalente MPa
		eau froide	eau chaude		
P_2O_5	(5)	548	-	< 0,1	> 1000
$ZnCl_2$	(2)	432	615	5	405
NaOH	(2)	42	347	7	360
KOH	(4)	107	178	9	325
LiCl	(1)	82,6	130	12	286
KCH_3CO_2	(1)	253	492	22	204
$MgCl_2,6H_2O$	(1)	167	367	33	150
NaI	(2)	184	302	38	132
$K_2CO_3,2H_2O$	(1)	147	331	44	111
$Ca(NO_3)_2,4H_2O$	(4)	266	660	55	78
$NaNO_2$	(2)	81,5	163	66	56
NaCl	(1)	35,7	39,1	76	37
$(NH_4)_2SO_4$	(3)	70,6	103,8	81	28
KCl	(1)	34,7	56,7	86	20
$BaCl_2$	(3)	37,5	59	90	14
KNO_3	(2)	13,3	247	93	10
$CuSO_4,5H_2O$	(5)	31,6	203,3	98	2,7
eau pure		…		*100*	*0,0*

Tableau A.1 : Humidité relative et succion équivalente imposées par des solutions salines saturées pour une température de 20°C

Références :

(1) Norme AFNOR, 1999. Référence NF X15-119. *Mesure de l'humidité de l'air. Générateurs d'air humide à solutions salines pour l'étalonnage des hygromètres.* 22 p.

(2) Hong T. D., Ellis R. H., Gunn J., Moore D., 2002. *Relative humidity, temperature and the equilibrium moisture content of conidia of Beauveria Bassiano (Belsamo) Vuillemin: a quantitative approach.* Journal of Stored Products Research, vol. 38, pp. 33-41.

(3) Young J.F., 1967. *Humidity control in the laboratory using salt solutions: a review.* Journal of applied chemistry, vol. 17, pp. 241-245.

(4) Delage P. & Cui Y-J. *L'eau dans les sols non-saturés*, extrait des fascicules Techniques de l'Ingénieur, traité Construction, n°C301, 20 p.

(5) Qi Yun, 1996. *Comportement hydromécanique des argiles : couplage des propriétés micro-macroscopiques de la laponite et de l'hectorite.* Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 123 p.

B2 : courbe d'étalonnage de la solution de PEG 20.000

La figure A.8 représente la courbe d'étalonnage de la pression interstitielle négative U_w (kPa) en fonction de la concentration de la solution en PolyEthylène.Glycol - PEG 20.000 – (gr de PEG pour 100 gr d'eau) :

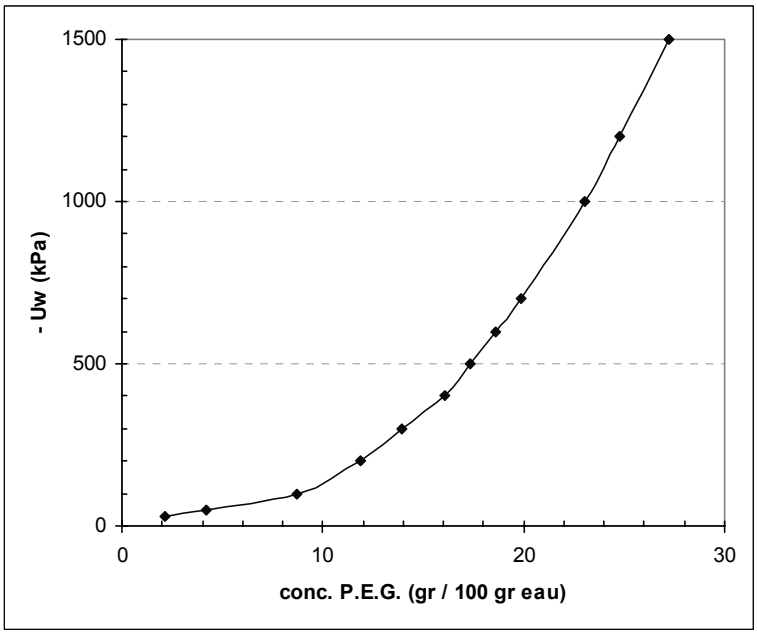


Figure A.8 : courbe d'étalonnage PEG 20000 (Fredlung)

Références :

Fleureau J-M., Kheirbek-Saoud S., 2000. *Retrait et gonflement des sols soumis à un cycle de drainage-humidification.* Communication personnelle.

Indarto, 1991. *Comportement mécanique et hydrique des matériaux compactés et de remblais.* Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris.

Fredlund D.G. & Rahardjo H., 1993. *Soil mechanics for unsaturated soils.* John Wiley éd., New York, 517 p.

C : Calcul d'incertitudes sur les mesures de porosité à l'eau

En partant de l'équation donnant la porosité totale par la méthode de la pesée hydrostatique, il est possible de calculer l'incertitude sur la mesure :

$$N_{tot} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_{hyd}}$$

$$\ln N_{tot} = \ln(M_{sat} - M_s) - \ln(M_{sat} - M_{hyd})$$

$$\frac{dN_{tot}}{N_{tot}} = \frac{d(M_{sat} - M_s)}{M_{sat} - M_s} - \frac{d(M_{sat} - M_{hyd})}{M_{sat} - M_{hyd}}$$

$$\frac{dN_{tot}}{N_{tot}} = \frac{dM_{sat} - dM_s}{M_{sat} - M_s} - \frac{dM_{sat} - dM_{hyd}}{M_{sat} - M_{hyd}}$$

$$\frac{dN_{tot}}{N_{tot}} = \frac{(M_s - W_{hyd})dM_{sat}}{(M_{sat} - M_s)(M_{sat} - M_{hyd})} - \frac{dM_s}{M_{sat} - M_s} + \frac{dM_{hyd}}{M_{sat} - M_{hyd}}$$

$$\frac{\Delta N_{tot}}{N_{tot}} = \left| \frac{(M_s - M_{hyd})}{(M_{sat} - M_s)(M_{sat} - M_{hyd})} \right| \Delta M_{sat} + \frac{\Delta M_s}{\left| M_{sat} - M_s \right|} + \frac{\Delta M_{hyd}}{\left| M_{sat} - M_{hyd} \right|}$$

- L'incertitude sur la masse sèche M_s est donnée par l'incertitude de la balance utilisée, soit ΔM_s = 0,01 g pour les échantillons cubiques de 3 à 7 cm d'arête et ΔM_s = 0,001 g pour les autres plus légers.

- L'incertitude sur la masse saturée M_{sat} est donnée par l'incertitude de la balance utilisée ajoutée à l'incertitude estimée résultant de l'essuyage des faces de l'échantillon, soit ΔM_{sat} = 0,02 g pour les échantillons cubiques de 3 à 7 cm d'arête et ΔM_{sat} = 0,002 g pour les autres plus légers.

- L'incertitude sur la masse hydrostatique M_{hyd} est donnée par l'incertitude de la balance utilisée ajoutée à l'incertitude résultant de l'estimation visuelle du niveau de référence, soit ΔM_{hyd} = 0,02 g pour les échantillons cubiques de 3 à 7 cm d'arête et ΔM_{hyd} = 0,002 g pour les autres plus légers.

D : codage de la macro excel utilisée pour l'analyse d'image

(macro codée par Xavier Laure, ingénieur-informaticien du CRMD)

```
'doc sur le format BMP http://www.fortunecity.com/skyscraper/windows/364/bmpffrmt.html#bmih
Option Base 1
Const StartBITMAPFILEHEADER = 1
Const StartBITMAPINFOHEADER = 15

Type BITMAPFILEHEADER
bfType As Integer ' must always be set to 'BM' to declare that this is a .bmp-file.
bfSize As Long 'specifies the size of the file in bytes.
bfReserved1 As Integer 'must always be set to zero.
bfReserved2 As Integer ' must always be set to zero.
bfOffBits As Long 'specifies the offset from the beginning of the file to the bitmap data.
End Type

Type BITMAPINFOHEADER
biSize As Long 'specifies the size of the BITMAPINFOHEADER structure, in bytes.
biWidth  As Long ' specifies the width of the image, in pixels.
biHeight  As Long 'specifies the height of the image, in pixels.
biPlanes As Integer ' specifies the number of planes of the target device, must be set to zero.
biBitCount As Integer  ' specifies the number of bits per pixel.
biCompression  As Long ' Specifies the type of compression, usually set to zero (no compression).
biSizeImage  As Long ' specifies the size of the image data, in bytes. If there is no compression, it is valid to
set this member to zero.
biXPelsPerMeter  As Long ' specifies the the horizontal pixels per meter on the designated targer device,
usually set to zero.
biYPelsPerMeter  As Long ' specifies the the vertical pixels per meter on the designated targer device,
usually set to zero.
biClrUsed  As Long ' specifies the number of colors used in the bitmap, if set to zero the number of colors is
calculated using the biBitCount member.
biClrImportant  As Long ' specifies the number of color that are 'important' for the bitmap, if set to zero, all
colors are important.
End Type


Type Pixel 'les couleurs sont placées dans le sens BVR car dans le fichier le stockage du RVB est inversé
Bleu As Byte
Vert As Byte
Rouge As Byte
End Type

Dim Image() As Byte 'image mémoire du .BMP
Dim Histo(256) As Integer
Sub normal()
Cells.Select
   Selection.ColumnWidth = 10
   Selection.RowHeight = 20
End Sub
Sub afficheBMP()
Dim InfoFile As BITMAPFILEHEADER
Dim InfoBMP As BITMAPINFOHEADER
Dim Pix As Pixel
Dim IndexLecture As Long
Dim ValSeuilR As Byte, ValSeuilV As Byte, ValSeuilB As Byte
'préparation de la feuille
   Cells.Select
   Selection.ColumnWidth = 0.1
   Selection.RowHeight = 1
Open "c:\temp\test1.bmp" For Binary Access Read As #1
Get #1, StartBITMAPFILEHEADER, InfoFile
Get #1, StartBITMAPINFOHEADER, InfoBMP
' test de la validité du fichier
```

```
If InfoBMP.biWidth > 254 Then
      Close #1
      MsgBox ("fichier non valide ... il ne peut pas être affiché !!!")
      Exit Sub
    End If
If InfoFile.bfType <> 19778 Then
      Close #1
      MsgBox ("fichier non valide ... ce n'est pas un .BMP !!!")
      Exit Sub
    End If
If InfoBMP.biBitCount <> 24 Then
  Close #1
  MsgBox ("fichier non valide ... les pixels ne sont pas définis sur 8 Bits")
  Exit Sub
End If
IndexLecture = InfoFile.bfOffBits
taillelignepixel = InfoBMP.biWidth + (InfoBMP.biWidth Mod 4)
IndexX = 1
Indexy = InfoBMP.biHeight


Do While Not EOF(1)
  For i = 1 To (InfoBMP.biWidth * 3) Step 3
    Get #1, IndexLecture + i, Pix
    Cells(Indexy, IndexX).Interior.Color = RGB(Pix.Rouge, Pix.Vert, Pix.Bleu)
    IndexX = IndexX + 1
  Next i
IndexX = 1
If Indexy = 1 Then
  Exit Do
Else
  Indexy = Indexy - 1
End If

IndexLecture = IndexLecture + (InfoBMP.biWidth * 3) + (InfoBMP.biWidth Mod 4) 'on considere seulement
le 24 Bit > 3*octet

Loop
Close #1
End Sub

Function SeuillageBinaire(coul As Byte, niveau As Byte) As Byte
If coul < niveau Then
  coul = 0
Else
  coul = 255
End If
SeuillageBinaire = coul
End Function
Function Seuillage(coul As Byte, niveau As Byte) As Byte
If coul < niveau Then coul = 0
Seuillage = coul
End Function
Sub modifieBMP()
Dim InfoFile As BITMAPFILEHEADER
Dim InfoBMP As BITMAPINFOHEADER
Dim Pix As Pixel
Dim IndexLecture As Long
Dim ValSeuilR As Byte, ValSeuilV As Byte, ValSeuilB As Byte

Open "c:\temp\courbe.bmp" For Binary Access Read Write As #1
Get #1, StartBITMAPFILEHEADER, InfoFile
Get #1, StartBITMAPINFOHEADER, InfoBMP
If InfoBMP.biBitCount <> 24 Then
```

```
  Close #1
  MsgBox ("fichier non valide ... les pixels ne sont pas définis sur 8 Bits")
  Exit Sub
End If
IndexLecture = InfoFile.bfOffBits
taillelignepixel = InfoBMP.biWidth + (InfoBMP.biWidth Mod 4)
Indexy = InfoBMP.biHeight
ValSeuilR = 100
ValSeuilV = 100
ValSeuilB = 100
Do While Not EOF(1)
  For i = 1 To (InfoBMP.biWidth * 3) Step 3
    Get #1, IndexLecture + i, Pix
    Pix.Rouge = Seuillage(Pix.Rouge, ValSeuilR)
    Pix.Vert = Seuillage(Pix.Vert, ValSeuilV)
    Pix.Bleu = Seuillage(Pix.Bleu, ValSeuilB)
    Put #1, IndexLecture + i, Pix
  Next i

If Indexy = 1 Then
  Exit Do
Else
  Indexy = Indexy - 1
End If

IndexLecture = IndexLecture + (InfoBMP.biWidth * 3) + (InfoBMP.biWidth Mod 4) 'on considere seulement
le 24 Bit > 3*octet

Loop
Close #1
End Sub
Sub cadrillageBMP()
Dim InfoFile As BITMAPFILEHEADER
Dim InfoBMP As BITMAPINFOHEADER
Dim Pix As Pixel
Dim IndexLecture As Long
Dim ValSeuilR As Byte, ValSeuilV As Byte, ValSeuilB As Byte
Dim tailleGrille As Byte
Dim FicTraite As Variant
FicTraite = Application.GetOpenFilename("Fichier source (*.*), *.BMP")
Application.ScreenUpdating = False ' Désactivation de la mise à jour de l'écran
If FicTraite <> False Then
Open FicTraite For Binary Access Read Write As #1
Get #1, StartBITMAPFILEHEADER, InfoFile
Get #1, StartBITMAPINFOHEADER, InfoBMP
If InfoBMP.biBitCount <> 24 Then
  Close #1
  MsgBox ("fichier non valide ... les pixels ne sont pas définis sur 8 Bits")
  Exit Sub
End If
IndexLecture = InfoFile.bfOffBits
taillelignepixel = InfoBMP.biWidth + (InfoBMP.biWidth Mod 4)
Indexy = InfoBMP.biHeight
ValSeuilR = 150
ValSeuilV = 0
ValSeuilB = 0
tailleGrille = 20
Do While Not EOF(1)
  If Indexy Mod tailleGrille <> 0 Then
    For i = 1 To (InfoBMP.biWidth * 3) Step 3
      Get #1, IndexLecture + i, Pix
      If (i / 3) Mod tailleGrille <> 0 Then
        Pix.Rouge = Seuillage(Pix.Rouge, ValSeuilR)
        Pix.Vert = Seuillage(Pix.Vert, ValSeuilV)
```

```
        Pix.Bleu = Seuillage(Pix.Bleu, ValSeuilB)
      Else
        Pix.Rouge = 0
        Pix.Vert = 0
        Pix.Bleu = 0
      End If
      Put #1, IndexLecture + i, Pix
    Next i
  Else
    For i = 1 To (InfoBMP.biWidth * 3) Step 3
      Pix.Rouge = 0
      Pix.Vert = 0
      Pix.Bleu = 0
      Put #1, IndexLecture + i, Pix
    Next i
  End If
  If Indexy = 1 Then
    Exit Do
  Else
    Indexy = Indexy - 1
  End If

  IndexLecture = IndexLecture + (InfoBMP.biWidth * 3) + (InfoBMP.biWidth Mod 4) 'on considere seulement
le 24 Bit > 3*octet
Loop
Application.ScreenUpdating = True
End If
Close #1
End Sub

Sub TraceCourbeBMP()
Dim InfoFile As BITMAPFILEHEADER
Dim InfoBMP As BITMAPINFOHEADER
Dim Pix As Pixel
Dim IndexLecture As Long
Dim ValSeuilR As Byte, ValSeuilV As Byte, ValSeuilB As Byte
FicTraite = Application.GetOpenFilename("Fichier source (*.*), *.BMP")
Application.ScreenUpdating = False ' Désactivation de la mise à jour de l'écran
If FicTraite <> False Then
    Open FicTraite For Binary Access Read Write As #1
    Get #1, StartBITMAPFILEHEADER, InfoFile
    Get #1, StartBITMAPINFOHEADER, InfoBMP
    If InfoFile.bfType <> 19778 Then
      Close #1
      MsgBox ("fichier non valide ... ce n'est pas un .BMP !!!")
      Exit Sub
    End If

    If InfoBMP.biBitCount <> 24 Then
      Close #1
      MsgBox ("fichier non valide ... les pixels ne sont pas définis sur 3*8 Bits")
      Exit Sub
    End If

    IndexLecture = InfoFile.bfOffBits
    taillelignepixel = InfoBMP.biWidth + (InfoBMP.biWidth Mod 4)
    Indexy = InfoBMP.biHeight
    ValSeuilR = Cells(1, 6)
    ValSeuilV = Cells(1, 6)
    ValSeuilB = Cells(1, 6)

    LongueurLigne = (InfoBMP.biWidth * 3)
    ReDim Image(LongueurLigne, InfoBMP.biHeight)
    Do While Not EOF(1)
```

```
      For i = 1 To (InfoBMP.biWidth * 3) Step 3
        Get #1, IndexLecture + i, Pix
        Image(i, Indexy) = Pix.Rouge
        Image(i + 1, Indexy) = Pix.Vert
        Image(i + 2, Indexy) = Pix.Bleu
      Next i

    If Indexy = 1 Then
      Exit Do
    Else
      Indexy = Indexy - 1
    End If

    IndexLecture = IndexLecture + (InfoBMP.biWidth * 3) + (InfoBMP.biWidth Mod 4) 'on considere
seulement le 24 Bit > 3*octet

    Loop
    indexligne = 1
    total = 0
    moyenneligne = 0
    nbpix = Cells(2, 6)
    nbpixvu = 0
    For j = 1 To InfoBMP.biHeight
      For i = 1 To LongueurLigne Step 3
      If SeuillageBinaire(Image(i, j), ValSeuilR) = 255 And _
        SeuillageBinaire(Image(i + 1, j), ValSeuilV) = 255 And _
          SeuillageBinaire(Image(i + 2, j), ValSeuilB) = 255 Then
      'Cells(indexligne, 1) = (InfoBMP.biWidth * 3) + 1 - i
      'Cells(indexligne, 2) = j
      'indexligne = indexligne + 1
      total = total + 1
      End If
      Next i
      nbpixvu = nbpixvu + 1
      If nbpixvu = nbpix Then
        Cells(indexligne, 1) = total
        Cells(indexligne, 2) = total / nbpix
        'Cells(indexligne, 2) = j
        indexligne = indexligne + 1
        total = 0
        nbpixvu = 0
      End If
    Next j
    Close #1
End If
End Sub
```

Un homme n'est vieux que quand les regrets ont pris chez lui la place des rêves.

[John Barrymore]

RESUME

ETUDE DES PROPRIETES HYDRIQUES ET DES MECANISMES D'ALTERATION DE PIERRES CALCAIRES A FORTE POROSITE

L'objectif principal de cette thèse concerne l'étude, par une approche multi-échelles, du comportement des pierres de monuments vis-à-vis de l'altération. A cet effet, deux pierres de construction, dont certaines caractéristiques principales sont assez semblables (porosité totale, résistance mécanique), sont étudiées : le tuffeau blanc, qui est largement employé dans les constructions des châteaux du Val de Loire, et la pierre de Sébastopol, utilisée en région parisienne.

Tout d'abord, une observation des différents types de dégradations rencontrées in-situ ainsi qu'une étude de cas sur une pierre altérée naturellement ont été réalisées afin de constater les différentes morphologies d'altération et d'identifier l'eau comme l'agent vecteur des phénomènes d'altération.

Dans un second temps, une caractérisation multi-échelles a été effectuée afin de bien connaître les pierres non-altérées du point de vue de leur constitution minéralogique, de la morphologie de leur milieu poreux et surtout de leurs propriétés hydriques (capacité de rétention d'eau, propriétés de transfert de l'eau sous forme liquide et sous forme vapeur) mais aussi de leur comportement hydro-mécanique.

La dernière partie est consacrée à la durabilité des pierres mises en œuvre avec l'étude de la compatibilité entre les matériaux utilisées en restauration. En effet, le comportement des pierres durant un essai de vieillissement artificiel est comparé. La réaction différente des deux pierres face à ce même processus d'altération est à relier directement à leurs propriétés hydriques très dissemblables. En dernier lieu, une formulation et une caractérisation hydro-mécanique de joints de mortier est proposée afin de déterminer les critères de compatibilité entre le mortier et les pierres en œuvre.

Mots-clés :
pierre, monument, calcaire, tuffeau, altération, milieu poreux, porosité, rétention d'eau, transfert hydrique, imbibition, capillarité, résistance mécanique, vieillissement par cyclage, mortier, chaux, compatibilité, durabilité.

ABSTRACT

STUDY OF WATER PROPERTIES AND MECHANISMS OF DETERIORATION FOR LIMESTONES WITH HIGH POROSITY

The main objective of this work is the study, by a multi-scales approach, of the behaviour of building stones of monuments with respect to deterioration. To this end, two building limestones, of which a few main characteristics are very close (total porosity, mechanical resistance), are studied: white tuffeau, which is largely employed in constructions of castles of the Loire Valley, and Sébastopol stone, used in Paris area.

First of all, an observation of the various types of in-situ weathering and a case study on a naturally deteriorated stone were carried out in order to note the various morphologies of deterioration and to identify water like the agent vector of the phenomena of deterioration.

In the second time, a multi-scales characterization was carried out in order to observe the fresh stones from the point of view of their mineralogical constitution, the morphology of their porous media and especially of their water properties (water retention capacity, properties of transfer of water in liquid form and vapour form) but also of their hydro-mechanical behaviour.

The last part is devoted to the durability of the building stones with the study of compatibility between stones used in restoration. Indeed, behaviours of the stones during an artificial ageing test are compared. The different reaction of the two stones in relation with this same process of deterioration is to be linked to their very dissimilar water properties. At last, a formulation and a hydro-mechanical characterization of joints of mortar are proposed in order to determine the criteria of compatibility between the mortar and the stones.

Keywords:
limestone, monument, tuffeau, weathering, porous media, porosity, water retention, water transfer, imbibition, capillarity, mechanical resistance, aging test with cycles, mortar, lime, compatibility, durability