

Compatibilité et durabilité des pierres de substitutions dans les monuments. Aspects physicochimiques et visuels.

Nicolas Concha Lozano

▶ To cite this version:

Nicolas Concha Lozano. Compatibilité et durabilité des pierres de substitutions dans les monuments. Aspects physicochimiques et visuels.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT: 2012EMSE0654. tel-00739689

HAL Id: tel-00739689 https://theses.hal.science/tel-00739689

Submitted on 8 Oct 2012

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.



NNT: 2012 EMSE 0654

THÈSE

présentée par

Nicolas CONCHA-LOZANO

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences de la Terre

COMPATIBILITE ET DURABILITE DES PIERRES DE SUBSTITUTION DANS LES MONUMENTS. ASPECTS PHYSICOCHIMIQUES ET VISUELS.

soutenue à Alès, le 22 Mai 2012

Membres du jury

Président : Erick RINGOT Professeur, LMDC Toulouse Rapporteurs : Joëlle RISS Professeur, GHYMAC Bordeaux

Sylvine GUEDON HDR, IFSTTAR Paris

Examinateur : Dominique LAFON HDR, Ecole des Mines d'Alès Directeur(s) de thèse : Pierre GAUDON Professeur, Ecole des Mines d'Alès

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Mme Joëlle Riss et Mme Sylvine Guédon pour avoir accepté de rapporter cette thèse et pour l'ensemble des remarques et commentaires qui ont alimenté la discussion autour de ce travail. Je remercie également Mr Erick Ringot pour sa participation comme président du jury et pour avoir animé la soutenance avec entrain et dynamisme.

Cette thèse est avant tout le résultat d'une somme de rencontres et d'échanges et je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à son aboutissement.

Je commencerai par remercier tout spécialement mon directeur de thèse Pierre Gaudon pour ses qualités pédagogiques hors-pairs, ses qualités humaines, sa disponibilité et surtout pour m'avoir donné sa confiance et son appui dans toutes mes initiatives.

Je remercie très chaleureusement mon encadrante Dominique Lafon pour nos discussions passionnantes et passionnées sur la vision, son implication dans ce travail et surtout pour son optimisme et sa bonne humeur qui sont devenus des ingrédients de cette thèse.

Un grand merci à toute l'équipe du Pôle Matériaux et Structures du Génie civil et tout spécialement à Alain Diaz, Jean Marie Taulemesse, Eric Garcia-Diaz et Laurent Clerc. Je remercie très amicalement Sylvie Cruvelier, Jean-Serge Bidoret et Sylvie Beuhorry pour l'indispensable logistique matérielle et administrative. Je remercie Nourra Refik-Sabiri et Olivier Eterradossi que j'ai eu le plaisir de côtoyer lors de mes séjours sur le site de Pau. Je remercie également toute l'équipe de Pau pour leur participation enthousiaste aux tests psycho-visuels (un clin d'œil à Guillaume T., Joana, Delphine, Amandine M. et Jane). Je remercie également Gisel de Billerbeck et Jaques Pages pour leur contribution à la description et à la taxinomie de la « colonisation biologique ». Un merci spécial à Amandine, Lucie et Line pour les remarques et retouches finales qui ont amélioré considérablement la présentation de cette étude.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui par leur soutien moral et affectif ont été indispensables à la réussite de cette aventure.

Mes plus grands remerciements reviennent à mes parents pour leur soutien et surtout pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce parcours. Je remercie aussi mon frère Olivier et ma sœur Mariette. Merci spécial à Flo et Manu pour leur présence en toutes circonstances.

Je remercie très amicalement Hossein Vahabi, compagnon de thèse depuis le premier jour et dont l'amitié m'a permis de partager le meilleur comme le moins meilleur ... Merci pour tout Hossein! Je remercie « la bande des filles » Audrey, Lucie, Amandine, Rita et Lata pour tous les moments inoubliables passés ensemble. Je remercie également Line, Nico C., Vincent B., Boris, Alex, Diego, Cris, Dung, Rodolphe et Belka.

Merci à la petite famille de la coloc de « chez Félix », avec qui ce fut un bonheur de partager le quotidien : Léa, PE, Denis, Vinc T., Fred, Vinc M. et Félix! Merci à « las amigas de America del Sur » Josephina et Carmen. Et enfin des remerciements spéciaux à Clément, représentant des anciens de Grenoble à la soutenance : Mat, Rems, Flo D., Tom, Guizze et Seb.

Sommaire

Remerciements	3
Résumé	.13
Introduction générale Contexte de l'étude Problématiques générales Démarche adoptée	. 15 . 15
Nomenclature	.18
Notations	.18
Glossaire	. 20
Acronymes	.21
CHAPITRE I : Bibliographie	.23
Résumé	
1. Doctrines et pratiques appliquées au remplacement matériaux	. 24 . 24 . 25
2. L'alteration des pierres en œuvre 2.1. Altération, dégradation et durabilité de la pierre ornementale. 2.2. La compatibilité des matériaux de substitution	. 28 . 30
3.1. Couleur des minéraux et grandeurs photométriques	. 35 . 39
4. Perception visuelle et techniques d'affichage	. 44 . 49
Conclusion	.52
CHAPITRE II : Matériels et méthodes	.55
1. Matériaux étudiés 1.1. Pierre du Bois des Lens 1.2. Localisation des carrières et des monuments 1.3. Sites étudiés 1.4. Méthodes d'échantillonnage	. 56 . 56 . 58

2. Analyses pétrographiques	64
2.1. Composition Elémentaire	65
2.2. Composition minéralogique	
2.3. Analyses thermogravimétriques (ATG)	
2.4. Description du réseau poreux	
2.5. Réflectance spectrale	
3. Acquisition d'image	71
3.1. Capteur CMOS	. 71
3.2. Bruit Noir et linéarité	
3.3. Calibration de l'APN	
3.4. Conditions de prise de vue et mire	. 76
4. Affichage d'images calibrées	77
4.1. L'écran	. 77
4.2. Calibration de l'écran	
4.3. Opérateur de rendu et correction d'éclairage	
4.4. Affichage des images calibrées	. 82
CHAPITRE III : Patines de la pierre du Bois des Lens	26
·	
Résumé	86
Introduction	87
1. La pierre des Lens non altérée	87
1.1. Description pétrographique : une diversité de faciès	
1.2. Composition élémentaire et minéralogique : Une homogénéité	de
composition	. 90
1.3. Propriété de transfert d'eau : Une faible variabilité	. 91
2. Les différents types de patine	93
2.1. Couleurs des patines	
2.2. Les patines d'ouvrages dégradés : le rôle du gypse	. 96
2.3. Les patines de carrière : une colonisation biologique omniprésente	
2.4. Les patines d'ouvrages bien préservés : le rôle des d'hyphes de lichens .	104
3. Stratifications chromatiques1	11
3.1. Colorimétrie : identification des couleurs dominantes	
3.2. Analyse spectrale : hypothèses sur les composées chromophores	114
3.3. Origine des changements de couleur : les mécanismes proposées	116
Conclusions1	17
CHAPITRE IV : Effet protecteur des hyphes de lichens1	
Résumé en français1	22
Abstract1	
Research aims1	26
Introduction1	26
1. Materials and Methods1	27

1.1. Sampling method	127
1.2. Physicochemical characterizations	129
1.3. Pore network molding	
1.4. Water transfer properties	130
2. Results and Discussions	131
2.1. Petrophysical properties of unweathered Bois des Lens oolitic lir	
2.2. Weathering forms of well preserved building	
2.3. Weathering forms of deteriorated buildings	
2.4. Waterproofing effect of intra porous organic matter	
2.5. Sulfur diffusion barrier	138
Conclusion	140
Acknowledgments	142
References	1/12
Neierences	142
CHAPITRE V : Acquisition et affichage d'images calibrée comparaison visuelle des pierres	-
Résumé	
Introduction	147
1. Evaluation de la calibration	148
1.1. Evaluation de la calibration de l'Appareil Photo Numérique	149
1.2. Evaluation de la calibration de l'Ecran	154
1.3. Evaluation conjointe de l'Appareil Photo Numérique et de l'écrar	า155
2. Evaluation de la correction d'éclairage	157
2.1. Principe d'une correction d'éclairage	
2.2. Evaluation de la correction d'éclairage	
2.3. Résultats de l'évaluation	
3. Exemples d'application	164
3.1. Affichage simultané d'images à comparer	
3.2. La distance d'observation : Effet sur le contraste maximum	
3.3. Remplacement virtuel : prise en compte de l'éclairage local	
Conclusions	168
CHAPITRE VI. Détermination de gammes de couleur esthe	étiquement
compatibles pour le remplacement des pierres dans les monur	nents170
Résumé en français	170
Abstract	
Introduction	
1. Experimental section	175
1.1. Camera calibration	
1.2. Screen calibration	
1.3. Calibration accuracy estimation	180

1.4. Studied site	
2. Results and discussion	184
2.1. Accuracy of color rendering	
2.2. Colors of the Aigues-Mortes Walls	186
2.3. Color Thresholds	
2.4. Perspectives	
Conclusion	189
Acknowledgments	190
References	190
Conclusions générales	196
Principaux résultats	197
Perspectives	199
REFERENCES	203
ANNEXES	214
1. Chartes Internationales	
1.1. La charte de Venise de 1964	
1.2. La Charte d'Athènes de 1931	221
2. Les courbes colorimétriques LMS et XYZ	227
3. Simulations Phreeqc	229
3.1. Eau pure saturée vis-à-vis de la calcite	
3.2. Eau pure saturée vis à vis de la calcite et du gypse	230
4. Fiche technique Rocamat pour la pierre des Lens	231
5. Evaluation de la calibration	
5.1. Calibration de l'APN avec un espace de référence LMS	
5.2. Calibration de l'APN avec un espace de référence XYZ	
5.3. Calibration de l'écran avec l'espace de référence LMS	
5.4. Evaluation globale	∠33 nération de
correction d'éclairage	•
6. Article Virtual Archaeology Review	
Assessment of real aging in selection process of replacemen	t materials
for stone monuments conservation	
Résumé en français	239
Abstract	241
Resumen	241

1. Introduction	242
2. Materials and methods	243
2.1. In-situ measurements	
2.2. DSC Calibration	
2.3. Chromatic adaptations transform (CAT)	
2.4. Resize method	245
3. Results and discussion	246
Conclusion	249
Acknowledgment	249
Bibliography	249

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la conservation du patrimoine architectural et de la valorisation des ressources en pierres. La conservation des monuments implique fréquemment une étape de substitution des parties dégradées par des pierres de tailles neuves. Cependant, la pierre d'origine est souvent indisponible, ce qui soulève la question du choix d'une pierre de remplacement compatible.

La question de la compatibilité de la pierre est abordée à travers une démarche transversale considérant à la fois des critères physicochimiques et des critères d'aspect visuels. Pour cela, les objectifs principaux ont été d'une part l'identification les mécanismes d'altération les plus impactants en termes de changement de couleur et d'autre part, la prise en compte du contexte visuel sur la compatibilité esthétique des matériaux de remplacement.

Concernant les mécanismes d'altération, l'étude porte sur un calcaire oolitique échantillonnée en carrière et sur des monuments bâtis à différentes époques. Il résulte que certaines colonisations biologiques endolithiques déterminent la durabilité et l'aspect à long terme de la pierre via un mécanisme protecteur d'imperméabilisation de la surface.

Dans un deuxième temps, une méthode est proposée pour mesurer la gamme de couleur acceptable dans un monument à l'aide d'un test psychovisuel. Pour cela, une chaine de traitement d'image depuis l'acquisition jusqu'à l'affichage a été mise au point pour simuler des remplacements virtuels à partir d'images colorimetriquement calibrées. A partir de ce simulateur et d'un panel d'observateurs, un protocole de test a été conçu pour identifier les couleurs seuils qui séparent la gamme de couleur discernable de la gamme de couleur indiscernable au sein d'une façade de monument. La discussion s'appuie sur des résultats préliminaires concernant la muraille de la cité médiévale d'Aigues-Mortes.

Introduction générale

Contexte de l'étude

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la conservation du patrimoine architectural et de la valorisation des ressources en pierres. L'entretien des monuments construits en pierres implique parfois une étape de substitution des parties dégradées par des matériaux de remplacement. Or Souvent, la pierre d'origine n'est plus disponible ce qui soulève la question du choix de la pierre de remplacement.

Ces dernières années, des bases de données du patrimoine ont été structurées spécifiquement pour l'aide à la sélection des matériaux de remplacement. Par exemple, les bases de données françaises telles que PIERRESUD [PIE11] ou MONUMAT [MON11] rassemblent des informations géolocalisées sur les monuments, carrières de pierre de taille ainsi que les propriétés pétrographiques des pierres référencées. L'accessibilité et la quantité de données techniques mises à disposition par ces bases de données en font un outil incontournable pour la conservation du patrimoine.

Cependant, les informations concernant les propriétés d'apparence restent encore qualitatives. Elles sont généralement restreintes à une description textuelle ou parfois illustrée par des photographies non comparables entre elles.

Problématiques générales

Les critères de compatibilité physicochimique ont fait l'objet d'une littérature étendue, alors que les critères esthétiques en termes de couleur et de texture sont restés en marge des recherches sur l'altération des pierres ornementales. Cette étude est focalisée principalement sur la question des critères de sélection des pierres de remplacement du point de vue visuel. L'aspect visuel est une propriété complexe qui relève à la fois de l'état de la matière et des conditions selon lesquelles cette dernière se retrouve exposée au regard. A partir de ce constat, les questions principales traitées dans cette thèse ont été:

- Que disent les doctrines officielles à propos de la compatibilité des matériaux de remplacement ?
- Quel est le lien entre le type d'altération et le changement d'aspect ?

- Quels sont les mécanismes d'altération les plus influant sur la formation des patines ?
- Comment prendre en compte les conditions d'observation dans l'évaluation de l'aspect visuel d'un ouvrage (c.à.d. changement d'éclairage, distance d'observation)?
- Comment déterminer la gamme de couleur pour laquelle un matériau de remplacement est indiscernable par rapport à la façade d'origine ?

Démarche adoptée

- Une revue bibliographique a été conduite sur les doctrines de restauration, les patines des pierres calcaires et la perception visuelle humaine avec un intérêt particulier pour la restitution des images couleurs sur écran.
- Sachant que la compatibilité visuelle à long terme dépend de l'évolution temporelle des propriétés d'aspect de la pierre de remplacement et des pierres adjacentes, le vieillissement physicochimique et colorimétrique d'un calcaire (la pierre du Bois des Lens) a été étudié à partir de prélèvements insitu. Ce calcaire oolithique, historiquement utilisé dans le patrimoine bâti du sud de la France, a été échantillonné en carrière et sur des monuments construits à plusieurs époques.
- L'étude de la patine de la pierre des Lens a révélé l'importance du rôle de la colonisation biologique endolithique sur sa durabilité. Une étude a été menée pour valider l'hypothèse que les lichens endolithiques pouvaient avoir un rôle protecteur vis-à-vis des facteurs d'altération et par conséquent qu'ils déterminent le changement d'aspect de la pierre à long terme.
- Une chaine d'acquisition et d'affichage d'images couleur a été mise au point en vue de comparer visuellement à l'écran des images de pierres candidates au remplacement avec une image du monument à restaurer. Ce travail aborde différents problèmes inhérents à l'utilisation de l'imagerie couleur dans une démarche de caractérisation/simulation d'aspect en contexte réel.
- La dernière partie de cette étude présente un test visuel. Le protocole de test a été conçu pour déterminer les couleurs que devrait avoir une pierre de remplacement pour qu'elle soit visuellement imperceptible au sein de la

façade restaurée. Pour cela, un panel d'observateurs a été sollicité pour juger une série de proposition de remplacement. Une étude de cas a été réalisée sur les remparts médiévaux d'Aigues-Mortes dans le but de souligner les limites et les avantages de la méthodologie proposée.

Nomenclature

Notations

symboles	dimension	description
	cm.g ⁻¹ g.m ⁻² .s ^{-0.5}	Coefficient d'absorption massique
μ C	a.m ⁻² .s ^{-0.5}	Coefficient d'absorption d'eau par capillarité
n1, n2	-	Indices optiques
Ω	sr	Angle solide (Stéradians)
Φ	W	Flux énergétique
I_i , I_r , I_t	W.sr ⁻¹	Intensité de rayonnement
L	W.sr ⁻¹ .m ⁻²	Radiances
L	W.m ⁻²	Exitance (ce qui est émis)
L E	W.m ⁻²	Irradiance (ce qui est reçu), réciproque de l'Exitance
V (λ)	_	Courbe de sensibilité de l'œil
Φν	lm	Flux lumineux
T _V	lm.sr ⁻¹	Intensité lumineuse
L _v	cd.m ⁻²	Luminance
I _v L _v L _v E _v	lm.m ⁻²	Exitance lumineuse (ce qui est émis)
Ev	lm.m ⁻²	Eclairement (ce qui est reçu), réciproque de l'Exitance
_v		lumineuse
K _w	-	Coefficient de Weber
R _λ	-	Reflectance spectrale
I_{λ} , I_{E} , I_{0}	W.sr ⁻¹ .m ⁻ ² .nm ⁻¹	Radiance spectrale
μ	m ⁻¹	Coefficient d'absorption massique
X	m	Distance parcourue pour le rayon lumineux
ts	-	Variable pour le test de student
n volue		Probabilité pour que la différence de moyenne soit
p-value	-	significative
ρ	Kg.m ⁻³	Masse volumique
Msat	Kg	Masse saturée
Msec	Kg	Masse sèche
ne	-	Indice de porosité accessible à l'eau par immersion
nt	-	Indice de porosité
S	m ²	Surface
Veau	m ³	Volume d'eau
Vvide	m^3	Volume des vides
Vtotal	m ³	Volume totale
Θ, t	Rad	Angles
ρ_sec	Kg.m ⁻³	Masse volumique sèche
ρ_calcite	Kg.m ⁻³	Masse volumique de la calcite (= 2710)
ρ_sat	Kg.m ⁻³	Masse volumique saturée
Y, Lu	cd.m ²	Luminance
Cd	cd	Candela, 1/683 W.sr pour λ = 555 nm
Corr	-	Coefficient de corrélation, compris entre -1 et 1.
		· •

k _m	Im.W ⁻¹	Facteur de conversion pour obtenir Y en Cd.m ⁻² (k _m =
MI		683)
K -		Facteur de normalisation pour la conversion vers
		l'espace sRGB. K = Ybr.
		Vecteur colonne 1x3 dont les composantes (N1, N2, N3)
RAW*	-	sont les données brutes de l'APN des canaux Rouge,
		Vert et Bleu respectivement.
XYZ Y en cd.m ²		Vecteur colonne 1x3 dont les composantes (X, Y, Z)
		sont les paramètres colorimétriques CIE XYZ de 1931.
_		Vecteur colonne 1x3 dont les composantes (S1, S2, S3)
LMS	-	sont proportionnelles à l'excitation des cônes de la
		rétine.
LMSe	-	Vecteur colonne 1×3 LMS mesuré sur l'écran.
LMSbe	-	Vecteur colonne 1×3 LMS du blanc de l'écran.
LMSbs	_	Vecteur colonne 1x3 LMS du blanc extrait de la mire, ou
LIVIODS	_	blanc scène.
LMSbr	_	Vecteur colonne 1x3 LMS du blanc de référence, ou
LIVIODI	_	blanc cible.
LMSaf		Vecteur colonne 1x3 LMS après application de
LIVISAI	_	l'opérateur de rendu.
LMSafc		Vecteur colonne 1x3 LMS après application de la
LIVISAIC	-	correction d'éclairage.
		Vecteur colonne 1x3 dont les composantes (R1, R2, R3)
RGB	-	sont les valeurs d'entrée d'affichage de l'écran des
		canaux Rouge, Vert et Bleu respectivement.
L*, a* et b*		Composantes de l'espace de couleur CIE Lab 1936 2°
Lumen	Cd.sr	Flux lumineux
Tpix	m	Taille d'un pixel de l'écran
d	m	Distance de entre les yeux de l'observateur et l'écran
α	rad	Acuité de Vernier (ou minimum séparable)
R _{f-affichage}	pixel.m ⁻¹	Résolution pour l'affichage de la taille réelle
R _{init}	pixel.m ⁻¹	Résolution initiale de l'image à redimensionner
f	-	Facteur de redimensionnement
L _{init}		Pas d'interpolation pour le sur-échantillonnage.
D	m	Distance d'observation simulée.
Pásslution à attaindre pour simular une dist		Résolution à atteindre pour simuler une distance
R_{Fsim}	pixel.m ⁻¹	d'observation de D mètres
٧	-	Fonction gamma de l'écran
RMS	_	Moyenne quadratique

^{*}Les vecteurs sont notés en gras.

Glossaire

Nom	Nom en anglais	Définition
3DLut	3D look up table	Tables de correspondance en 3 Dimensions
Albédo		Rapport de l'énergie solaire réfléchie par
		une surface à l'énergie solaire incidente.
		Attribut de la perception visuelle qui rend
Brillance	Brightness	compte qu'une source émet ou reflète de la
		lumière.
		Attribut de la perception visuelle qui rend
Clarté,	Lightness, Value,	compte du niveau de « blancheur » sur un
Luminosité	Tone	axe noir-blanc. La clarté est définie comme
		une fonction non linéaire de la luminance.
	•	Ensemble des couleurs supportée par un
Gamut	Gamut	périphérique d'acquisition ou d'affichage.
		Dans un espace colorimétrique.
		Désigne la distribution spectrale de la
Illuminant		lumière incidente. Par ex. l'illuminant D65 a
		une distribution spectrale représentative de la lumière du jour.
		Grandeur photométrique calculée par la
Luminance		multiplication de la radiance spectrale de la
absolue	Luminance	source par la courbe de sensibilité spectrale
absoluc		$V(\lambda)$, en cd.m ⁻²
		Luminance relative normalisée par un blanc
Luminance	Relative luminance	de référence, généralement définie de 1 à
relative		100.
		Désigne un opérateur appliqué
Opérateur de	Global Tone	uniformément à une image codée en
rendu global	mapping operator	luminance pour pouvoir la convertir dans un
		format affichable par un écran.
		Attribut de la perception visuelle qui rend
		compte du niveau de la « pureté » de la
0.4		couleur sur un axe couleur pure – gris
Saturation,	Colourfulness,	d'égale luminance. La pureté peut être
pureté	Chroma, Purity	quantifiée par la distance entre le stimulus
		et le blanc de référence rapporté à la
		distance entre le blanc et le point du
		spectrum locus de même teinte. Attribut de la perception visuelle qui rend
		compte de la sensation de couleur
Teinte	Hue	dominante, par opposition à la sensation de
		clarté.
		olario.

Acronymes

Contracté	Etendu
ABF	Architecte des Bâtiments de France
ACMH	Architecte en Chef des Monuments Historiques
APN	Appareil de Photo Numérique (=DSC, Digital Still Camera)
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CAN	Convertisseur Analogique numérique
CIAM	Congrès International des Architectes et techniciens des Monuments
	historiques à Athènes
CNRTL	Centre National de recherche textuelle et Linguistique
CSF	Cone Sensitivity Function
DAPA	Direction de l'Architecture et du Patrimoine du ministère de la Culture
DSP	Distribution Spectrale de Puissance.
DSP	Distribution Spectrale de Puissance
DSS	Distribution de Sensibilité Spectrale
ICOMOS	International Council Of Monuments and Sites
IMH	Inspecteur des Monuments Historiques
LRMH	Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques
OECF	Opto Electronic Conversion Function
ROI	Region Of Interest (Région d'intérêt)
SDMH	Sous Direction des Monuments Historiques
SDN	Société des Nations
SVH	System Visuel Humain
BSE	Back Scattered Electrons
RMS	Moyenne quadratique
ATG	Analyse Thermogravimétrique
FTIR	Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy
LMS	Long Medium Short, désigne un espace colorimétrique de type
	physiologique.

CHAPITRE I: Bibliographie

Résumé

Ce chapitre bibliographique introduit les principaux concepts nécessaires pour aborder la problématique de la substitution des matériaux dans le patrimoine bâti. La première partie présente les doctrines et les chartes internationales sous l'angle du remplacement des matériaux dans les monuments. Une deuxième partie est consacrée à l'état de l'art sur la compatibilité des pierres ainsi que sur la formation des patines d'altération. La troisième partie rappelle les principales interactions entre la lumière et la pierre ainsi que les grandeurs physiques associées. La dernière partie traite de la perception des couleurs par le system visuel humain et des techniques d'acquisitions et d'affichage d'images.

1. Doctrines et pratiques appliquées au remplacement de matériaux

La diversité des pratiques de conservation appliquées par les premiers restaurateurs a conduit à la ratification de chartes fixant des principes de restauration communs. Cependant, la question de la visibilité des matériaux de remplacement doit être résolue au cas par cas : soit le monument est traité comme un document historique (remplacement visible) soit comme une œuvre indissociable de son aspect esthétique (remplacement indiscernable).

1.1. Pratiques antérieures aux chartes internationales

La volonté de restaurer le patrimoine médiéval français apparait dans les années 1830 avec la création du poste d'Inspecteur des Monuments Historiques. Le premier est attribué à Ludovic Vitet, puis peu après à son successeur Prosper Mérimée. Quelques années plus tard est créée la commission des monuments historiques en charge du travail d'inventaire et de formation des architectes restaurateurs. L'un d'eux, Eugène Viollet-le-Duc, entreprend dès 1840 la sauvegarde de nombreux monuments dont la Cité médiévale de Carcassonne. Bien que ce chantier ait sauvé le site historique de Carcassonne, il reste l'objet de diverses controverses quant aux partis pris architecturaux et au choix des matériaux de remplacement. Pour ne parler que des pierres de substitution, les pierres ont été taillées en blocs rectangulaires lisses qui contrastent avec les moellons irréguliers de l'appareil original (Figure I.1). Une citation de Viollet-le-Duc suffit à illustrer sa doctrine de restauration : « Restaurer un édifice, ce n'est pas l'entretenir, le réparer ou le refaire, c'est le rétablir dans un état complet qui peut n'avoir jamais existé à un moment donné » extrait de son ouvrage Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XIème au XVIème [VLD1854]. Il est probable que cette posture fut adoptée pour des raisons pratiques, laissant le maximum de liberté pour le choix des matériaux et des techniques de reconstruction. Cependant, les exigences de durabilité et de compatibilité esthétiques existaient antérieurement aux chartes internationales. Selon Quist, qui étudia le processus de restauration de la cathédral Notre-Dame de Breda (Pays-Bas) au début du XXème, le choix des pierres était fait après visite des carrières et des

bâtiments construits avec celles-ci. Les critères esthétiques aussi bien que physiques étaient évalués et ils étaient considérés comme d'égale d'importance [QUI09].

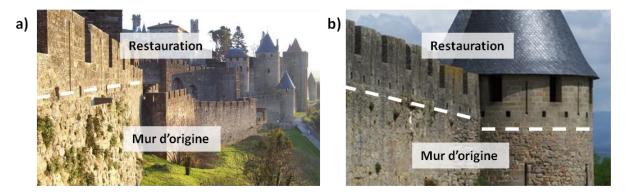


Figure I.1, Exemple de restauration des murailles de la cité médiévale de Carcassonne. Les deux photographies montrent les différences d'aspect entre les parties originales et les parties reconstruites.

1.2. Les chartes internationales

Il a fallu attendre le premier Congrès International des Architectes et Techniciens des Monuments historiques à Athènes (CIAM) organisé en 1931 sous l'égide de la Société des Nations pour voir apparaître une doctrine alternative et plus consensuelle [ANNEXE 2]. La charte d'Athènes est la première à s'opposer à la vision de Viollet-le-Duc en adoptant une approche respectueuse des interventions précédentes en considérant le patrimoine ancien comme un « document historique». La section IV intitulée « Matériaux de construction » préconise l'utilisation de matériaux modernes tels que le ciment armé pour les opérations de consolidation qui doivent rester « dissimulées [...] afin de ne pas altérer l'aspect et le caractère de l'édifice à restaurer ». Dans la section VI « Techniques de conservation » la charte indique qu'en absence de matériaux d'origine « les matériaux nouveaux nécessaires à cet effet [l'anastylose] devraient être toujours reconnaissables. ».

En 1964, un deuxième congrès du CIAM se tient à Venise et donne naissance à une nouvelle charte pour la conservation des monuments historiques. Un an après son approbation, la charte est adoptée par l'International Council on Monuments and Sites (ICOMOS) ce qui lui confère une légitimité supplémentaire. Depuis, la charte de Venise de 1964 est considérée comme un texte de référence de par l'influence qu'elle a exercé sur les pratiques de conservation dans le monde entier depuis sa publication. En ce qui concerne le remplacement des matériaux, le principe général

est édicté dans l'article 12 : « Les éléments destinés à remplacer les parties manquantes doivent s'intégrer harmonieusement à l'ensemble, tout en se distinguant des parties originales, afin que la restauration ne falsifie pas le document d'art et d'histoire. » [ANNEXE 1]. Selon cette charte, il existe deux conditions à satisfaire pour un matériau esthétiquement compatible : l'intégration harmonieuse et la discernabilité de la partie remplacée. Toutefois, ces conditions ne peuvent pas être vérifiées a priori. Si l'harmonie des sons peut être définie physiquement en termes de relations entre fréquences sonores, celle des couleurs dépend fortement du contexte et n'admet pas de définition unique [BUR02]. De la même façon, la condition de discernabilité est relative à l'environnement visuel dans lequel s'insère le matériel de remplacement. Il est probable que la charte soit restée floue à propos de ces aspects esthétiques pour laisser place au cas par cas. Néanmoins, ces ambigüités suscitent le besoin de mieux définir et de mieux caractériser les propriétés d'apparence requises pour les matériaux de remplacement.

1.3. Exemple d'application et évolution des pratiques

Bien que la charte de Venise fasse figure de texte de référence, certains soutiennent [HAR08] que les principes de la charte reflètent une période marquée par la peur de la falsification de l'Histoire par les divers régimes en place dans le monde à cette époque, et par conséquent la charte pourrait être remise en question aujourd'hui. D'autres [PER09, BER75] attribuent l'idée de la « reconstruction discernable » au pillage des monuments pendant la révolution (ex. l'abbaye de Cluny) qui a laissé croire que la durée de vie des monuments allait être très courte. Cette croyance justifiait que la restauration devait avant tout geler le bâtiment dans son état original sans penser à un futur à long terme de l'œuvre. Or aujourd'hui, l'objectif premier de la restauration est avant tout la durabilité de l'édifice dans le temps. Cet objectif favorise la recherche d'une homogénéité visuelle entre l'original et le remplacé. Du reste il faudra faire confiance aux futurs archéologues qui feront la différence entre le rajout et l'original.

L'évolution des pratiques est même perceptible dans un texte officiel récent dit « Charte de Burra » dont la dernière version a été adoptée en 1999 par l'ICOMOS Australie. Le texte a considérablement nuancé l'idée selon laquelle la reconstruction doit être discernable de l'original. A propos de la compatibilité esthétique, la charte préconise que « la reconstruction devrait se distinguer lorsque l'on examine de près ou faire l'objet d'une interprétation supplémentaire » (Article 20.2). Ici, l'interprétation désigne toute communication publique à propos du monument. De plus, la charte précise le terme de « conservation » qui regroupe trois types d'interventions différentes lorsqu'il est appliqué au patrimoine bâti : la consolidation, la restauration et la reconstruction. La consolidation vise à ralentir la dégradation par l'ajout d'un additif sur la pierre, le plus souvent un liant ou un hydrofuge. La restauration définit généralement une intervention destinée à retrouver un état antérieur connu sans ajout important de matériel neuf. Enfin, la reconstruction implique un ajout conséquent de matériel neuf.

Actuellement la conservation privilégie un regard « émotionnel » ou avec le « cœur » sur le patrimoine bâti plutôt qu'une vision technique et historique [HAR08, préface]. Le chantier de restauration de la Maison Carrée de Nîmes illustre cette tendance. Le monument a été entièrement badigeonné d'un lait de chaux après son nettoyage. En outre, un lait de chaux coloré a été appliqué dans les creux de la frise pour faire ressortir les bas reliefs. Par ailleurs les remplacements et ajouts ont été taillés dans la pierre d'origine et sont donc indiscernables de l'original. Le processus de restauration a été expliqué dans une plaquette destinée au grand public [MCEJ11].

2. L'alteration des pierres en œuvre

L'étude du changement d'aspect de la pierre revient à celle des mécanismes d'altération. Le nombre de mécanismes d'altération de la pierre n'est jamais exhaustif puisqu'il s'agit d'une combinaison entre le nombre de composés situés à la surface de la pierre, le nombre de réactions chimiques possibles entre eux et l'historique des variations des conditions environnementales tout au long de l'exposition de la pierre. Toutefois, les mécanismes les plus courants ou les plus sévères peuvent être classés suivant le type de transfert de matière (ablation ou dépôt).

2.1. Altération, dégradation et durabilité de la pierre ornementale.

2.1.1 <u>L'altération et la dégradation</u>

La pierre change au cours du temps par l'effet d'interactions avec son environnement. Le changement est qualifié d'altération ou de dégradation selon que la modification est perçue sans ou avec une connotation négative.

Le mot altération est emprunté du latin « alteratio » qui veut dire « changement ». Dans le vocabulaire courant l'altération est définie comme « la modification de l'état ou de la qualité d'une chose » [CNRTL]. Selon le glossaire de l'ICOMOS l'altération est définie comme une « modification du matériau n'impliquant pas nécessairement une dégradation de ses caractéristiques du point de vue de sa conservation » [ICO08]. Cette définition laisse place à une large gamme de changements d'apparence avant d'atteindre l'état de dégradation.

Dans un contexte général, la définition du mot dégradation est liée à un changement visuel : « Diminution graduelle de l'intensité d'une couleur, d'une lumière » [CNRTL]. Cependant, selon le glossaire de l'ICOMOS, la dégradation prend une connotation négative : « toute modification chimique ou physique des propriétés intrinsèques de la pierre, conduisant à une perte de valeur, de qualité ou à une entrave à son utilisation » (Figure I.2).

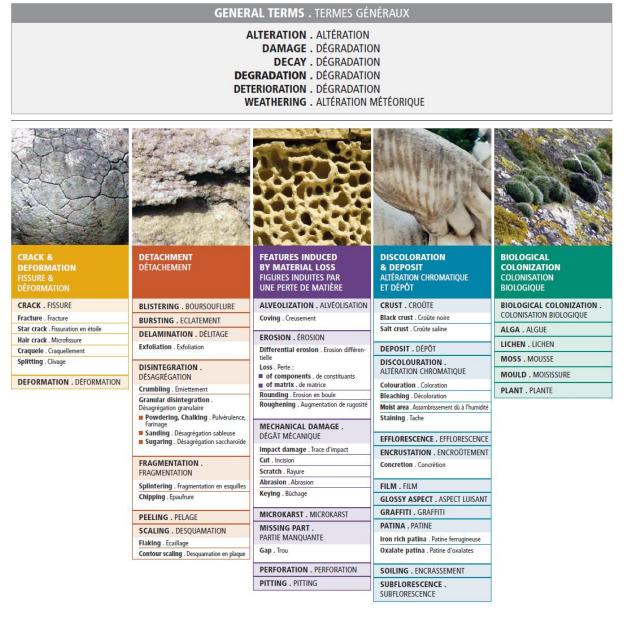


Figure I.2, Classification des formes d'altération selon le glossaire de l'ICOMOS [ICO08, p7]. Notez que toutes les formes d'altération conduisent à un changement d'aspect.

2.1.2 La durabilité

La durabilité est une notion liée au temps nécessaire pour passer de l'état initial, à l'état altéré puis jusqu'à l'état dégradé. Selon Dessandier la compatibilité entre deux pierres est une fonction de la différence de durabilité [DES95]. La durabilité dépend à la fois des caractéristiques propres de la pierre et du facteur d'altération considéré. En faisant l'hypothèse que le facteur d'altération est identique entre deux pierres en œuvre adjacentes, alors la compatibilité ne dépend plus que des

caractéristiques propres à chacune des pierres. L'enjeu est alors d'identifier les caractéristiques les plus influentes sur la durabilité face au facteur d'altérations. Cette approche est applicable pour les altérations dues aux sels par exemple [BEC10]. Cependant, les facteurs internes peuvent avoir une influence limitée pour des altérations de type dépôts (lichens, mousses, poussières, encroûtements, etc.). Néanmoins, certaines propriétés internes de la pierre favorisent la croissance de mousses ou lichens (porosité, capacité de rétention d'eau, cinétique d'évaporation), on parle alors de bioréceptivité [GUI95].

2.2. La compatibilité des matériaux de substitution

La compatibilité est une notion relative. Dans le cas où la durabilité est prise dans le sens de l'homogénéisation entre l'original et le remplacé, il est possible de définir l'altération, la compatibilité et la durabilité comme des points ou des distances dans un espace de grandeurs physiques. Une pierre peut être décrite par des grandeurs mesurables (ou descripteurs) de valeur X_i, de plusieurs types :

- Nature (concentrations d'éléments chimiques, proportion de minéraux)
- Structure (paramètres rhéologiques, distributions granulométriques)
- Perméabilité (conductivité hydraulique, taille, connectivité, tortuosité des pores)
- Esthétique (couleur, paramètres de texture, rugosité)

Dans un espace à N dimensions, N étant le nombre de descripteurs, tout type de pierre peut être représenté par un point P de coordonnées $(X_1, X_2, ..., X_N)$. Prenons le cas d'une pierre originale P1 adjacente à une pierre remplacée P2 (voir Figure I.3). L'altération de la pierre P1 peut être décrite par le trajet que parcourt P1 au cours du temps (par exemple, un matériau inaltérable ne se déplacerait pas). La compatibilité entre P1 et P2 est définie par leur distance D. Plus D est petit, plus les pierres sont similaires, donc plus elles sont compatibles entre elles. La durabilité de la substitution est définie par la vitesse de variation $V=\delta D/\delta t$ de la distance D dans le temps. Plus V est grand et positif, moins la restauration est durable. Si V est négatif, alors les pierres s'homogénéiseront dans le temps. V peut rester nul alors que les deux pierres s'altèrent, dans ce cas la durée de vie de la pierre sera fixée par la zone

d'acceptabilité globale qui peut être définie comme les limites extrêmes nécessaires à la survie de l'ouvrage (Lsup et Linf, Figure I.3). Cette définition de la compatibilité n'est valable qu'entre deux pierres adjacentes.

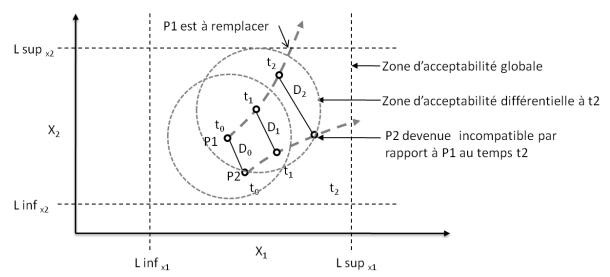


Figure I.3, Exemple de Trajets d'altération de la pierre P1 et P2 selon deux grandeurs mesurables quelconques X_1 et X_2 . Prédire la compatibilité revient à connaître les zones d'acceptabilité et les trajets d'altération.

2.3. Formation de la patine

Dès l'instant de son extraction de la carrière, une pierre est en état de déséquilibre avec son nouvel environnement. Pour atteindre un nouvel équilibre, la pierre s'altère par des mécanismes de transfert de matière entre ses constituants solides et les fluides extérieurs comme l'eau et l'air.

La patine peut être définie comme la zone affectée d'un transfert de matière et elle se distingue de la salissure par son irréversibilité [COL11b, BRI05]. La patine peut aussi être définie comme le premier stade d'altération avant la désagrégation de la pierre (Figure I.4b). Les mécanismes d'altération se localisent aux interfaces : à la surface exposée des blocs à l'échelle de l'ouvrage et autour des grains à plus petite échelle. Le transfert de matières provoque soit une ablation, soit un dépôt, soit une remobilisation des constituants de la patine (Figure 4a).

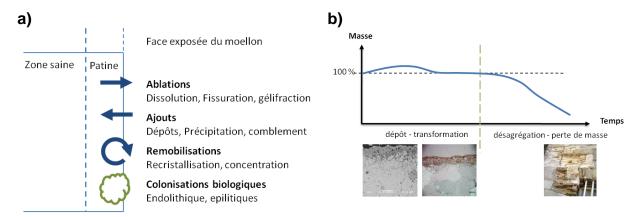


Figure I.4, (a) Schéma des types de transfert de matière au sein de la patine. (b) Exemple d'évolution de la masse d'une pierre en œuvre passant par une étape de dépôt puis de désagrégation. D'après [ANG07].

2.3.1 L'ablation

La perte de matière au sein de la patine s'effectue principalement par désagrégation mécanique induite par la cristallisation de composés allochtones (sels ou glace) ou par la dissolution des minéraux de la pierre. D'autres mécanismes moins courants peuvent survenir dans des conditions environnementales extrêmes (thermoclastie, abrasion par le vent, dommage par le feu, vibrations).

La dissolution : Pour les roches carbonatées, les acides les plus courants mis en causes dans la dissolution de la calcite sont l'acide sulfurique, l'acide carbonique et des acides organiques (Tableau I.1). Bien que le taux de SO₂ atmosphérique ait fortement diminué depuis les années 1980, les dommages dus à la formation de gypse sont courants. Le gypse se concentre sous forme d'encroûtement sur les surfaces à l'abri de la pluie à travers lesquelles le flux d'évaporation est plus important que le flux d'imbibition. De plus la charge négative de la surface des minéraux induit une forte mobilité des anions tels que les sulfates (SO₄²⁻) au sein de la pierre. Souvent les parties proéminentes les plus exposées à la pluie sont soumises à de plus fortes dissolutions que les parties basses recevant les eaux de ruissellement tamponnées par la dissolution des carbonates [THOO2].

Tableau I.1, Principaux acides mis en cause dans la dissolution des roches carbonatées en œuvre.

Origine de l'acide	Réactions	Réf.
Anhydride sulfureux (SO ₂) émis essentiellement par la	Anhydride sulfureux donne de l'anhydride sulfurique :	[GRO99] [BOU10]
combustion	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 -> SO_3$	
d'hydrocarbures.	Puis de l'acide sulfurique :	
	SO ₃ + H ₂ O -> H ₂ SO ₄ stable dans un milieu oxydant.	
	L'acide sulfurique dissout la calcite pour donner du sulfate de calcium bi hydraté (gypse) et du dioxyde	
	de carbone :	
	$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O -> CaSO_4.2H_2O + CO_2$	
	, <u> </u>	
Dissolution dans l'eau du CO ₂ atmosphérique ou	Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau : $CO_2^{(g)}$ -> $CO_2^{(aq)}$	[DOR00]
issu de la respiration de la colonisation biologique.	Puis la calcite se dissocie en ions calcium et carbonates.	
5.4.5.	$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2 HCO_3^{-}$	
Secrétions de la	L'acide oxalique permet la dissolution de la calcite	[DEL87]
colonisation biologique.	et la précipitation d'oxalate de calcium (mono ou bi hydraté).	[DELO7]
	$H_2C_2O_4 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca(C_2O_4)$. $2H_2O + CO_2$	

La gélifraction: Les forces engendrées par l'expansion volumique lors de la congélation de l'eau (9 %) n'est responsable que pour une part négligeable de la gélifraction. Dans les petits pores, les effets d'adsorption et de tension superficielle diminuent la température de solidification de l'eau. Les dommages dus à la gélifraction sont principalement le résultat de la pression de l'eau non gelée chassée par la croissance des cristaux de glace dans les grands pores. Un deuxième mécanisme implique un gradient de pression osmotique engendré par la concentration en sels autour des cristaux de glace en croissance. Un troisième mécanisme de gélifraction impliquerait les grands pores de surface (avec une face libre) contenant un cristal de glace. Ce cristal pourrait s'extruder vers l'extérieur créant un appel d'eau de l'intérieur du mur (théorie de la cryo-succion). Généralement la circulation d'eau finit par fermer la microporosité et élargir les conduits plus larges. [THO02].

La thermoclastie : Les variations de la température dans un milieu à coefficients de dilatation hétérogènes provoquent des tensions mécaniques qui participent à la propagation de microfissures. Les dommages thermoclastiques sont fortement

dépendants de l'albédo et peuvent être atténués par une couche de colonisation biologique telle que les lichens [CAR03, CAR04].

2.3.2 Les dépôts

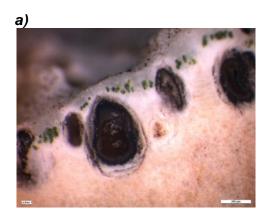
Les dépôts sont caractérisés par leur nature chimique, la force d'adhérence aux substrats, leur épaisseur. Les premiers dépôts à la surface d'un ouvrage sont des poussières convoyées par l'atmosphère. Dans un deuxième temps les précipitations et les colonisations biologiques couvrent la pierre lorsque les conditions environnementales sont favorables.

Les précipitations: Les sels les plus fréquents à la surface des pierres en œuvre sont les sulfates Na₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄.2H₂O; les carbonates CaCO₃, NaCO₃; les chlorures NaCl, KCl et les nitrates KNO₃ (salpêtre), NaNO₃. Certains de ces composés oscillent entre leur forme anhydre et hydratée au gré des variations cycliques de température et d'humidité (mirabilite, epsomite et gypse pour les plus fréquents) [ZEHO9]. La forte solubilité des sels implique leur remobilisation par des cycles d'imbibition séchage et peuvent ainsi créer un dépôt à la surface des pierres. Une désagrégation peut survenir Lorsque les cristaux de sel précipitent à l'intérieur des pores. Toutefois, la nature des forces exercées par la cristallisation est toujours un sujet de recherche actif. En effet, la croissance cristalline devrait s'arrêter une fois le cristal et la paroi du pore en contact. Il existerait une force de répulsion de courte portée (de type Van-Der-Vaals) entre le cristal de sel et la paroi du pore, ce qui permettrait aux sels dissous de diffuser à la surface du cristal et d'alimenter sa croissance jusqu'à éventuellement, provoquer une fissure [DESO9].

2.3.3 L'altération par les colonisations biologique

Les organismes vivants participent au transfert de matière ente la patine et l'extérieur. Par exemple, le périthèce de certains lichens endolithiques du genre *Verrucaria* se développe dans un volume initialement en pierre et un lithocortex calcaire se forme au-dessus de la surface originale (Figure I.5). Le volume occupé par la colonisation biologique pourrait être créé par la dissolution de la calcite en présence d'acides organiques. La mobilisation du calcium par les lichens est attestée

par la formation de lithocortex [GUE07] et par la détection fréquente d'oxalates de calcium $Ca(C_2O_4)\cdot(H_2O)$ (Whewellite) sur les surfaces colonisées [DEL87].



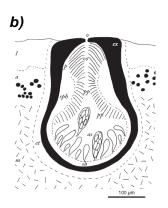


Figure I.5, (a) Microphotographie d'une coupe de patine d'un échantillon de pierre de Lens extrait d'une carrière antique (RQ-LI). (b) Structure du périthèce du genre Verrucaria. a: couche algale (ronds noirs : cellules algales ; as : asques ; co : canal ostiolaire (dans le col ostiolaire) ; et : enveloppe thalline ; ex : excipulum ; I : lithocortex ; o : ostiole ; p : périphyses ; pp : pseudoparaphyses courtes ; sh : subhyménium ; sph : suprahyménium. Extrait de [GUE07].

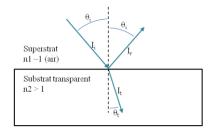
3. Couleur des minéraux et grandeurs photométriques.

Parmi les nombreux phénomènes physiques d'interaction entre la lumière et la matière, les variations de couleur perceptibles par l'œil humain peuvent être scindées entre les effets d'absorption des minéraux (propres à la nature du minéral) et les effets géométriques de la surface des pierres (propres à l'état de surface des matériaux). La caractérisation du flux de lumière (incidente et réémise) par les matériaux est caractérisée par des grandeurs radiométriques ou photométriques dans le cas de l'étude des variations perceptibles par le système visuel humain.

3.1. Couleur des minéraux.

La couleur des minéraux est causée par l'absorption, la réflexion, la diffusion et la réfraction de la lumière. L'absorption d'un élément est dû à la configuration de son nuage électronique. Le nuage électronique est lui-même influencé par la coordination de l'élément dans l'assemblage cristallin. Tout lieu d'un cristal susceptible d'absorber

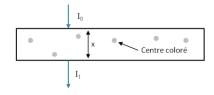
et de réémettre la lumière du visible (ex. ions métallique, défaut de structure) est appelé « centre coloré ». Si la taille du centre coloré est très inférieure à la longueur d'onde de la lumière, alors celui-ci diffusera le rayonnement incident selon la théorie de Rayleigh. Si la taille de l'élément diffusant est supérieure (ex. poussières, aérosols, agrégats, etc.) la diffusion est décrite selon la théorie de Mie [CAS03].



Réfraction : Selon le schéma de principe de l'optique géométrique, les angles de réflexion θi et de transmission θt sont dépendants de l'angle d'incidence θi selon la loi de Snell-Descartes :

$$n1.\sin(\theta_i) = n2.\sin(\theta_t) \tag{I.1}$$

Avec n1 = c0/c1 et c1 et c0 les vitesses de la lumière dans le milieu 1 et dans le vide respectivement. Les rapports d'intensités sont donnés par les coefficients de Fresnel en fonction des angles d'incidence, des indices n et de la polarisation de la lumière incidente.

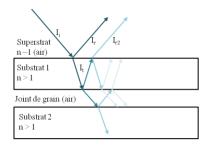


Absorption : Dans le cas d'un minéral absorbant (idiochromatique ou allochromatique) la diffusion primaire I_{d1} ou secondaire I_{d2} porte la signature spectrale du matériau. L'absorption est décrite par la loi de Beer-Lambert :

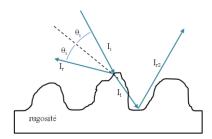
$$\begin{array}{c|c} I_t & I_r \\ \hline I_{d1} & I_r \\ \hline Plan \\ atomique \\ \hline \end{array}$$

$$I_{\rm E} = I_0 e^{-\mu x}$$
 (I.2)

Avec I_E l'intensité du faisceau émergent, I_0 l'intensité du faisceau incident, μ le coefficient d'absorption du matériau et x le trajet du rayon. Cette relation est définie pour chaque longueur d'onde.

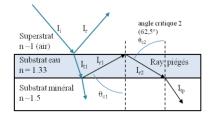


Diffusion: Les interfaces permettent à une partie du rayonnement incident d'être réfléchie. La multiplication des interfaces conduit à une augmentation de la réflectance, même pour une surface non rugueuse. Dans le cas des assemblages minéralogiques, plus les grains sont fins, plus le matériau apparait clair [BOZ00].



Dépoli: Dans le cas d'un substrat rugueux, plus la rugosité est petite devant le coefficient d'absorption, plus les réflexions secondaires Ir2 seront intenses. En effet, à chaque changement de milieu le rayon à une chance de revenir vers notre œil cependant la distance entre deux interfaces ne doit

pas être trop grande pour ne pas atténuer l'intensité du rayon lumineux. Cet effet explique le voile blanc sur les pierres dépolies [BEN03]. Pour une surface rugueuse, la distribution angulaire des normales à la surface conditionne la direction du rayonnement réfléchi. Dans le cas d'une rugosité petite devant l'acuité visuelle, la surface semble diffusante. Lorsque l'intensité diffusée ne dépend pas de l'angle, alors la surface est dite lambertienne.



Pellicule d'eau : Les surfaces mouillées apparaissent plus sombres que la surface sèche et rehaussent les couleurs. Le film d'eau piège une partie des rayons de grande incidence I_{r1} avec l'interface eau-air. Au-dessus de l'angle critique θ_{c1} le rayon I_{r2} est totalement réfléchi vers la pierre. De plus, le contraste d'indice de réfraction étant plus faible entre l'eau et le minéral que entre l'air et le minéral,, le deuxième angle critique θ_{c2} est plus grand que le premier, ce qui illumine d'autant plus le minéral et par conséquent augmente la possibilité d'une diffusion secondaire, porteuse de la couleur du minéral.

Tableau I.2, Types d'absorption de la lumière par les minéraux.

Type de coloration	Mécanisme	Exemples (non exhaustif)
La coloration	Absorbance spectrale des	Cause de la couleur du minéral
idiochromatique	ions métalliques présents	pur
	dans la formule du minéral	
La coloration	Traces d'autres ions	Améthyste, calcite rose
allochromatique	métalliques (éléments	
	chromophores)	
Transferts de charges	Oxydes présents sous deux	Les interactions les plus
ou intervalence	états d'oxydation	communes sont : Fe ²⁺ / Fe ³⁺ et
		Fe ²⁺ /Ti ⁴⁺ .
Coloration due aux	La radiation désorganise la	Quartz noir, Diamant jaunes,
radiations	structure existante. Les	oranges et vert, Fluorite violette
	dislocations agissent	et bleu, Halite bleue. Dans le
	ensuite comme des centres	cas de la Calcite bleu, ce sont
	colorés.	des centres colorés CO ₃ ²⁻ qui lui
		donne cette couleur [CAL83].
Effets géométriques	Interférence et diffusion	Opales ou le feldspath
		labradorite
Bandes de valence	Présence de bandes de	Semi-conducteurs, Or, cuivre.
	valence	

3.2. La coloration par les oxydes

Dans la plupart des minéraux et plus particulièrement pour les carbonates, la coloration allochromatique est due aux ions métalliques. D'après [COR03, et CALMS], les douze ions métalliques les plus courants dans les minéraux naturels sont le Ti³⁺ (titane), V³⁺ et V⁴⁺ (vanadium), Cr³⁺ et Cr⁴⁺ (chrome), Mn²⁺ et Mn³⁺ (manganèse), Fe²⁺ et Fe³⁺ (fer), Co²⁺ (cobalt), Ni²⁺ (nickel), Cu²⁺ (cuivre) ainsi que les éléments tels que le Cérium ou l'Uranium. Dans le cas du Fer, il existe seize oxydes et hydroxydes différents (Tableau I.2). La couleur de la poudre est différente de la couleur de l'oxyde inclus dans le minéral. Le passage d'une couleur bleutée à une couleur jaunâtre de certains calcaires contenant du fer est attribué au changement de l'état d'oxydation du fer (de Fer III⁺ à Fer II⁺). Cette décoloration a été étudiée pour la pierre « Bleu Belge », un calcaire fin dolomitisé riche en pyrite framboidale, de couleur bleu foncé qui se décolore en jaune-brun par oxydation de la pyrite en hydroxyde de fer [DRE04]. Cependant, la décoloration dépend de la mobilité des oxydes de fer et par conséquent de la position du fer dans l'assemblage minéralogique. En outre le changement d'état d'oxydation du fer pourrait être induit par des lasers à 1064 nm utilisés pour le nettoyage [ESB03].

Tableau I.3, Couleurs des poudres d'oxydes et hydroxydes de fer.

Hydroxydes	Couleur (poudre)	Oxydes	Couleur (poudre)
Goethite α-FeOOH	Jaune-brun	Oxyde ferrique, Hématite alpha : α- Fe ₂ O ₃	Rouge sang. En grec haima = sang.
Lepidocrocite y-FeOOH	Orange	Hematite Gamma, Maghemite : γ-Fe ₂ O ₃	Rouge-Brun
Akaganéite β-FeOOH	Jaune-brun	Oxydes magnétiques , (fer II et III) : Fe3O4	Noir
Schwertmannite Fe ₈ O ₈ (OH) ₆ (SO)·nH ₂ O	Orange-brun	Oxyde ferreux, Wüstite (fer II) FeO	Noir
Feroxyhyte δ'-FeOOH	Rouge-brun	, ,	
Ferrihydrite Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	Rouge-brun		
Hydroxyde ferrique ou Bernalite Fe(OH) ₃	Vert-brun foncé		

3.3. Radiométrie et photométrie

Les grandeurs radiométriques sont définies à partir du flux rayonné par une source. Les grandeurs photométriques sont définies de la même façon sauf que le flux est pondéré par la courbe de sensibilité à la luminosité de l'œil.

3.3.1 Les grandeurs radiométriques

Les grandeurs radiométriques ont été définies pour quantifier l'énergie rayonnée ou reçue par une surface. Le flux Φ (W) désigne la puissance totale rayonnée par un corps. L'intensité I (W.sr⁻¹) désigne la puissance rayonnée par unité d'angle solide. Elle est définie à partir du flux Φ émis dans un angle solide Ω (Figure I.6).

$$d\Phi = I.d\Omega \tag{I.3}$$

Le flux s'obtient en intégrant sur l'ensemble de la sphère de 4π stéradians.

$$\Phi = \int_{4\pi} I.d\Omega \tag{I.4}$$

La radiance L (W.m⁻².sr⁻¹) désigne la distribution spatiale du rayonnement issu d'une surface apparente élémentaire. Elle est définie à partir du flux Φ émis dans un angle solide Ω par une surface élémentaire dS faisant un angle t avec l'axe porteur de Ω .

$$d\Phi = L.\cos(t).dS.d\Omega \tag{1.5}$$

De la même façon, l'intensité serait :

$$dI=L. \cos(t).dS \tag{I.6}$$

L'intensité s'obtient donc par l'intégration sur toute la surface émissive.

$$I = \int_{S} L. \cos(t) .dS$$
 (1.7)

L'exitance M (W.m⁻²) désigne le flux rayonné par une surface élémentaire. Elle est définie à partir du flux Φ rayonné par une surface élémentaire dS.

$$d\Phi = M.dS \tag{I.8}$$

A partir de la définition de (I.5) et (I.8) :

$$dM=L.\cos(t).d\Omega$$
 (1.9)

Donc l'exitance s'obtient en intégrant sur la demi-sphère valant 2π stéradians au dessus de la surface rayonnante :

$$M = \int_{2\pi} L. \cos(t) .d\Omega$$
 (I.10)

De la même façon, l'irradiance E (W.m⁻²) est la réciproque à l'exitance, elle désigne le flux incident par unité de surface élémentaire.

$$d\Phi = E.dS \tag{I.11}$$

Et avec Li l'intensité incidente :

$$E = \int_{2\pi} L_{i} \cdot \cos(t) \cdot d\Omega$$
 (I.12)

Les grandeurs définies ci-dessus sont relatives à l'énergie rayonnée par tout le spectre électromagnétique. Pour une longueur d'onde donnée le flux peut être écrit :

$$d\Phi = \Phi_{\lambda}(\lambda).d\lambda \tag{I.13}$$

L'unité de flux sera alors le W.nm⁻¹. On peut de la même façon définir une intensité énergétique spectrale $I_{\lambda}(\lambda)$, une radiance spectrale $L_{\lambda}(\lambda)$, une exitance spectrale $M_{\lambda}(\lambda)$ et une irradiance spectrale $E_{\lambda}(\lambda)$.

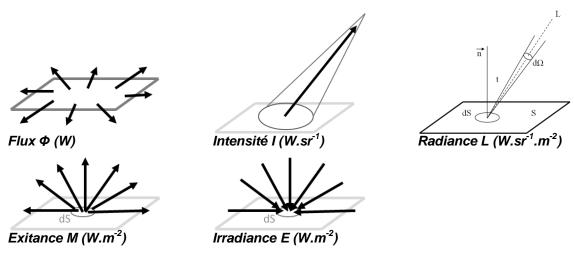


Figure I.6, Représentation schématique des grandeurs radiométriques.

3.3.2 Les grandeurs photométriques

Les grandeurs photométriques sont définies de la même façon que les grandeurs radiométrique sauf que le flux est pondéré par la courbe de sensibilité de l'œil $V(\lambda)$ [SEV09]. Le flux lumineux Φ_v (Im) est par définition :

$$d\Phi_{v} = K_{m}.V(\lambda).\Phi_{\lambda}(\lambda).d\lambda \tag{I.14}$$

Le flux lumineux se calcule sur l'intervalle du spectre visible :

$$\Phi_{\rm v} = K_{\rm m}. \int_{400 \, \rm nm}^{700 \, \rm nm} V(\lambda).\Phi_{\lambda}(\lambda).d\lambda \tag{I.15}$$

Le lumen correspond au flux lumineux émis dans un angle solide de 1 stéradian par une source ponctuelle uniforme située au sommet de l'angle solide et dont l'intensité vaut 1 candela. Le candela est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de 555 nm de longueur d'onde et dont l'intensité énergétique dans cette direction est précisément 1/683 watt par stéradian. Avec la constante de conversion K_m=683 lm/W.

L'intensité lumineuse l_v est mesurée en lumen par stéradian (lm.sr⁻¹) ou candela (cd).

$$d\Phi_{v} = I_{v}.d\Omega \tag{I.16}$$

Le flux lumineux s'obtient en intégrant sur l'ensemble de la sphère, soit 4π stéradians :

$$\Phi_{\rm v} = \int_{4\pi} I_{\rm v}.\mathrm{d}\Omega \tag{I.17}$$

La luminance L_{ν} (Im.m⁻².sr⁻¹) ou (cd.m⁻²) est l'équivalent photométrique de la radiance.

$$d\Phi_{v} = L_{v} \cdot \cos(t) \cdot dS \cdot d\Omega \tag{I.18}$$

De la même façon l'intensité serait :

$$dI_{v} = L_{v} \cdot \cos(t) \cdot dS \tag{I.19}$$

L'intensité s'obtient donc par l'intégration sur toute la surface émissive.

$$I_{v} = \int_{S} L_{v} \cdot \cos(t) \cdot dS \tag{1.20}$$

L'exitance lumineuse M_v (lm.m⁻²) est l'équivalent de l'exitance radiométrique

$$d\Phi_{v} = M_{v}.dS \tag{I.21}$$

A partir de la définition de (I.18) et (I.21)

$$dM_{v} = L_{v} \cdot \cos(t) \cdot d\Omega \tag{1.22}$$

Donc l'exitance s'obtient en intégrant sur la demi-sphère valant 2π stéradians au dessus de la surface rayonnante :

$$M_{v} = \int_{2\pi} L_{v} \cdot \cos(t) \cdot d\Omega$$
 (I.23)

De la même façon, l'éclairement lumineux E_{ν} (lm.m $^{-2}$) est l'équivalent photométrique de l'irradiance.

$$d\Phi_{v} = E_{v}.dS \tag{1.24}$$

Et avec Lvi l'intensité incidente :

$$E_{v} = \int_{2\pi} L_{vi} \cdot \cos(t) \cdot d\Omega$$
 (I.25)

Tableau I.4, Récapitulatif des grandeurs radiométriques et photométriques

Radiométrie	photométrie
Flux Φ (W)	Flux lumineux Φ _ν (lm)
Intensité I (W.sr ⁻¹)	Intensité lumineuse I _v (Im.sr ⁻¹) ou (cd)
Radiance L (W.m ⁻² .sr ⁻¹)	Luminance L _v ou Y (cd.m ⁻²)
Exitance M (W.m ⁻²)	Exitance lumineuse M _v (lm.m ⁻²) ou (lux)
Irradiance E (W.m ⁻²)	Eclairement E_v (lm.m ⁻²) ou (lux)

4. Perception visuelle et techniques d'affichage

La restitution réaliste d'images à l'écran nécessite la compréhension des mécanismes du traitement de l'image par le système visuel humain.

4.1. Le système visuel humain

4.1.1 <u>L'œil</u>

Une analogie entre l'œil et un Appareil de Photographie Numérique (APN) peut être faite d'un point de vue optique. L'œil est composé d'un système de lentilles à ouvertures et à focale variables qui forment une image sur la rétine photosensible. L'optique de l'œil est basée sur le principe de réfraction des rayons lumineux à l'interface entre l'air, la cornée, l'humeur aqueuse, le cristallin et l'humeur vitreuse. Dans le cas de l'observation d'un objet ponctuel lointain (une étoile par exemple) les rayons qui nous en parviennent, sont parallèles et se focalisent à une distance f de la lentille. Cette distance est appelée distance focale. Pour percevoir l'objet net c.à.d. comme le point le plus petit possible, le cristallin se déforme jusqu'à faire converger les rayons parallèles sur un point de la rétine. Lorsque l'objet est dans l'axe optique les rayons convergent sur la zone de la rétine la plus dense en photorécepteurs de type cônes (la fovéa). La pupille est l'équivalent du diaphragme dans un APN. L'ouverture de la pupille ajuste le flux de lumière qui entre dans l'œil. Le diamètre de la pupille varie de 1.5 à 8 mm, ce qui correspond à un rapport de flux lumineux allant de 1 à 28. L'ouverture de la pupille en fait un des mécanismes d'adaptation du système visuel humain. En outre l'ouverture de la pupille conditionne la diffraction de la lumière. La diffraction est d'autant plus grande que la pupille est ouverte (l'angle

entre les rayons incidents et la cornée augmente). La diffraction diminue la résolution spatiale de l'image par dispersion des rayons de longueurs d'ondes différentes (aberrations chromatiques).

Le système visuel humain (SVH) perçoit la scène observée par de brèves fixations ponctuelles au gré des saccades de l'œil et des mouvements du corps. L'œil est un capteur complexe qui permet de récupérer l'information lumineuse, de la traiter et de la transmettre au système nerveux central sous la forme d'un ensemble de représentations cartographiques.

4.1.2 La rétine

Les cellules photo réceptrices échantillonnent l'image de la scène projetée sur la rétine. La lumière incidente est convertie en signal nerveux (transduction). Ce dernier est ensuite véhiculé au travers des couches rétiniennes jusqu'au nerf optique constitué par les axones des cellules ganglionnaires. Les signaux nerveux sont ensuite traités par les aires cérébrales de la vision, puis ressentis sous forme de sensations visuelles. Dans les conditions de luminosité photopique (de 1 à 10^5 cd.m⁻²), le signal lumineux incident est capturé par trois types de cellules photosensibles (les cônes) qui différent par leur Distribution de Sensibilité Spectrale (DSS). La réponse d'un cône est fonction de la Distribution Spectrale de Puissance (DSP) de la lumière incidente et de sa DSS. Avec la puissance spectrale de la lumière incidente Φ_{λ} et de sa sensibilité spectrale normalisée T_{λ} , la réponse S d'un cône est proportionnel à

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{\lambda}(\lambda) . T_{\lambda}(\lambda) . d\lambda$$
 (I.26)

La sensibilité spectrale des trois types de cônes a été mesurée par Stiles et Burch en 1959 pour une aire visuelle de 10° [STI59, STO00] (Figure I.7). Ces mesures prennent en compte l'absorption de la cornée et de la macula. Le flux lumineux peut alors être exprimé par un triplet de stimuli relatif aux trois types de cônes ou tristimulus. Par conséquent deux flux lumineux aux contenus spectraux différents peuvent avoir une expression tristimulaire identique. Dans ce cas les deux flux lumineux sont qualifiés de métamères.

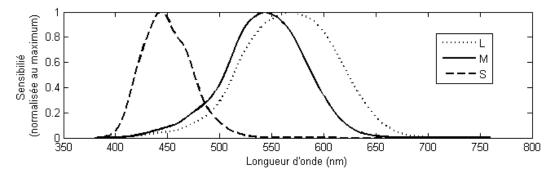


Figure I.7, Sensibilité spectrale des cônes S, M et L normalisée par le maximum en fonction de la longueur d'onde. Les courbes tiennent compte de l'absorbance des corps vitreux de l'œil particulièrement importante pour les courtes longueurs d'onde (ce qui explique la faible bande passante du cône S). D'après [STI59, STO00].

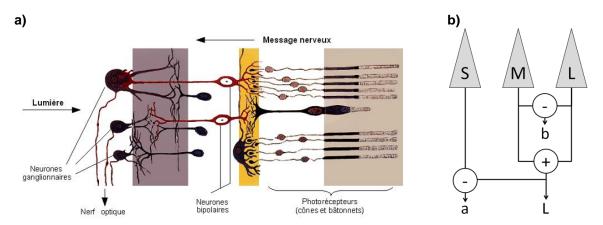


Figure I.8, (a) Schéma d'une coupe de la rétine. Les connexions nerveuses entre les cellules photosensibles s'effectuent transversalement et horizontalement. Extrait de [DAL11]. (b) Modèle de traitement du signal nerveux dans la rétine. Le + représente une opération d'excitation, le – une opération d'inhibition.

4.1.3 Traitement du signal lumineux par le Système Visuel Humain

La réponse nerveuse d'un cône est une fonction de l'intensité du stimulus, mais aussi du stimulus voisin (effet de contraste simultané) et du stimulus précédent (effet d'adaptation). Les mécanismes d'adaptation ont pour effet de moduler la sensibilité des cônes en fonction de la luminance globale de la scène observée. Les connexions entre les photorécepteurs peuvent être inférées à partir d'expériences psychophysiques. La couleur pourpre n'est pas une couleur physique au sens ou elle n'existe pas dans l'arc-en-ciel. Le pourpre fait le lien entre les deux extrémités du spectre électromagnétique du visible, entre le bleu et le rouge et assure une

transition sans discontinuité qui referme le cercle chromatique. Ce constat est la preuve qu'une connexion existe entre les photorécepteurs L et S. Si une surface rouge sur un fond blanc est observée pendant une minute puis soudainement retirée, la surface restera visible quelques instants et sera de couleur verte. La même expérience avec un jeton bleu donnera une image fantôme jaune. Cette illusion d'optique est une preuve de l'existence de liens inhibiteurs entre les cônes (couleurs opposées). Le modèle qui rend compte de la continuité du cercle chromatique et de l'opposition des couleurs est souvent représenté sous forme d'un circuit de connexions entre les trois types de cônes (Figure I.8b).

Le flux énergétique qui entre dans l'œil est modifié par l'ouverture de la pupille. Les mouvements de l'iris s'effectuent sur des temps de l'ordre de la seconde. Ce mécanisme est appelé adaptation pupillaire. La surface de l'image d'un point sur la rétine n'est jamais supérieure à 50 µm², soit une centaine de cônes, à cause de la dispersion et de la réfraction dans l'œil. De plus, l'image du pixel se déplace continuellement sur la surface de la rétine au gré des mouvements imperceptibles du corps et des saccades de l'œil. Dans les photorécepteurs, la concentration en molécules photosensibles (rhodopsine) est inversement proportionnelle au flux lumineux incident. La stabilisation de la concentration en molécules photosensibles dure plusieurs minutes, ce qui en fait le mécanisme d'adaptation le plus lent. Le troisième mécanisme d'adaptation se situe au niveau neuronal. Les neurones impliqués ajustent l'amplitude des signaux électriques transmis dans leurs axones. Le temps caractéristique de ce type d'adaptation est de l'ordre de la seconde.

Tableau I.5, Principaux mécanismes du système visuel humain et leurs implications en termes de traitement de l'information.

Mécanismes du SVH	Type de traitement de l'information	Exemples	Supports physiologiques	Exemples de Modèles
Adaptation	Normalisation ou ajustement du gain.	Perception identique d'un objet éclairé sous des intensités lumineuses différentes (après une période d'adaptation).	Pupille, baisse de la concentration des molécules photochimiques. Inhibition du signal nerveux	Normalisation par un blanc de référence (Von Kries).
Oppositions	Centrage,	Images fantômes	Connexion	Champs
spatiale et	soustraction.	de couleur	nerveuses	récepteurs,
chromatique.		complémentaires,	horizontales	Ondelettes de
		bandes de Mach.	inhibitrices	Gabor
Sensibilité aux	Non linéarité	Plus haute	Synapses.	Courbes de la
zones		sensibilité aux		clarté en
sombres		contrastes en		fonction de la
		luminance pour les		luminance.
		couleurs sombres.		Fonctions
				« gamma »

4.1.4 Non linéarité de la réponse à un stimulus

La sensation perçue n'est pas linéairement proportionnelle à l'intensité du stimulus. Par exemple, il est possible de discriminer un poids de 100 g d'un autre de 110 g, alors que pour un poids d'1 Kg la différence sera sensible qu'avec un autre poids de 1,1 Kg. Pour la vision, cette non linéarité est souvent appelée « fonction gamma ». La théorie de Weber [BON86] postule que si I est l'intensité du stimulus de référence et ΔI la plus petite différence perçue alors :

$$\Delta I = K_w \cdot I \tag{1.27}$$

Ce qui implique que le seuil de contraste perceptible dépend du stimulus luimême. Une expression plus générale de la loi de Weber prend en compte l'intensité minimum détectable I_0 :

$$\Delta I = K_w \cdot (I - I_0) \tag{1.28}$$

Feuchner [SEV09] propose une explication à la loi de Weber en supposant que : (1) Deux stimuli peuvent être distingués s'ils génèrent une différence de réponse ΔR

qui dépasse un certain seuil. (2) Et que la réponse à un stimulus est donnée par la relation suivante (Figure I.9a) :

$$R = \log(I) \tag{1.29}$$

Il existe donc deux types d'espaces de couleur : les espaces dits « physiques » dont les axes sont proportionnels à la luminance et les espaces dits « perceptuels » dont les axes sont proportionnels à la sensation de clarté.

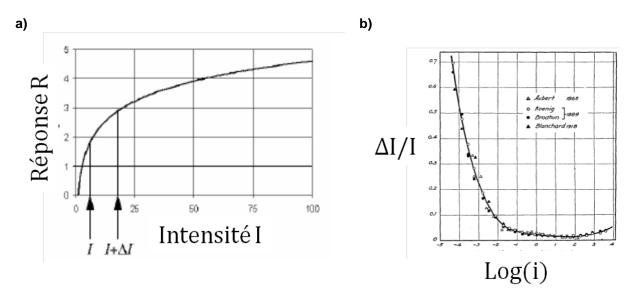


Figure I.9, (a) Relation entre l'intensité du stimulus et l'intensité de la réponse. Extrait de [LAN11]. (b) La loi de Weber-Feuchner est valable dans la gamme d'intensité lumineuse photopique. Extrait de [HEC24].

4.2. Le codage de l'information visuelle

Le principe de la trivariance stipule que tout stimulus coloré peut être défini avec trois paramètres. Ce principe permet de coder le stimulus lumineux sous forme de vecteurs colonnes à trois composantes. Cependant un grand nombre d'espaces de codage différents ont été définis spécifiquement pour différents types d'applications (Tableau I.6).

Tableau I.6, Liste des principaux espaces de codages du stimulus.

Description	Exemples	Proportionnel à la luminance
Codage par comparaison visuelle avec un nuancier	Nuancier Munsell	non
Espace issu directement d'expériences d'égalisation.	CIE RGB 1931 dérivé des travaux de Wright et Guild (1920)	oui
Espace dérivé des expériences d'égalisation pour une utilisation plus pratique.	CIE XYZ 1931 (2°) , CIE XYZ 1964 (10°)	oui
Espace physiologique issu des recherches sur la sensibilité spectrale des photorécepteurs rétiniens	LMS	oui
Espace dépendant du périphérique	Codage format Brut (RAW) des APN	oui
Espace supposé uniforme issu des ellipses de Mc Adam	Lab	non
Espace issu de la normalisation des périphériques d'acquisition et d'affichage.	sRGB, CYMK	non
Espace modulés par des paramètres d'environnement visuel (modèles d'apparence)	CIECAM02, iCAM	non

La figure I.10 ci-dessous illustre la différence entre un espace de codage de type linéaire avec la luminance et un codage de type perceptuel.

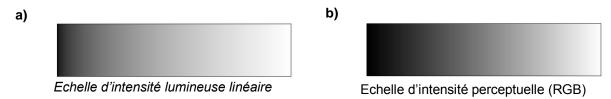


Figure I.10, Illustration montrant la différence entre (a) un espace proportionnel à l'intensité lumineuse et (b) un espace de type perceptuel (sRGB).

4.3. L'affichage d'images à l'écran

Un rendu virtuel est défini comme réaliste s'il provoque les mêmes sensations visuelles que la scène originale. Les principales limitations des écrans vis-à-vis d'une scène réelle sont :

- Leur faible gamme de luminance.
- Leur gamut (ensemble des couleurs affichables)
- La taille du champ visuel
- · La vision en relief

L'enjeu est alors de trouver les transformations entre l'image tristimulaire de la scène réelle et l'image à afficher, qui garantissent une représentation réaliste dans les conditions d'observation fixées (Figure I.11). L'étude du traitement de l'information par le SVH permet de fixer au mieux les conditions de visualisation et d'adaptation dans lesquelles l'image simulée provoquera des sensations de contraste équivalentes à celles ressenties devant la scène réelle.

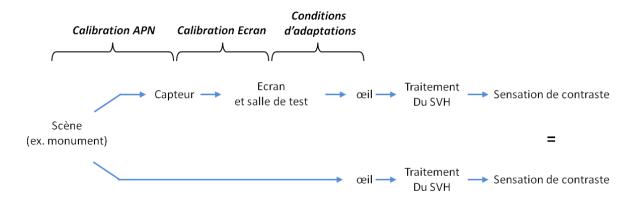


Figure I.11, Schéma d'un système d'affichage pour la reproduction à l'écran d'une sensation de contraste de la même intensité que dans la scène réelle.

L'étape de calibration de l'APN consiste à trouver le meilleur modèle de conversion entre les données mesurées dans l'espace du périphérique et les données exprimées dans un espace de référence (Figure I.11). Les données de l'espace de référence sont généralement dérivées de données spectroradiométriques puis converties dans un espace à trois dimensions à l'aide d'un jeu de 3 courbes dites « fondamentales » (voir ANNEXE 3). Les modèles de calibration les plus courants sont :

 La calibration par la linéarisation des composantes RGB suivie d'une transformation linéaire par une matrice 3x3 [MAR03]. Cette méthode est la plus répandue car elle nécessite un nombre réduit de données d'entrée.
 Cependant cette méthode repose sur l'hypothèse que la distribution de sensibilité spectrale des photorécepteurs est une combinaison linéaire des courbes fondamentales de l'espace de référence [YAM02].

- La calibration par tables de correspondance en trois Dimensions (3DLut).
 Cette méthode est basée sur la construction d'une table de correspondance à partir d'un grand nombre de mesures. Cette méthode a l'avantage de mieux prendre en compte les non linéarités du système. Cependant sa mise en place nécessite un grand nombre de données d'entrés et une grande précision sur leurs valeurs.
- La calibration par réseaux de neurones. Cette méthode nécessite une grande quantité de donnée d'entrée, cependant les résultats sont moins sensibles à la qualité des données d'entrés [LEO06].

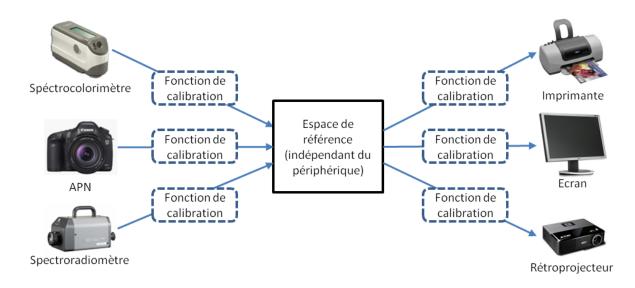


Figure I.12, Schéma du principe de calibration

Conclusion

Selon la doctrine appliquée par les restaurateurs, le monument peut être traité soit comme un document d'histoire soit comme une œuvre indissociable de son aspect esthétique global. Dans le premier cas, la partie remplacée doit rester discernable par rapport aux matériaux originaux. Dans le deuxième cas, le remplacement doit rester indiscernable de l'original pour préserver la lecture visuelle globale du monument. Dans la pratique cette décision est prise par le restaurateur au cas par cas.

Le changement d'aspect de la pierre est souvent qualifié comme la première étape de l'altération. L'altération débute par la formation d'une patine à la surface de la pierre. La patine peut être classée en deux catégories : les patines formées par un dépôt superficiel ou celles formées par une transformation profonde de la surface de la pierre. Cette différenciation est essentielle pour le choix de la méthode de nettoyage et par conséquent, pour prédire le changement d'aspect de la pierre. En outre l'aspect de la pierre dépend de l'éclairage, de sa nature, de sa géométrie et de la distance d'observation.

La perception des couleurs par le système visuel humain est fortement dépendante de l'environnement visuel dans laquelle cette couleur est observée. Ce constat implique qu'un système de restitution d'images réalistes prenne en compte de manière adéquate des conditions d'acquisition, d'affichage et de visualisation.

CHAPITRE II: Matériels et méthodes

RésuméCe chapitre méthodologique présente les matériaux étudiés ainsi que les protocoles d'analyse et d'acquisition de données. Dans un premier temps, la démarche de recherche des sites de prélèvement et les méthodes d'échantillonnages sont décrites. Une deuxième partie présente l'ensemble des analyses physicochimiques appliquées aux échantillons, notamment en ce qui concerne l'étude de la morphologie du réseau poreux et l'acquisition des données colorimétriques. Dans un troisième temps, les procédures d'acquisition d'images sont décrites en termes de méthodes de calibration et de conditions de prise de vues. Enfin, une dernière partie est consacrée à l'affichage d'images calibrées du point de vue de la calibration de l'écran et des conditions de visualisation.

1. Matériaux étudiés

L'étude de la formation des patines a été menée sur la pierre des Lens. Cette pierre a été choisie pour plusieurs raisons pratiques : la proximité des carrières, son utilisation historique dans la région, la documentation existante à propos de ses propriétés pétrographiques ainsi que la localisation des ouvrages. En outre la pureté de ce calcaire et la diversité de ses patines d'altération en font un matériau modèle pour une étude sur le vieillissement des pierres carbonatées.

1.1. Pierre du Bois des Lens

La pierre du bois des Lens (ou pierre des Lens) est un calcaire oolithique du faciès Urgonien (Crétacé inférieur, -115 Ma) qui affleure à 20 Km au Nord Ouest de Nîmes (Figure 1a). Le nom de « Lens » ne doit pas être confondu avec la ville de Lens dans le Pas de Calais. Selon Emilien Dumas c'est probablement la texture oolithique fine du calcaire de cette localité qui lui a valu la dénomination de Lens, du latin *lens* qui désigne des œufs de vermine. Ce nom a été conservé dans le patois languedocien sous celui de *lendé* [DUM1876, ch.6]. Les calcaires oolithiques sont des dépôts de plateforme qui se forment généralement par précipitation de carbonate de calcium autour d'un nucleus mis en suspension par l'oscillation des vagues ou de la marée. Son exploitation comme pierre à bâtir remonte au IV s. av. J.C et sa diffusion dans l'architecture antique s'étend sur une grande partie de la côte méditerranéenne (Narbonne, Béziers, Arles, Fréjus, Nice) [BES02]. En outre, la pierre des Lens a la particularité de développer une patine de plusieurs millimètres d'épaisseur qui modifie son apparence en surface comme en profondeur.

1.2. Localisation des carrières et des monuments

La première partie de ce chapitre est un inventaire des carrières et des ouvrages construits en pierre des Lens. L'inventaire repose sur une recherche bibliographique qui a été complété par des recherches sur le terrain.

1.2.1 Bases de données du patrimoine

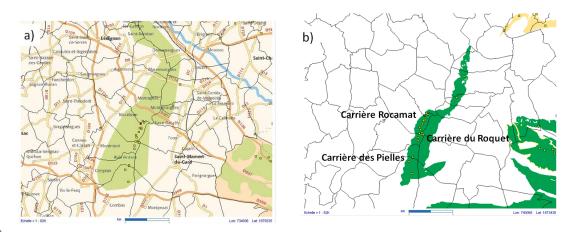
Dans cette étude, la localisation des carrières et des monuments ont été en partie extraites des bases de données MONUMAT [MON11] et de sa version régionale PIERRESUD [PIE11].

La nécessité de centraliser les informations sur le patrimoine historique apparait clairement dans la charte d'Athènes de 1931 « Chaque État, ou les institutions créées ou reconnues compétentes à cet effet, publient un inventaire des monuments historiques nationaux, accompagné de photographies et de notices » [ANNEXE 2]. En France, cette centralisation de l'information est aujourd'hui assurée par des initiatives comme la base de données MONUMAT, coproduite par plusieurs institutions impliquées dans la conservation du patrimoine (BRGM, LRMH, DAPA et le SDMH).

Depuis 2005 la décentralisation des fonctions d'inventaire du patrimoine a conduit à la régionalisation des saisies d'entrée de la base MONUMAT ainsi qu'à la création de nouvelles bases de données régionales comme PIERRESUD pour le Languedoc-Roussillon. Les données de cette base sont accessibles depuis un portail internet. Celui-ci intègre un SIG interactif qui permet d'accéder facilement aux informations cartographiques telles que la position des monuments et carrières ainsi que sur la géologie (Figure 1).

1.2.2 Fouilles archéologiques de J.C Bessac

Les travaux de Jean Claude Bessac sur l'exploitation de la pierre en Gaule Narbonnaise [BES96, BES02] reposent sur l'étude d'une douzaine de carrières situées dans le Bois des Lens. Dans notre étude trois carrières ont été explorées et échantillonnées : La carrière dite « des Pielles », la carrière dite du « Roquet » et la carrière Heral-Nègre (Figure 1b). Le site Heral-Nègre est actuellement exploité pour de la pierre ornementale par la Société ROCAMAT. .



N↑

Figure II.1, Cartes du Bois des Lens (a) Localisation des carrières antiques du Roquet, des Pielles et celle exploité par Rocamat. (b) Limites du Barrémien 125-130 Ma noté n4bU sur la carte géologique 1/50000ème de Sommières contenant le faciès oolithique [BRG74]. D'après le portail cartographique PierreSud [PIE11].

1.2.3 L'exploration des villages aux alentours du Bois des Lens

Un échantillonnage complémentaire a été mené sur des ouvrages ne faisant pas l'objet d'un recensement patrimonial. Les ouvrages échantillonnés ont été trouvés dans des villages aux alentours du Bois des Lens ou entreposés à l'extérieur chez des marbriers de la région. Les sites échantillonnés ont été : Le monument aux morts à Crespian, un encadrement de porte à Ledignan, une vasque et une colonne entreposée chez des marbriers d'Alès, un tombeau de 1932 du cimetière d'Alès et le monument aux morts à Fons (Tableau II.1).

1.3. Sites étudiés

1.1.1 La Carrière en exploitation ROCAMAT

La Carrière ROCAMAT se situe au Nord du Bois des Lens sur la commune de Moulezan et est exploitée actuellement à la haveuse pour l'extraction de blocs de pierre ornementale. Un plan de la carrière et un historique des principaux fronts de taille a été tracé à partir des informations fournies par le géologue de la société (Figure II.2). La carrière étant exploitée depuis l'antiquité, certaines zones sont actuellement protégées en tant que site archéologique. La carrière présente des fronts taillés selon quatre techniques d'extraction reconnaissables. Classés par ordre

chronologique les quatre outils d'extraction identifiables sont l'escoude (ou pic du carrier), les broches, le fil diamanté et la haveuse. Une partie de la carrière a été classée site archéologique pour préserver les fronts de taille antiques. Ceux-ci ne semblent pas avoir été enfouis contrairement aux carrières du Roquet et des Pielles.

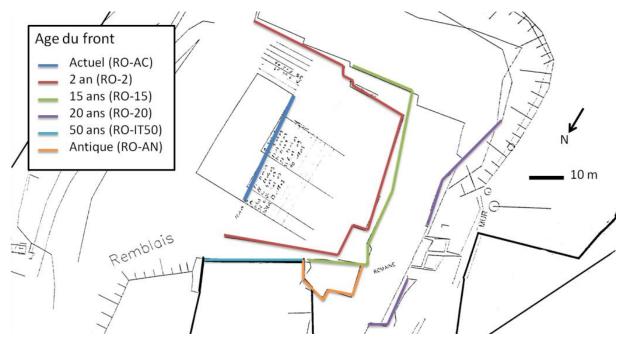


Figure II.2, Localisation des fronts de taille selon leur âge d'exploitation dans la carrière Rocamat. Réalisé à partir d'un fond de carte fourni par Rocamat.

1.1.2 Carrière antiques

Avant les fouilles archéologiques de Bessac à la fin des années 80, la plupart des carrières antiques du Bois des Lens étaient enfouies sous plusieurs mètres de sédiments. Les zones les plus profondes des carrières du Roquet et des Pielles forment un bassin rempli par les eaux de pluies. Ces zones inondées ont permis l'échantillonnage de patines formées sous l'eau (ech. RQ-CU, P-XV-C) ou soumises à l'évaporation à 50 cm au dessus du niveau de l'eau dans une zone fortement affectée par la remontée capillaire (ech. RQ-FC, PI-XV-F). Tous les fronts de taille portent des traces d'extraction à l'escoude. La totalité des surfaces sont recouvertes d'un biofilm gris-noir, de thalles de lichens noirs ou oranges parsemées de microcavités de 200 à 500 µm de diamètre (ech. RQ-LI).

1.1.3 Les Eglises de Nîmes

La façade de l'église St Paul apparait jaunie sur toute sa hauteur. Les premiers millimètres de profondeur sont plus poreux que la pierre saine visible à l'intérieur de l'édifice. La microstructure est encore bien visible et aucune couche indurée ne s'est développée. Les surfaces inclinées apparaissent noires et totalement couvertes par une couche de matériel organique opaque (mousses et lichens). Des croutes noires se sont développées sous les modénatures à l'abri de la pluie (corniches, rebords de vitraux, et fonds des alcôves de statues). Des coulures sombres tombent verticalement à l'aplomb des fuites de gouttières et aux extrémités des rebords de fenêtres. Les mêmes figures d'altération sont observables sur deux autres églises de la même époque situées au centre ville de Nîmes : St Baudile et Ste Perpétue. Les trois églises sont à proximité d'un axe routier fréquenté de Nîmes.

1.1.4 Les monuments antiques

La Maison Carrée est un temple gallo-romain daté du 1^{er} siècle. Les élévations, les colonnes, les chapiteaux et la frise sont en pierre des Lens. Le stylobate est en pierre de Barutel, un calcaire dolomitique extrait aux environs de Nîmes. Les échafaudages installés pour sa restauration ont permis d'observer la façade sur toute sa hauteur. Des tronçons entiers de la frise ainsi que les sculptures les plus aériennes des chapiteaux comme les grandes feuilles d'acanthe ont été refaites en plâtre. Les fissures ont été rebouchées par du ciment. Un encroutement noir recouvre quasiment toute la frise et les autres parties de l'édifice à l'abri de la pluie. La façade principale de l'abbaye de St Gilles est en partie bâtie avec de la pierre des Lens (Figure II.3).

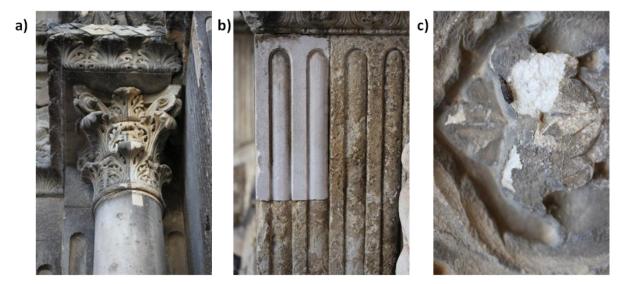


Figure II.3, Détails de la frise du 12eme siècle en pierre des Lens de l'abbaye de St Gilles. (a) La partie droite du chapiteau et une portion de la colonne ont été nettoyés. (b) Exemple de contraste d'aspect entre un moellon remplacé et la pierre originale. (c) Sous des écailles noires gypseuses la pierre est reste ferme et cohésive.

Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des sites échantillonnés. Le niveau d'exposition au trafic routier à été estimé qualitativement en fonction de la proximité des axes principaux et de leur fréquentation.

Tableau II.1, Liste des sites échantillonnés

Ref. Ouvrage	Nom - description	Localité	Exposition au trafic routier
MC	Elévations de la Maison Carrée	Nîmes	Fort
TD	Décorations du Temple de Diane	Nîmes	Fort
RQ	Carrière antique dite "du Roquet"	Moulezan	Nul
PI	Carrière antique dite "des Pielles"	Combas	Nul
RO	Carrière commerciale Rocamat	Moulezan	Nul
SG	Sculptures de l'abbaye de St Gilles	St Gilles	Moyen
EB	Elévations de l'église St Baudile	Nîmes	Fort
EP	Entrée de l'église de Pompignan	Pompignan	Moyen
MF	Monument aux morts à Fons.	Fons	Faible
EP	Elévations de l'église st Perpétue	Nîmes	Fort
SP	Elévations de l'église St Paul	Nîmes	Fort
TA	Tombeaux du cimetière d'Alès	Alès	Moyen
CR	Colonnes du marbrier Rouillon	Alès	Fort
VL	Vasques du marbrier Lauze	Alès	Moyen
EL	Encadrement de porte à Ledignan	Ledignan	Faible
MM	Monument aux morts à Crespian	Crespian	Faible
EC	Entrée de l'église de Combas	Combas	Faible

1.4. Méthodes d'échantillonnage

Les méthodes d'échantillonnage ont été adaptées au cas par cas. Chaque prélèvement a nécessité la prise en compte de l'état de surface, de l'accessibilité et de l'impact sur le monument ou la carrière antique considérée. Ce procédé a conduit à une collection d'échantillons hétérogènes du point de vue de leurs dimensions. Cependant une étude comparative a tout de même pu être menée en considérant les caractéristiques d'extraction propres à chaque échantillon. Les échantillons ont été classés en trois catégories selon leur modalité d'extraction : (1) Les échantillons massifs, prélevés à l'aide d'un marteau sous forme de blocs suffisamment massifs pour pouvoir en extraire des éprouvettes d'au moins 2 x 2 x 4 cm ayant une face altérée plane. (2) Les échantillons en plaques désignent les morceaux de patine qui se détachent d'elles mêmes en écailles de plus de 5 mm d'épaisseur. (3) Les échantillons abrasés ou en écailles désignent les fragments recueillis par abrasion de la surface à l'aide d'une spatule (Tableau II.2).

Tableau II.2, Illustration des trois types d'échantillons prélevés

Type d'échantillonnage	Massifs En plaque		Abrasé ou en écailles	
Exemples en image			13. 13. 13. 13. 13. 13. 13. 13. 13. 13.	

Tableau II.3, Liste des échantillons prélevés.

ráf áchantillan	Description	Timo do prálàvoment	âgo d'ovnocition	orientation
réf. échantillon MC (Maison Carrée)	Description	Type de prélèvement	âge d'exposition	orientation
MC-1	façade Ouest chute	Massif	ler siècle	0
MC-2	colonne pronaos	Massif	ler siècle	N
MC-3	Bloc interne chute	Massif	non exposé	nd
MC-4	croute noir à l'entrée	plaque	ler siècle	N
MC-5	facade Est chute	Massif	ler siècle	Ë
TD (Temple de Diane)				-
TD-1	stèle1	abrasion	romain	nd
TD-2	moulure1	abrasion	romain	nd
RQ (Carrière le Roquet, e	excavée en 1980)			
RQ-LI	colonisé par c.a. et v.n.	Massif	Romain	N
RQ-CU	Fond de carrière	Massif	Romain	Н
RQ-ST	abrité de la pluie	Massif	Romain	SO
RQ-FC	Zone vadoze	Massif	Romain	0
RQ-1	Bloc 1 2009	Massif	Romain	N
RQ-2	Ecaille 2011	Massif	Romain	N
PI (Carrière antique dite d	Romain Is.	NA	Romain Ls.	N
PI-R1 PI-R2	Romain II s.	Massif Massif	Romain II s.	N NE
PI-TR	Tardo Romain	plaque	Tardo Romain	SO
PI-XIII	Lichens Orange	Massif	XII-XIII s.	E
PI-FU	Fût de colonne	plaque	XIV-XV s.	SO
PI-FU2	Fût de colonne2	plaque	XIV-XV s.	H
PI-XV-I	XIV-XV, Incliné	Massif	XIV-XV s.	SO
PI-XV -V	XIV-XV, Verticale	plaque	XIV-XV s.	0
PI-XV-F	XIV-XV , Zone vadoze	Massif	XIV-XV s.	0
P-XV-C	XIV-XV, Fond de carrière	plaque	XIV-XV s.	H
RO (Carrière ROCAMAT)				
RO-AC	Front actuel	Massif	2010	N
RO-2 (RA)	Front 2 an	Massif	2009	N
RO-15 (RB)	Front 15 ans	Massif	1996	N
RO-20 (RC)	Front 20 ans	Massif	1990 +- 2	0
RO-IT50 (RD)	Front 50 ans	Massif	1960 +- 10	N
RO-BR	Front Broché	Massif Massif	XX s.	N N
RO-AN (ROA) SG Abbaye de Saint Gille	Front antique	Massii	ler siècle	N
SG-1	colonne entrée	écailles	12eme s.	0
SG-2	Soubassement Gauche	écailles	12eme s.	0
EB (église St Baudile)	Soubassement Gauche	ecames	izeille s.	
EB-1	Entrée	plaque	1867 - 1877	S
EB-2	Entrer gauche	plaque	1867 - 1877	S
EB-3	base colonne 1	écaille	1867 - 1877	S
EB-4	base colonne 2	ecaille	1867 - 1877	Š
EB-5	façade Ouest	plaque	1867 - 1877	0
EP (église St Perpetue)	•	· ·		
EP-E	1er moelon des élévations	plaque	1852 - 1862	0
EP-E2	1er moellon des élévations	plaque	1852 - 1862	0
EP-EPD	élévation porte droite	écaille	1852 - 1862	0
EP-G	élévation porte gauche	écaille	1852 - 1862	0
EP-G2	élévation porte gauche	écaille	1852 - 1862	0
MF (Monument aux mort		£ 20 -	4000	N
MF-1	face foncée avec lichens	écaille	1920	N
MF-2	Face claire	écaille	1920	S
SP (Eglise St-Paul) SP-NE	modlone entrée	plague	1025 1040	NE
SP-SE	moellons entrée boursouflure	plaque plaque	1835-1849 1835-1849	NE SE
SP-SW	plaque inclinée	plaque	1835-1849	SW - 45°
SP-SW	plaque inclinee plaque horizontale	plaque	1835-1849	SW - 45 SW
SP-NW	desquamation 1	plaque	1835-1849	NW
SP-NW	desquamation 2	plaque	1835-1849	NW
TA (Cimetière d'Alès)	•	•	-	
TA-1	surface à l'abri	écaille	1932	E
TA-2	surface exposée	écaille	1932	E
TA-3	derrière le plaquage	écaille	1932	E
CR (Colonnes Rouillon)				
CR-1	ech 1	écailles	2002	nd
CR-2	ech 2	écailles	2002	nd
CR-2	ech 3 avec lichens	écailles	2002	nd
VL (Vasques Lauze)	fantaina	facilla.	2000 2002	m al
VL-F	fontaine	écailles	2000-2002	nd
VL-1 VL-2	Vasque 1 Vasque 2	écailles écailles	2000-2002 2000-2002	nd nd
VL-2 VL-3	Vasque 2 Vasque 3	écailles écailles	2000-2002	nd nd
EL (Encadrement à Ledig		Country	2000-2002	nu
EL-PD	bas de porte droite	plaque	nd	N
EL-PG	haut de porte gauche	écaille	nd	N
EL-PG2	Bas de porte Gauche	plaque	nd	N
MM (Monument aux mort		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•	
MM-S1	Face Sud 1	écaille	1950	S
MM-S2	Face Sud 1	écaille	1950	S
MM-N1	face Nord 1	écaille	1950	N
MM-N2	Face Nord 2	écaille	1950	N
EC (église de Combas)				
EC-PG	Bas de porte gauche	plaque	nd	0
EC-PD	Bas de porte droite	plaque	nd	0
EC-PG2	haut de porte gauche	écaille	nd	0
EC-LI	Plan incliné avec lichens	écaille	nd	E - 45°

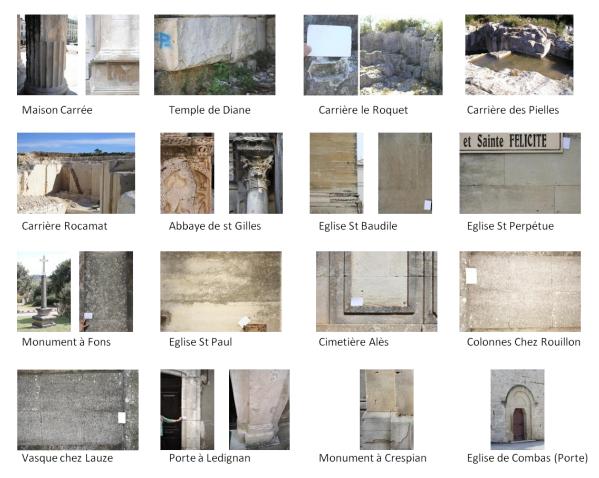


Figure II.4, Exemple d'images de surfaces patinées des sites échantillonnés.

2. Analyses pétrographiques

Les analyses pétrographiques ont été menées d'une part sur des échantillons non altérés et d'autre part sur des échantillons patinés. La nature stratifiée des patines et leur faible épaisseur ont imposé des procédures de prélèvement par abrasion ou par microtomie. Ces contraintes expliquent que les analyses physicochimiques n'ont pas été systématiquement réalisées pour l'ensemble des échantillons. Par exemple, lorsque le volume échantillonné est trop faible, l'épaisseur de la patine a parfois été inférée à partir de l'observation de l'ensemble de la façade et en particulier des fractures et des parties manquantes, ou tout autre accident qui met à nu le profil de la patine. En outre, les propriétés de transferts d'eau ont pu être déterminées uniquement pour les échantillons massifs.

2.1. Composition Elémentaire

La composition élémentaire a été déterminée par spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDX OXFORD INCA X-Ray microanalyses). Les échantillons ont été réduits en poudre par broyage au mortier. La poudre a été déposée sur les portes échantillons puis lissées avec une lame de verre pour optimiser au maximum la détection de la sonde EDX. La sonde détecte les éléments plus lourds que le bore (Z=5), avec un seuil de détection pouvant être estimé avec la formule suivante :

$$L_{d} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R_{b}}{T_{b}}} \tag{II.1}$$

Avec Rb (count.s⁻¹) le bruit de fond mesuré sur le spectre, Tb (s) le temps d'intégration et m la pente de la courbe de calibration (count.s⁻¹. %atom.). Le calcul de la limite de détection a été mené pour l'élément Fer avec les paramètres suivants : Tb = 600 s, Rb = 50 et m = 200/0.15. Il résulte que la limite de détection est estimée à 0.01 % dans les meilleures conditions de mesure.

La sonde EDX a aussi été utilisée en mode cartographique. Pour cela les échantillons ont été préalablement inclus sous vide dans de la résine époxy puis finement polies [Polisseur GEOPOL].

2.2. Composition minéralogique

La composition minéralogique a été déterminée par diffraction des rayons X (BRUKER AXS D8 ADVANCE). Les échantillons ont été réduits en poudre par broyage dans un mortier en oxyde de silicium. La poudre a été déposée sur un porte échantillon puis lissée à l'aide d'une lame de verre pour aplanir la surface à analyser.

2.3. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les teneurs en carbonate de calcium, gypse et matière organique ont été mesurées avec un analyseur thermogravimétrique (PYRIS 1 TGA de PERKIN ELMER). L'analyseur est asservi par le logiciel PYRIS. La rampe de température allait de la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une vitesse de 10°C.min⁻¹

sous une atmosphère d'Azote renouvelée avec un débit de 20ml/min. La masse des échantillons était d'environ 10 mg. Pour certains échantillons, les gaz émis pendant la montée en température ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier [BRUKER IFS 66].

2.4. Description du réseau poreux

La circulation de l'eau étant le principal facteur d'altération, la caractérisation du réseau poreux de la patine est nécessaire pour déterminer son rôle sur la durabilité de la pierre. Le développement d'une patine imperméable lors des premiers stades du vieillissement peut ralentir fortement les échanges de matières entre la pierre et son environnement. Au contraire, le développement d'une surface absorbante, plus poreuse, et favorisant le stockage et la circulation peut créer une dynamique de rétroaction positive aboutissant à la dégradation rapide du matériau.

2.4.1 Porosité accessible à l'eau

Les échantillons massifs ont été sciés en blocs rectangulaires d'environ 5 cm de côté dont le volume total V_{total} a été déterminé au pied à coulisse. Les blocs ont été séchés dans une étuve à 60°C pendant 24h puis pesés pour obtenir leur masse sèche M_{sec} . La masse volumique sèche ρ_{sec} a été calculée comme suit :

$$\rho_{\text{sec}} = \frac{M_{\text{sec}}}{V_{\text{total}}} \tag{II.2}$$

En supposant que la pierre est composée totalement de calcite de masse volumique $\rho_{calcite}$, la porosité totale n_t est calculée à partir du volume des vides V_{vide} avec la formule suivante :

$$n_{t} = \frac{V_{vide}}{V_{total}} = 1 - \frac{\rho_{sec}}{\rho_{calcite}}$$
 (II.3)

Les blocs sont ensuite immergés dans l'eau pendant 48h puis épongés rapidement à l'aide d'un chiffon et pesés pour obtenir leur masse volumique mouillée

 ρ_{sat} . La porosité accessible à l'eau n_e (ou porosité ouverte) a été calculée avec la formule suivante :

$$n_e = \frac{V_{eau}}{V_{total}} = \frac{\rho_{sat} - \rho_{sec}}{\rho_{eau}}$$
 (II.4)

La procédure utilisée n'est pas conforme à la norme NBN EN 1936 qui impose une saturation des blocs sous vide. La simple immersion des blocs dans l'eau sous estime le volume accessible à l'eau par piégeage de bulles d'air. Toutefois ce phénomène est limité par la petite taille des échantillons.

2.4.2 Moulage de la porosité

Le principe consiste à réaliser un moulage positif de la porosité ouverte. Dans un premier temps l'échantillon (avec une face patinée) est entièrement plongé dans de la résine époxy (ESCIL GEOFIX) puis mis sous vide de façon à évacuer l'air des pores. Le retour à la pression atmosphérique provoque l'invasion par la résine du réseau poreux ouvert. Une fois la résine polymérisée, les échantillons ont été polis de façon à obtenir une section perpendiculaire à la face patinée. La dissolution de la calcite est réalisée par immersion de l'échantillon dans une solution d'HCI concentré à 38 mol.L⁻¹ pendant 48 h. La dissolution complète de la calcite a été vérifiée par un dosage de la calcite par une microanalyse EDX à la surface du moulage. L'interprétation du moulage a été effectué sur des clichées MEB (QUANTA 200 FEG, FEI Company) en mode BSE. La taille minimale des conduits moulés est de l'ordre du micron.

2.4.3 Microscopie confocale

L'interprétation du moulage à partir des clichés MEB reste une méthode qualitative de caractérisation du réseau poreux. Pour estimer plus finement la variation relative de porosité le long des premiers millimètres de la patine, une topographie par rugosimétrie confocale a été réalisée sur le moulage du réseau poreux (ech. RO-IT50). La précision verticale est de l'ordre de la résolution spectrale du spectromètre (10 nm) et la résolution longitudinale est de l'ordre du micron. Les

résultats ont été interprétés en termes de rugosité le long du profil d'altération. La rugosité a été définie comme étant l'écart type du profil des altitudes moyennes. Une différence de rugosité rend compte d'une différence de morphologie du réseau poreux.

2.4.4 Coefficients de capillarité

Des éprouvettes ont été découpées en parallélépipèdes d'environ 2×2×4 cm en conservant une face patinée, puis séchées à 60°C pendant 12h. Les coefficients de capillarité ont été mesurés quatre fois par éprouvettes avec de l'eau déminéralisée selon cette procédure :

- Mesure de la capillarité à travers la face altérée puis séchage à 60°C pendant
 12h
- 2. Mesure de la capillarité à travers la face opposée non altérée.
- 3. Les éprouvettes ont été ensuite chauffées 20 mn dans un four à 500 °C de façon à calciner les matières organiques piégées dans la porosité. Les éprouvettes calcinées sont immergées dans de l'eau puis séchées à 60°C pendant 12h pour atteindre le même état de saturation que les éprouvettes non calcinées.
- Mesure de la capillarité à travers la face altérée puis séchage à 60°C pendant
 12h
- 5. Mesure de la capillarité à travers la face opposée non altérée.

La mesure de la capillarité selon la norme EN 1925 n'est pas adaptée aux matériaux finement stratifiés comme les patines. En effet, le contact entre la face d'imbibition et l'eau libre doit être contrôlé avec précision pour empêcher l'absorption d'eau à travers les faces latérales de l'éprouvette. Pour cela, un appareil de mesure automatique du volume absorbé a été utilisé (KSV INSTRUMENT LPR 902). Le procédé est illustré dans la Figure II.5a (voir aussi schéma du système, Figure 2, Chapitre IV). Le coefficient de capillarité C [g.m⁻².s^{-0.5}] a été calculé avec la formule suivante:

$$C = \frac{V_{t_1} - V_{t_0}}{S.\sqrt[2]{t_1 - t_0}}$$
 (II.5)

Avec V_t la masse d'eau imbibé au temps t à travers la surface S (Figure II.5 b et c). Certains échantillons ont été préalablement sablés avant la mesure du coefficient de capillarité. Le sablage permet d'éliminer la colonisation biologique superficielle (par ex. sur RO-IT50), le badigeon de chaux (par ex. sur MC-2) ou tout autre enduit qui aurait pu être appliqués lors de travaux de restauration précédents [ALV03]. Les éprouvettes ont été sablées dans une boite à gants avec sable de quartz propulsé par un jet d'air à 4 bars de pression. Ces conditions d'abrasion sont similaires à celles utilisées pour le nettoyage des monuments.

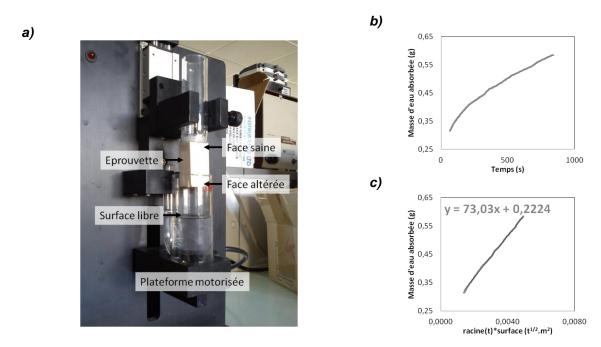


Figure II.5, (a) Photographie de l'appareil de mesure du coefficient de capillarité KSV INSTRUMENT LPR 902 (b) Prise de masse d'eau par succion de l'échantillon RO-AC sain en fonction du temps. (c) Les mêmes données en fonction de la racine carrée du temps et divisées par la surface de l'échantillon. La valeur de capillarité est calculée à partir d'une droite de régression linéaire.

Le test de Student a été utilisé pour tester l'homogénéité du coefficient de capillarité entre les échantillons de faciès *a* et les échantillons de faciès *b*. La valeur de ts a été calculé avec l'hypothèse que les variances sont égales et que les écarts entre les moyennes suivent une loi normale soit :

$$ts = \frac{\widehat{X_b} - \widehat{X_a}}{\sqrt{\frac{\sigma_b^2}{n_b} + \frac{\sigma_a^2}{n_a}}}$$
 (II.6)

Avec \widehat{X} la moyenne, σ^2 la variance et n le nombre d'échantillons de la population à tester. La p-value bilatérale a été calculée à l'aide de la commande MATLAB suivante :

$$2*(1-tcdf(ts,dl))$$

Avec dI = n_b+n_a-2 le degré de liberté. La différence de moyenne entre deux populations est significative si la p-value est inferieure à un seuil critique généralement fixé à 5 %, soit une p-value de 0,05.

2.5. Réflectance spectrale

Les spectres de réflectance ont été mesurés avec un Spectrocolorimètre (MINOLTA CM-2002) entre 400 et 700 nm de longueur d'onde avec 10 nm de résolution spectrale (31 canaux) en mode réflexion spéculaire incluse. La surface mesurée correspond à un disque de 1 cm de diamètre. Dans un premier temps, le spectre de réflectance est converti en composantes CIE 1931 2° XYZ. Ensuite les composantes XYZ sont transformées dans l'espace colorimétrique supposé uniforme CIE Lab avec les formules suivantes [SEV09] :

$$L = 116 \times f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16 \tag{II.7}$$

$$a = 500 \times \left(f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right) \tag{II.8}$$

$$b = 200 \left(f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right)$$
 (II.9)

Avec

$$f(t) = \begin{cases} t^{1/3} & \text{si} \quad t > 8.856 \times 10^{-3} \\ 7,787 \times t + 1,379 \times 10^{-1} & \text{sinon} \end{cases}$$
 (II.10)

Dans la suite de cette étude, si le blanc de référence n'est pas indiqué, le blanc par défaut est celui d'un diffuseur parfait (ou blanc equiénergétique, de reflectance égale à l'unité quelque soit la longueur d'onde) éclairé par une source de type D65. Les coordonnées du blanc par défaut sont : Xn = 95,047, Yn = 100,00 et Zn = 108,883 [SEV09].

Le paramètre Delta E étant défini comme la distance euclidienne entre deux points de l'espace Lab, il a été calculé comme suit :

Delta E =
$$\sqrt[2]{(L_r-L)^2 + (a_r-a)^2 + (b_r-b)^2}$$
 (II.10b)

Avec L_r, a_r, b_r et L, a, b les coordonnées des deux points à comparer.

Pour certains échantillons massifs (MC-1 et ROIT-50) le spectre de réflectance a été mesuré sur des surfaces microtomées (MICROTOM HM 360) parallèlement à la surface patinée (Figure II.6). Le pas du microtome a été réglé à 40 µm. Un pas plus important dégrade l'éprouvette pendant le passage de la lame.



Figure II.6, (a) Exemple d'éprouvette destinée à être microtomé. (b) Eprouvette positionnée dans le MICROTOM HM 360. (c) Image d'une face microtomée (Ech. RO-IT50 à 2500 µm de profondeur).

3. Acquisition d'image

3.1. Capteur CMOS

L'APN utilisé est un CANON 7D avec un capteur CMOS (Complementary Metal Oxyde Semi-conductor) de 18 Méga pixels et un objectif CANON EFS à focale fixe (60 mm). Les composants photosensibles du capteur CMOS sont des photodiodes. Une photodiode est une jonction p-n montée en polarisation inverse. Elle délivre un courant proportionnel au nombre d'électrons photogénérés par le flux de lumière incident. Le courant charge la capacité (Figure 7a) durant le temps d'intégration (ou temps d'obturation). Dans un deuxième temps, la tension aux bornes de la capacité

est amplifiée par un transistor suiveur *Ts.* La tension générée est ensuite acheminée vers un circuit d'amplification *iso* par l'ouverture des transistors sélecteur de colonne *Tc* et sélecteur de ligne *Tl.* Enfin, le signal amplifié entre dans le Convertisseur Analogique Numérique *CAN*. Avant chaque période d'intégration la capacité est remise à l'état de référence par le transistor de Reset *Tr.*

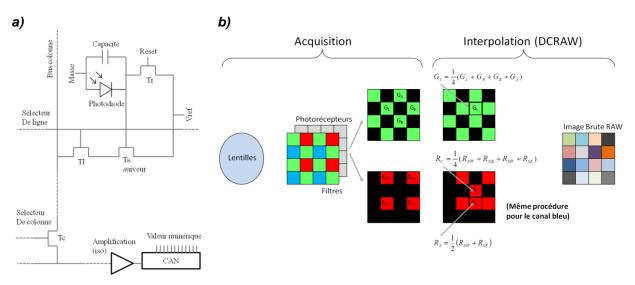


Figure II.7, (a) Schéma simplifié du circuit d'un photosite. (b) L'image brute est obtenue par interpolation entre les sites voisins du filtre de Bayer. L'interpolation du signal bleu est effectuée de la même façon que pour le rouge.

Les photodiodes sont recouvertes d'un filtre de transmittance spectrale $T_c(\lambda)$ avec l'indice c de 1 à 3 pour le canal R, G et B respectivement. Chacun des trois filtres sont disposées selon un agencement dit « matrice de bayer » (voir Figure II.7). Pour un temps d'intégration t, l'énergie Jc reçue par une photodiode de surface S_{ph} éclairée par une Irradiance spectrale E_{λ} (W.m⁻²) est :

$$J_c = t. S_{ph} \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\lambda}(\lambda) . T_c(\lambda) . d\lambda$$
 (II.11)

L'énergie J_c reçue par un photosite est ensuite convertie en valeur numérique N_c par le circuit de Conversion Analogique Numérique (CAN).

$$N_c = f_c(J_c) + B \tag{II.12}$$

Avec f_c la fonction d'efficacité globale de conversion et B un terme de bruit. La fonction f_c regroupe les effets de la transmittance du circuit, la surface de la jonction p-n, de l'efficacité quantique de la photodiode, du gain des transistors, amplificateurs,

et convertisseurs. Dans cette étude, les prises de vue ont été exposées de façon à utiliser uniquement la partie linéaire du capteur (tel que $Nc = C_p \times J_c$, avec C_p La constante de proportionnalité, voir Figure II.8). Les valeurs N_c sont enregistrées dans la mémoire de l'APN dans un fichier d'extension CR2. L'image sous forme de trois matrices est extraite à l'aide du logiciel libre DCRAW v9.07 de Dave Coffin [COFF11]. Les arguments passés au programme pour extraire l'image brute ont été :

```
dcraw.exe -W -q 1 1 -T -q 0 image.CR2
```

DCRAW interpole la matrice de Bayer selon le schéma de la Figure II.7b. L'image interpolée est enregistrée sous format TIFF 8 bit non compressé. Les triplets RGB de l'image TIFF sont notés sous forme d'un vecteur colonne $\mathbf{RAW} = (N_1, N_2, N_3)$.

3.2. Bruit Noir et linéarité

3.2.1 Bruit Noir du capteur

Le terme de bruit noir B du capteur a été mesuré sur une image prise avec le capuchon fermé durant un temps d'obturation t de 30 secondes. Les images ont été récupérées au format RAW 16 bits avec la commande suivante :

Le format 16 bits a été utilisé pour analyser le capteur à son maximum de sensibilité. Le niveau de bruit a été quantifié à l'aide de la moyenne des valeurs Nc pour chacun des canaux.

3.2.2 Linéarité du capteur

La courbe d'efficacité globale de conversion (equ. II.12) a été mesurée à partir d'une série de trente prises de vues à plusieurs temps d'obturation d'une même surface blanche (Couleur n°19 du nuancier GretagMacbeth ColorChecker. Le but de ce procédé est de déterminer à partir de quelle quantité d'énergie la réponse du capteur n'est plus linéaire. La figure 8 montre qu'au delà d'une valeur critique Vc = 170 (en 8 bit), la réponse du capteur n'est plus linéaire pour le canal vert. Dans la suite de cette étude un pixel ayant une composante RAW supérieure à Vc sera considéré comme saturé.

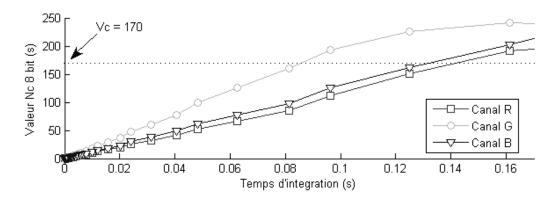


Figure II.8, Domaines linéaires des photosites RGB du capteur de L'APN.

3.3. Calibration de l'APN

La calibration consiste à transformer les données **RAW** (données brutes du capteur, dépendantes du périphérique d'acquisition) en données indépendantes du périphérique d'acquisition (codées dans un espace de référence). Deux espaces de référence (LMS et CIE 1936 XYZ 2°) ont été utilisés pour la calibration. L'espace nommé « LMS » est basé sur la sensibilité spectrale des cônes humains. Pour cette étude les triplets **LMS** = (S₁, S₂, S₃) ont été calculés à partir de la radiance spectrale L_{λ} et des courbes de sensibilité spectrale des cônes L_{λ} , L_{λ} , L_{λ} and L_{λ} and L_{λ} and L_{λ} and L_{λ} and L_{λ} and L_{λ} de la radiance spectrale des cônes L_{λ} , L_{λ} and $L_{$

$$S_{1} = \int_{380}^{780} L_{\lambda}(\lambda) \times L_{CSF_{\lambda}}(\lambda) \times d\lambda$$
 (II.15)

$$S_{2} = \int_{380}^{780} L_{\lambda}(\lambda) \times M_{CSF_{\lambda}}(\lambda) \times d\lambda$$
 (II.16)

$$S_{3} = \int_{380}^{780} L_{\lambda}(\lambda) \times S_{-}CSF_{\lambda}(\lambda) \times d\lambda$$
 (II.17)

L'APN a été calibré pour plusieurs temps d'obturation (1/30, 1/80, 1/100, 1/1000) à ouverture maximale (2.8), iso (100) et focale constante (60 mm). Pour des temps d'obturation supérieurs à 1/100, la calibration a été réalisée en intérieur avec un

éclairage artificiel à spectre continu et proche de celui de la lumière du jour (lampes halogènes Solux 4700K, voir Figure 10). Pour la calibration des scènes plus lumineuses, les prises de vues ont été faites en extérieur, à la lumière indirecte du jour.

Dans un premier temps, 24 triplets **RAW** ont été obtenus sur l'image d'un nuancier de 24 couleurs (GretagMacbeth ColorCheker). Dans le même temps la radiance spectrale L_{λ} des 24 couleurs a été mesurée avec un spectroradiomètre (PR650 PhotoReserch) à 128 canaux avec 4 nm de résolution spectrale entre 380 et 780 nm. Dans un deuxième temps, les composantes **LMS** correspondantes ont été calculées avec les équations II .15 à II.17. Puisque les composantes de **RAW** sont linéaires avec la luminance, la conversion est une transformation linéaire :

$$LMS = M1.RAW + \varepsilon \tag{II.18}$$

La matrice **M1** a été calculée par minimisation de la norme du vecteur résidu $\|\varepsilon\|$ avec le solveur mldivide de MATLAB à partir de 24 couples **RAW** – **LMS**. La même procédure a été utilisée pour calibrer l'APN dans l'espace de référence CIE XYZ 1964 avec les formules suivantes :

$$X = k_m \int_{400}^{700} L_{\lambda}(\lambda) \times \bar{x}(\lambda) \times d\lambda$$
 (II.19)

$$Y = k_m \int_{400}^{700} L_{\lambda}(\lambda) \times \bar{y}(\lambda) \times d\lambda$$
 (II.20)

$$Z = k_m \int_{400}^{700} L_{\lambda}(\lambda) \times \bar{z}(\lambda) \times d\lambda$$
 (II .21)

Avec $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ les courbes fondamentales de l'espace de couleur CIE XYZ 1931 2° et le facteur de conversion $k_m = 683 \text{ Im.W}^{-1}$ pour obtenir Y en Cd.m⁻².

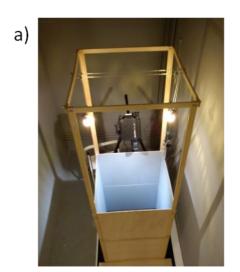




Figure II.9, Dispositif d'éclairage contrôlé pour la calibration de l'APN. (a) Vue de l'armature supérieur du caisson supportant les lampes SOLUX 4700 K. (b) Vue de l'intérieur du caisson et des parois peintes en gris neutre.

3.4. Conditions de prise de vue et mire

Pour éviter d'accentuer les contrastes induits par la rugosité de la pierre et les réflexions spéculaires, l'illumination des surfaces doit être la plus diffuse possible. Pour cela, il est préférable d'éviter l'éclairement direct du soleil ou si possible de prendre les images sous un ciel légèrement voilé. Toutes les prises de vue comportent une mire blanche. La mire se compose de trois parties : une échelle métrique, un blanc et un hémisphère réfléchissant (Figure II.11). L'échelle métrique a été utilisée pour redimensionner les images en fonction de la distance d'observation. La surface blanche a servi à caractériser la couleur de l'éclairage. L'hémisphère réfléchissant a été utilisé pour évaluer la directivité de l'éclairage (ex : rasant ou diffus).





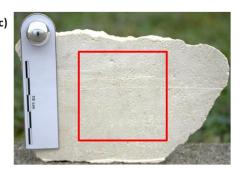


Figure II.10, Conditions de prise du vue et positionnement de la mire. (a) Exemple de prise de vue. (b) Détail de l'hémisphère réfléchissant. (c) Zone de l'image utilisée pour le calcul de la couleur moyenne lors de l'évaluation de la correction de couleur (Voir Chapitre V § 2.1).

4. Affichage d'images calibrées

4.1. L'écran

Un écran a été calibré pour afficher les images acquises avec l'APN. L'écran affiche une résolution de 2560×1600 pixels (EIZO ColorEdge CG303W) avec une luminance maximum de 260 cd.m⁻². La taille d'un pixel Tpix est de 3×10^{-4} m de côté. Pour éviter la pixellisation et garantir une perception continue de l'image, la distance entre les yeux de l'observateur et l'écran d a été calculée de façon à ce que la distance entre 2 pixels d'écran soit inférieure ou égale au pouvoir séparateur de l'œil. En prenant le minimum séparable $\alpha = 2.909\times10^{-4}$ rad [ROD03] soit 1 minute d'arc ou $1/60^{\circ}$, la distance d'observation optimale est d'environ 1 mètre :

$$d = \frac{\text{Tpix}}{2.\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = 1.021 \text{ m}$$
 (II.22)

Aussi, un redimensionnement préalable des images doit être appliqué avant l'affichage, de façon à simuler une distance d'observation. Dans le cas d'un affichage à 100 % (soit chaque pixel de l'image correspond à un pixel de l'écran) d'une surface vue à 1 m, la résolution spatiale R_{F-affichage} en (pixel.m⁻¹) de l'image doit être de :

$$R_{\text{F-affichage}} = \frac{1}{\text{d.Tpix}} = 3265 \tag{II.23}$$

Pour une image de résolution spatiale initiale de R_{init} (pixel.m⁻¹), le facteur de redimensionnement f est :

$$f = \frac{R_{init}}{R_{F-affichange}}$$
 (II.24)

L'image initiale à redimensionner doit avoir une résolution suffisamment grande pour que le facteur de redimensionnement f soit supérieur à 1 et éviter ainsi l'interpolation de l'image. Si f est un entier, le redimensionnement s'effectue par des moyennes sur des zones de $f \times f$ pixels. Si f n'est pas un nombre entier, l'image est suréchantillonnée par interpolation bilinéaire par pas de longueur L_{int} tel que :

$$L_{int} = \frac{f}{PartieEntière(f)+1}$$
 (II.25)

Ce pas d'interpolation permet d'échantillonner au moins une fois tous les pixels de l'image originale. Puis, le redimensionnement est calculé par des moyennes de f × f pixels sur l'image précédemment interpolée (voir le schéma de principe Figure II .12).

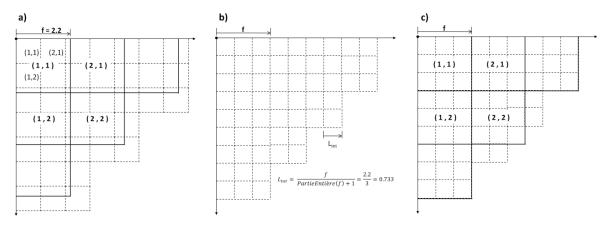


Figure II.11, Méthode de redimensionnement des images dans le cas d'un facteur de redimensionnement f = 2,2. (a) En pointillé : résolution initiale. En gras : résolution à atteindre. (b) Interpolation bilinéaire de l'image initiale avec un pas < à 1 (0,733). (c) Redimensionnement par moyennes sur des zones de $f \times f$ pixels.

Pour simuler une vue de l'image à une distance D, sa résolution spatiale R_{Fsim} doit être de :

$$R_{Fsim} = \frac{1}{D.Tpix}$$
 (II.26)

Ce qui permet de calculer un nouveau facteur de redimensionnement f_{sim}:

$$f_{\text{sim}} = \frac{R_{\text{Fsim}}}{R_{\text{F-affichage}}} \tag{II.27}$$

L'image ainsi redimensionnée est perçue telle qu'elle serait vue à la distance D. Le contraste maximum visible en fonction de la distance permet de quantifier l'hétérogénéité d'une texture. Le contraste maximum C_{max} en fonction de la distance simulée D a été calculé en prenant la distance euclidienne maximum entre les points de l'image convertie dans l'espace CIELAB. Le contraste maximum décroit avec la

distance sauf pour les textures de type auto similaires (la texture à petite échelle et la même que celle à grande échelle). Généralement, la décroissance de C_{max} en fonction de D est inversement proportionnelle à la taille maximale des éléments constituant la texture visible de la pierre.

4.2. Calibration de l'écran

La calibration de l'écran a été effectuée dans les mêmes conditions que pour sa visualisation. Dans un premier temps, une série de 24 couleurs a été affichées à l'écran. Les couleurs ont été choisies proches de celles du nuancier de façon à couvrir le plus uniformément possible le gamut de l'écran. Les composantes lues dans le fichier image par la carte graphique sont notées $\mathbf{RGB} = (R_1, R_2, R_3)$. Les composantes RGB sont normalisées par 255 pour que leurs valeurs soient comprises dans l'intervalle [0 ,1]. Les composantes mesurées par le spectroradiomètre sur l'écran sont notées $\mathbf{LMS_e} = (S_{1e}, S_{2e}, S_{3e})$. L'écran applique une correction gamma ($\gamma = 2,2$) ce qui impose une linéarisation préalable des données de façon à rendre les composantes RGB linéaires avec la luminance :

$$\begin{bmatrix}
R_1^{\frac{1}{\gamma}} \\
R_2^{\frac{1}{\gamma}} \\
R_3^{\frac{1}{\gamma}}
\end{bmatrix} = M2.LMS_e + \varepsilon \tag{II.28}$$

De la même façon que pour la calibration de l'APN, la matrice **M2** a été calculée par minimisation de la norme du vecteur résidu $\|\epsilon\|$ avec le solveur mldivide de MATLAB à partir de 24 couples **RGB-LMSe**.

4.3. Opérateur de rendu et correction d'éclairage.

4.3.1 Operateur de rendu

L'intervalle de luminance d'une scène réelle s'étend sur plusieurs ordres de grandeur (de 0 jusqu'à 10⁶ cd.m⁻²) alors que les écrans standards peuvent afficher un contraste de seulement 2 ordres, typiquement de 0 à 200 cd.m⁻². L'adaptation du SVH aux conditions de luminosité ambiante permet de compenser la faible dynamique des écrans et garantir une sensation visuelle réaliste (voir Chapitre I §

4.1.3). L'image de la scène réelle au format LMS doit être *compressée* par un opérateur de rendu avant de pouvoir être affichée. Dans cette étude, un opérateur de rendu global a été utilisé. Il est basé sur l'utilisation du maximum de la dynamique de l'écran. Pour cela, le blanc de la mire est considéré comme la zone la plus lumineuse que l'écran doit rendre. Les composantes tristimulaires du blanc de la mire (ou blanc scène) sont notées $LMS_{bs} = (S_{1bs}, \, S_{2bs}, \, S_{3bs})$. Le blanc de la scène est directement extrait de l'image LMS sur la mire blanche (Figure II.10). Les composantes LMS les plus grandes que peut afficher l'écran sont notées $LMS_{be} = (S_{1be}, \, S_{2be}, \, S_{3be})$ et sont calculées telles que :

$$LMS_{be} = M2^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$
 (II.29)

La composante la plus grande de **LMS**_{bs} est notées $S_{\text{max-bs}}$. Les composantes à afficher à l'écran sont notées : **LMS**_{af} = $(S_{1af}, S_{2af}, S_{3af})$ est sont calculées telles que :

$$LMS_{af} = \begin{bmatrix} \frac{S_{1be}}{S_{max-bs}} & 0 & 0\\ 0 & \frac{S_{2be}}{S_{max-bs}} & 0\\ 0 & 0 & \frac{S_{3be}}{S_{max-bs}} \end{bmatrix} .LMS$$
 (II.30)

Cet opérateur de rendu global conserve les rapports de stimulation des cônes soit :

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{S_{1e}}{S_{2e}} \ et \ \frac{S_1}{S_3} = \frac{S_{1e}}{S_{3e}}$$
 (II.31)

Avec l'indice e pour les composantes après transformation par l'operateur de rendu. Dans cette étude l'hypothèse est faite que les couleurs ne sont pas définies par la valeur absolue des composantes LMS du stimulus lumineux mais par les rapports entre ces composantes.

4.3.2 Correction d'éclairage

Une correction d'éclairage a été utilisée pour pouvoir comparer des images prises sous des éclairages différents. Pour une longueur d'onde λ quelconque, l'exitance spectrale $E_{\lambda 1}$ [W.m⁻².nm⁻¹] émise par une surface élémentaire de reflectance spectrale R_{λ} éclairée par un flux d'Irradiance spectrale $I_{\lambda 1}$ [W.m⁻².nm⁻¹] est :

$$E_{\lambda 1} = I_{\lambda 1} \times R_{\lambda} \tag{II.33}$$

Une mire blanche de réflectance spectrale $R_{\lambda b}$ éclairée de la même façon aura une exitance spectrale $E_{\lambda b1}$ égale à :

$$E_{\lambda b1} = I_{\lambda 1} \times R_{\lambda b} \tag{II.34}$$

Sous un autre éclairage d'irradiance spectrale $I_{\lambda 2}$, la mire blanche aura une exitance spectrale $E_{\lambda b2}$ égale à :

$$E_{\lambda b2} = I_{\lambda 2} \times R_{\lambda b} \tag{II.35}$$

Avec (2) et (3):

$$E_{\lambda b2} = \frac{I_{\lambda 2}}{I_{\lambda 1}} \times E_{\lambda b1} \tag{II.36}$$

Donc l'exitance spectrale $E_{\lambda 2}$ de la surface sous l'éclairage d'irradiance spectrale $I_{\lambda 2}$ sera de :

$$E_{\lambda 2} = \frac{I_{\lambda 2}}{I_{\lambda 1}} \times E_{\lambda 1} \tag{II.37}$$

Ces relations peuvent être transposées pour les composantes LMS. Toutefois, deux sources d'erreurs sont à prendre en considération :

- La faible résolution spectrale du capteur de l'APN, possédant seulement trois canaux pour une largeur de bande de 400 à 700 nm.
- Le recouvrement de la sensibilité spectrale des trois canaux du capteur implique une dépendance des axes dans l'espace LMS (espace non orthogonale).

Avec $LMS_{br} = (S_{1br}, S_{2br}, S_{3br})$ le vecteur du blanc de référence (ou blanc cible) et $LMS_{afc} = (S_{1afc}, S_{2afc}, S_{3afc})$ le vecteur tel qu'il serait mesuré sous l'illuminant du blanc cible (ou couleur corrigée de l'éclairage) :

$$\mathbf{LMS_{afc}} = \begin{bmatrix} \frac{S_{1br}}{S_{1bs}} & 0 & 0\\ 0 & \frac{S_{2br}}{S_{2bs}} & 0\\ 0 & 0 & \frac{S_{3br}}{S_{3bs}} \end{bmatrix} . \mathbf{LMS}$$
 (II.38)

4.4. Affichage des images calibrées

4.4.1 Affichage sur l'écran calibré

La calibration et la visualisation des images ont eu lieu dans une salle de test adaptée. L'écran a été positionné sur une table dans une pièce de 2×4 m entourée de rideaux noirs (Figure 12a). La luminosité ambiante était ajustée par un plafonnier (4×36 W) suspendu au dessus de l'écran (Figure II.12b). L'observateur était placé à une distance de 1 m de l'écran. Pour afficher un pixel dont les coordonnées sont LMS $_{af}$, ses composantes RGB respectives sont calculées avec :

$$RGB_{l} = M2.LMS_{af}$$
 (II.39)

Avec **RGB**_I = (R_{1I}, R_{2I}, R_{3I}) les composantes RGB linéarisées, puis

$$\mathbf{RGB} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_{11}^{\mathbf{Y}} \\ \mathbf{R}_{21}^{\mathbf{Y}} \\ \mathbf{R}_{31}^{\mathbf{Y}} \end{bmatrix}$$
(II.40)

Ce sont ces composantes RGB qui sont envoyée à la carte graphique.

4.4.2 Affichage sur un écran non calibré

Lorsque les images sont destinées à être affichées sur un écran non calibré, à titre illustratif par exemple, alors l'image doit être convertie au format sRGB. Le sRGB est la norme la plus rependue parmi les fabricants de périphériques d'affichage et a été adopté par le World Wide Web Consortium (W3C). Dans le cas d'une conversion vers l'espace sRGB standard [STO96] la formule est :

$$\begin{bmatrix} R_{l} \\ G_{l} \\ B_{l} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.2410 & -1.5374 & -0.4986 \\ -0.9692 & 1.8760 & 0.0416 \\ 0.0556 & -0.2040 & 1.0570 \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{K} \cdot I \cdot \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$
 (II.41)

Avec K un facteur de normalisation pris égale à Y_{br} (Composante Y du blanc de référence) et I la matrice unité. L'espace sRGB étant un espace non linéaire avec la luminance, la non linéarité est donnée par :

$$As = \begin{cases} 12,92 \ A_{l} & \text{si } A_{l} \le 0.0031308 \\ (1+0.055)A_{l}^{1/2.4} - 0.055 & \text{si } A_{l} > 0.0031308 \end{cases}$$
 (II.42)

Avec Al et As les composantes R_I, G_I, B_I et R, G, B respectivement. La conversion des composantes dans l'espace sRGB a été utilisée pour éditer les images et les figures dans ce manuscrit. Le test visuel ainsi que toutes les routines de conversion ont été codées à l'aide du langage de programmation MATLAB [MAT08].

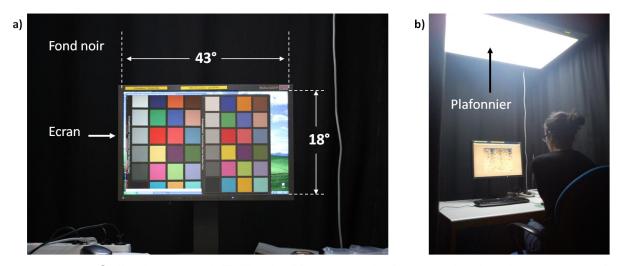


Figure II.12, Salle de test. (a) Taille de l'écran exprimé en angle visuel par rapport à une distance d'observation de 1 m. (b) Disposition du plafonnier, de l'écran et d'un observateur lors d'un test visuel.

CHAPITRE III : Patines de la pierre du Bois des Lens

Résumé

La compatibilité esthétique d'une pierre de remplacement n'est pas durable si son aspect change au cours du temps au point de créer un contraste inesthétique avec le reste du monument. Aux premiers stades de l'altération, le changement d'aspect est causé par la formation d'une patine à la surface de la pierre. Ce chapitre décrit les différentes patines observées à la surface d'un calcaire oolithique en se focalisant sur l'origine des variations chromatiques. Il résulte que dans le cas particulier d'une colonisation par des lichens endolithiques, la pierre subit des modifications de structure et de couleur sur plusieurs millimètres d'épaisseur. L'activité des lichens provoque l'ouverture d'un réseau poreux secondaire occupé par de la matière organique. La surface de la pierre noircit entre 0 et 1 mm de profondeur, puis se colore en brun jusqu'à 3 mm. Ces variations chromatiques pourraient être attribuées à des pigments organiques, tels que la mélanine et la chlorophylle qui sont sécrétées par la colonisation biologique endolithique. Ces variations chromatiques sont caractéristiques de la pierre du Bois des Lens.

Introduction

En 1876, le géologue Emilien DUMAS constate des variations chromatiques particulièrement remarquables de la pierre des Lens : « Quoique d'un très-beau blanc au sortir de la carrière, elle se colore à la longue d'une teinte brune et jaunâtre d'un ton très chaud qui donne aux constructions romaines et surtout à la Maison-Carrée ce beau faciès antique » Puis : « Malgré leur couleur brunâtre, qui pourrait faire soupçonner une autre origine, les statues des douze apôtres qui décorent le magnifique portail de l'église de Saint-Gilles ont été exécutées avec ce calcaire [des Lens] » [DUM1876]. Outre ces changements d'aspect, la patine qui se développe à la surface de la pierre des Lens a aussi été reconnue comme ayant un effet protecteur pour la pierre saine sous jacente : « Cette pierre, encrassée, noircie par les dépôts de sels et les suies de l'activité urbaine, se révèle après le nettoyage incroyablement ferme, franche et nette. Grâce à elle, la sculpture des artistes antiques qui ont orné le temple est toujours expressive et vivante. » [MCJE11]. Cependant cette patine franche et cohésive ne se développe pas systématiquement. Dans certains cas, la pierre se dégrade en profondeur et présente une surface fragile, pulvérulente et contenant en grande quantité des composés allochtones tel que le gypse.

Ce chapitre se focalise principalement sur l'analyse des patines en terme de composition, structure, environnement de développement et variations chromatiques. Les objectifs principaux sont :

- Caractériser la pierre non altérée.
- Identifier et classer les différentes figures d'altération observées.
- Mesurer les variations de couleur et discuter de l'origine des composés chromophores

Pour cela des échantillons patinés de pierre de Lens ont été collectés en carrière et sur monuments.

1. La pierre des Lens non altérée

1.1. Description pétrographique : une diversité de faciès

La pierre des Lens est une roche calcaire quasi pure constituée principalement d'oolithes et de fragments biodétritiques enveloppés dans une matrice sparitique. Bien que tous les échantillons étudiés présentent un aspect macroscopique semblable, des différences notables sont visibles sur lame mince (Figure III.1). Les différences lithologiques concernent principalement la proportion entre les grains oolithiques et biodétritiques ainsi que la proportion de la phase de liaison (Tableau III.1).

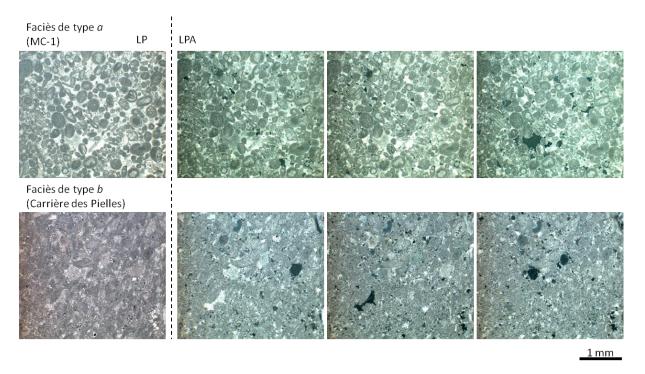


Figure III.1, Exemples de lames minces du faciès de type a (MC-3) et du faciès de type b (PI-R1). A gauche l'image en Lumière Polarisée (LP) et à droite l'image en Lumière Polarisée Analysée(LPA) selon les anges 0, 45 et 90°.

Les échantillons du faciès type *a*, sont constitués d'oolithes au contour net et faiblement déformées. Leur diamètre est compris entre 0,2 à 0,6 mm. Leur forme est d'autant plus sphérique que le cortex est épais. Le nucleus est constitué principalement de tests de foraminifères emplis d'une boue micritique, de pellets et d'autres débris difficilement identifiables. Le cortex est structuré en couches concentriques micritiques jusqu'à 30 µm d'épaisseur. Le cortex est souvent microporeux et se détache parfois du nucleus. Le moulage de la porosité montre le

contraste entre la microporosité du cortex et les vides laissés par la matrice sparitique autour des oolithes (Figure III.8 b et d).

Les échantillons du faciès type *b*, se composent d'oolithes déformées et dont le contour apparait flou. Les oolithes semblent avoir été plus fortement compactées, comme le suggèrent les grains jointifs de forme polygonale. La faible différence de taille de grain entre le nucleus et le cortex rend la structure interne des oolithes moins nette. La fraction biodétritique est plus importante et dépasse parfois localement la fraction oolithique. Les oolithes sont essentiellement sparitiques, de dimension supérieure au millimètre et sans cortex micritique. Les plus gros éléments sont des fragments de coquilles (jusqu'à plusieurs centimètres) qui apparaissent comme des lamelles cristallines. Sur la pierre en œuvre, les plus gros fragments se démarquent visuellement du reste de la pierre par érosion différentielle. Parfois les lamelles cristallines apparaissent blanches contrairement au reste de la pierre noircie par les particules piégées dans la porosité. La proportion de la phase de liaison sparitique est plus faible.

Selon les classifications de Dunham [DUN62] et de Folk [FOL59] les échantillons collectés sont des *Grainstone oobiosparite* pour le faciès de type *a* et des *Grainstone biooosparite* pour le faciès de type *b*.

Tableau III.1, Description des éléments figurés principaux et de la proportion de phase de liaison pour chaque lieu d'échantillonnage.

Ref. Ouvrage	Nom - description	Eléments figurés principaux	Proportion de matrice	Type de Facies
MC	Elévations de la Maison Carrée	Oolithes nettes,	+++	а
TD	Décorations du Temple de Diane	Oolithes nettes	+++	а
RQ	Carrière antique dite "du Roquet"	Oolithes compactées	+	b
PI	Carrière antique dite "des Pielles"	Bioclastes, oolithes déformés	+	b
RO	Carrière commerciale Rocamat	Oolithes polygonales, bioclastes	+++	а
SG	Sculptures de l'abbaye de St Gilles	Oolithes nettes	+++	а
EB	Elévations de l'église St Baudile	Bioclastes, oolithes polygonales	+	b
EP	Entrée de l'église de Pompignan	Oolithes nettes, frag. coquilles	++	а
MF	Monument aux morts à Fons.	Oolithes, frag. coquilles	+++	а
EP	Elévations de l'église st Perpétue	bioclastes, oolithes déformés	+	b
SP	Elévations de l'église St Paul	Bioclastes, oolithes déformés	+	b
TA	Tombeaux du cimetière d'Alès	Bioclastes, oolithes déformés	+	b
CR	Colonnes du marbrier Rouillon	Oolithes, bioclaste, frag. coquilles	++	а
VL	Vasques du marbrier Lauze	Bioclastes, oolithes polygonales	++	b
EL	Encadrement de porte à Ledignan	Oolithes nettes	+++	а
MM	Monument aux morts à Crespian	Oolithes nettes	+++	а
EC	Entrée de l'église de Combas	Bioclastes, sparite >1mm	++	b

+++ >30%, + < 10% (par la méthode du comptage de points)

1.2. Composition élémentaire et minéralogique : Une homogénéité de composition

Les compositions élémentaire et minéralogique ont été déterminées par EDX et DRX (tableau III.2). La pierre des Lens est composée principalement de calcite. Aucun autre polymorphe du carbonate de calcium n'a été détecté par DRX. L'analyse élémentaire montre que le calcium, le carbone et l'oxygène sont proches des proportions stœchiométriques de la calcite soit 1/5, 1/5 et 3/5 respectivement. La présence de quartz a été détectée dans trois échantillons sur quatre. Cependant, il ne représente qu'une phase très minoritaire, étant donné que le Silicium représente moins de 1 % atomique, soit environs 0,6 % massique. Une fraction du silicium appartient probablement à des silicates d'alumine (argiles), notamment dans les échantillons RQ-2 et MC-3 qui contiennent également des traces d'aluminium.

Tableau III.2, Composition élémentaire quantifiée par EDX et minéraux détectés par DRX de 4 échantillons sains de différentes provenances.

	EDX	(% atc	mique)		DRX	
Ref. Ech.	Ca	C	0	Si	Autres (AI, CI)	(Minéraux détectés)	Type de faciès
RO-AC	19,9	19,8	59,6	0,6	nd	Calcite, Quartz	а
PI-R1	20	19,9	59,8	0,3	nd	Calcite	b
RQ-2	20	19,4	59,1	1,3	0,3	Calcite, Quartz	b
MC-3	20	19,5	59,2	0,9	0,4	Calcite, Quartz	а
Moyenne	20,0	19,7	59,4	0,8	0,2		
écart type	0,1	0,2	0,3	0,4	0,2		

nd: non détecté

Le faible écart type de pourcentage calculé pour chaque élément montre une faible variabilité de composition entre ces quatre échantillons, tous issus de localisations différentes. Finalement, les différences de faciès ne correspondent pas à des variations de composition significatives.

1.3. Propriété de transfert d'eau : Une faible variabilité

La circulation de l'eau dans la porosité de la pierre est le principal mécanisme de transfert de matière durant le processus d'altération. La quantification de la variabilité des propriétés de transfert d'eau est un pré-requis nécessaire à toute étude comparative des figures d'altération.

La porosité totale peut varier de 3,5 points de pourcentage autour d'une valeur moyenne d'environ 16 % caractéristique des pierres fermes. Au delà de 20 %, la pierre est considérée comme demi-ferme et en deçà de 14 %, comme une pierre dure selon la norme NF B 10-301 [LER11]. Les valeurs appartiennent au même intervalle que celui donné par ROCAMAT pour la carrière de Moulezan dont la grande profondeur d'extraction pourrait couvrir toute la variabilité du banc oolithique.

La porosité accessible à l'eau est fortement corrélée à celle de la porosité totale (Tableau III.3) et elle est inferieure de 2.6 points de pourcentage en moyenne. Cette différence peut être attribuée à l'existence d'une porosité fermée. Paradoxalement, la capillarité est d'avantage corrélée (quoique faiblement) à la porosité totale qu'a la porosité accessible à l'eau (Tableau III.4). Il est probable que le protocole expérimental surestime le volume des vides non accessible par l'eau par piégeage de bulles d'air lors de l'immersion de l'échantillon [BOU79].

Le coefficient de capillarité moyen appartient à l'intervalle donné par ROCAMAT. Toutefois les valeurs sont sensiblement supérieures, notamment pour les échantillons du faciès de type b.

Tableau III.3, Porosité totale, porosité accessible à l'eau et coefficients de capillarité des échantillons non patinés.

Echantillons Massifs (non patiné)	Type de faciès	Porosité totale nt (%)	Porosité accessible à l'eau ne (%)	Coefficient de capillarité C (g.m ⁻² .s ⁻
RO-AC	а	13,4	11,2	73,0
RO-2	а	16,9	14,2	72,9
RO-15	а	15,3	12,4	70,6
RO-20	а	nd	nd	78,9
RO-IT50	а	nd	nd	75,4
RO-IT50 (bis)	а	nd	nd	72,9
RO-BR	а	nd	nd	77,0
RO-AN	а	nd	nd	76,3
PI-R1	b	15,3	12,8	78,0
PI-R2	b	15,8	13,2	83,2
PI-XV	b	16,2	13,3	85,7
RQ-2	b	16,7	14,2	74,1
RQ-1	b	15,2	12,4	70,2
RQ-LI	b	16,6	14,1	75,9
MC-3	а	15,2	12,8	69,7
MC-1	а	15,7	13,2	70,5
MC-2	а	15,8	13,2	71,3
Moyenne faciès a		15,4	12,8	71,3
Ecart-type faciès a		1,1	1,0	1,4
Moyenne faciès b		16,0	13,2	78,2
Ecart-type faciès b		0,6	0,7	6,4
Moyenne totale		15,7	13,1	75,0
Ecart-type total		0,9	0,9	4,5
Valeurs ROCAMAT [ROC11], [ANNEXE 4]		13 à 17 (NF EN 1936)	nd	51.7 à 77.5 (NF B 10-502)

nd : non défini

Les différences observées entre les deux types de faciès ont été évaluées à l'aide du test de comparaison des moyennes (test de Student). Les *p-values* correspondantes à la porosité totale, à la porosité accessible à l'eau et au coefficient de capillarité sont respectivement de 0.30, 0.34 et de 0.06. En ce qui concerne les porosités, les valeurs *p-values* sont toutes supérieures à la valeur critique qui est généralement fixée à 0.05, ce qui implique que l'écart entre les moyennes n'est pas significatif si l'on exige un risque inferieur à 5 %. En ce qui concerne la différence de coefficient de capillarité entre les deux types de faciès, elle est très probablement

significative. Cependant, cette différence est faible : la capillarité du faciès *a* n'est que de 8 % inferieur à celle du faciès *b*.

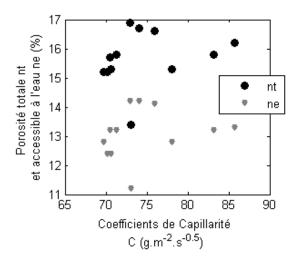


Tableau III.4, Coefficients de corrélation linéaires

	nt	ne	С
nt	1,00		
ne	0,98	1,00	
С	0,25	0,21	1,00

Figure III.2, Liens entre la porosité totale (nt : points noirs) et la porosité accessible à l'eau (ne : triangles gris) avec le coefficient de capillarité.

Finalement, l'ensemble des échantillons est relativement homogène en termes de porosité. Cependant, le faciès de type b est caractérisé par un coefficient de capillarité légèrement supérieur à celui du type a.

2. Les différents types de patine

L'observation et l'analyse des patines ont conduit à classer les figures d'altérations en trois catégorie : La première catégorie regroupe les patines dégradées et pulvérulentes des monuments en zones urbaine, la deuxième regroupe les patines de carrières et la troisième regroupe les patines cohésives des monuments bien préservés.

2.1. Couleurs des patines

La couleur des échantillons patinés a été mesurée par le spéctrocolorimètre (Tableau III.5).

Tableau III.5, Mesures de la couleur des surfaces patinées de pierre des Lens par spéctrocolorimètre.

N° réf.	Réf. Ech.	Х	Υ	Z	Х	У	L	a*	b*
0	Blanc Réf.	95,09	100,05	109,05	0,31	0,33	100,02	0,01	-0,06
1	P-R1	15,53	16,07	13,41	0,35	0,36	47,07	1,49	9,24
2	P-R2	8,55	8,90	8,09	0,33	0,35	35,79	0,83	5,22
3	P-TR	12,01	12,55	11,79	0,33	0,35	42,08	0,58	4,81
4	P-XIII	32,46	33,08	21,42	0,37	0,38	64,23	3,74	21,99
5	P-R1	29,76	30,88	22,87	0,36	0,37	62,41	1,59	16,30
6	P-XV-H	20,16	21,06	19,49	0,33	0,35	53,01	0,72	6,27
7	P-XV-I	25,93	27,15	25,88	0,33	0,34	59,11	0,56	5,62
8	P-XV -V	22,50	23,50	21,48	0,33	0,35	55,59	0,78	7,00
9	P-XV-F	14,24	14,80	12,78	0,34	0,35	45,36	1,08	7,87
10	P-XV-C	15,29	16,12	11,97	0,35	0,37	47,13	-0,16	13,04
11	R-AC	74,74	78,19	76,73	0,33	0,34	90,87	0,90	6,28
12	R-2	68,97	71,95	68,14	0,33	0,34	73,91	1,71	13,41
13	R-3	70,84	74,17	70,62	0,33	0,34	89,00	0,77	7,92
14	R-20	57,07	59,38	50,15	0,34	0,36	81,50	1,60	13,65
15	R-IT50	19,85	20,86	20,53	0,32	0,34	52,79	0,15	3,92
16	R-BR	51,05	52,79	43,78	0,35	0,36	77,75	2,36	14,02
17	R-AN	44,83	46,55	38,64	0,34	0,36	73,91	1,71	13,41
18	SP-NE	25,82	26,28	16,96	0,37	0,38	58,30	3,57	20,49
19	SP-SE	29,08	30,14	22,39	0,36	0,37	61,78	1,69	16,06
20	SP-SW	38,18	39,47	26,96	0,36	0,38	69,09	2,16	21,12
21	SP-NW	27,18	28,25	21,03	0,36	0,37	60,12	1,36	15,63
22	MC-CN	5,40	5,55	5,33	0,33	0,34	28,25	1,45	3,12
23	MC-1	57,56	59,49	46,61	0,35	0,36	81,56	2,53	17,47
24	MC-2	55,94	57,73	48,43	0,35	0,36	80,59	2,71	13,87
25	Q-LI	6,04	6,27	6,49	0,32	0,33	30,08	0,92	1,32
26	Q-CU	14,73	14,86	12,99	0,35	0,35	45,45	3,76	7,48
27	Q-ST	27,14	28,47	25,70	0,33	0,35	60,31	0,34	7,96

La plupart des points tracés dans le diagramme de chromaticité sont alignés. Cet alignement indique que la coloration de la patine tend vers un pôle jaune. Ce pôle a été caractérisé par sa longueur d'onde dominante égale à 575 nm (Figure III.3 c).

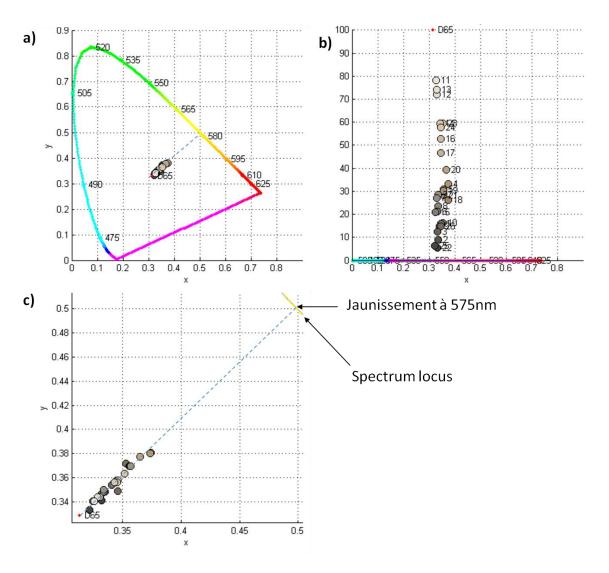


Figure III.3, Représentation des couleurs des échantillons patinés de pierre des Lens dans l'espace xyY. (a) Diagramme de chromaticité xy. (b) Diagramme xY. Ici, le Spectrum locus est y sur la tranche sur le plan y = 0. (c) Agrandissement du diagramme de chromaticité et mise en évidence de la longueur d'onde dominante du jaunissement de 575 nm.

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) sur les composantes Lab montre que la principale variation de couleur de la pierre des Lens est un noircissement (Tableau III.6). La deuxième variation principale est un jaunissement le long de l'axe b. Les patines jaunies proviennent des églises du centre ville de Nîmes et de certains échantillons colonisés par des lichens orange (Figure III.4).

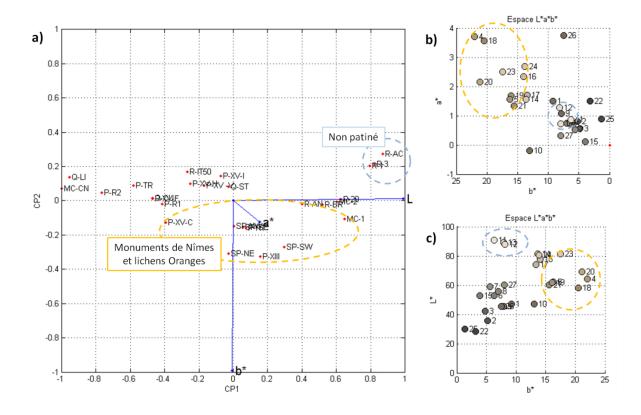


Figure III.4, Variations de couleurs de pierre de Lens. (a) Couleur selon les deux axes principaux de l'ACP. (b) Diagramme ab. (c) Diagramme Lb. Blanc D65.

Tableau III.6, Variance expliquée par l'ACP sur l'ensemble des couleurs mesurées sur les échantillons patinés.

Composantes principales	% de variance expliquée	Description de l'axe
CP1	92.03	Noir-Blanc
CP2	7.78	Bleu-Jaune
CP3	0.18	Vert-Rouge

La patine de la pierre des Lens noircit ou jaunit.

2.2. Les patines d'ouvrages dégradés : le rôle du gypse

Toutes les surfaces contenant une teneur massique de gypse de plus de 6 % apparaissent jaunâtres. La désagrégation survient à partir de 13%. Au delà de 23%, des boursouflures peuvent apparaitre aboutissant à la desquamation de la surface en plaques jusqu'à plus de 15 mm d'épaisseur comme sur l'église St Paul.

Les teneurs en gypse les plus élevées ont été mesurées sur les églises du centre ville de Nîmes. Ces teneurs peuvent être surestimées par la méthode d'échantillonnage appliquée. Les échantillons ont été prélevés préférentiellement aux endroits dégradés, là où la patine est facile à extraire.

En dehors de Nîmes, l'encadrement de porte à Lédignan et l'église de Combas semblent un peu moins affectés par le gypse. Le gypse est absent sur les échantillons prélevés sur les ouvrages en milieu rural ou sur les carrières. Il est probable que la source de sulfate soit d'origine urbaine. Le sulfate de calcium se forme à partir de l'acide sulfurique créé par la dissolution du SO₂ atmosphérique dans l'eau :

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$
 (milieu réducteur) (III.1)

Puis par la dissolution de la calcite et enfin par la précipitation de gypse :

$$CaCO3 + H2SO4 + H2O \rightarrow CaSO4.2H2O$$
+ CO₂ (III.2)

Bien que l'Eglise St-Paul soit particulièrement affectée par le gypse, les surfaces horizontales ou faiblement inclinées telles que sur les moulures ou corniches ne présentent pas de désagrégations sévères. Le plus souvent ces surfaces sont recouvertes d'un dépôt noir riche en matière organique ou parfois complètement recouvert de lichens. La prolifération de la colonisation biologique pourrait être due à une accumulation plus importante d'aérosols et donc de matière nutritive pour les organismes épilithiques. La présence d'une colonisation biologique peut protéger la pierre par simple « effet parapluie » de part la réduction de la quantité d'eau en contact avec la façade ou par réduction de l'amplitude des variations de température due à l'exposition au rayonnement solaire [CAR05, NCL10].

Tableau III.7, Description des patines observées sur les ouvrages considérés dégradés c.a.d. dont la patine majoritaire est plus fragile que la pierre saine et qui présente des pertes de matière.

réf.	Description de l'échantillon	Dépôt de surface	Type de Patine	Epaisseur affectée	Teneur en gypse (%m.)			
EB (église St Baudile)								
EB-1	Entrée	non	desa. Jaun.	+	13			
EB-2	Entrer gauche	poussières	bour.	++	26			
EB-3	base colonne 1	poussières	desa. Jaun.	+	31			
EB-4	base colonne 2	mat. org. noire	cohésive	nd	nd			
EB-5	façade Ouest	poussières	bour.	++	23			
EP (église	e St Perpétue)				_			
EP-E	1er moellon, élévation	poussières	desa. Jaun.	++	27			
EP-E2	1er moellon, élévation	poussières	bour.	++	nd			
EP-EPD	élévation porte droite	poussières	bour.	+	31			
EP-G	élévation porte gauche	poussières	Jaun.	+	nd			
EP-G2	élévation porte gauche	poussières	sain	+	3			
SP (Eglise	e St-Paul)							
SP-NE	moellons entrée	non	jaun.	+	27			
SP-SE	boursouflure	poussières	bour.	+++	32			
SP-SW	plaque inclinée	mat. org. noire	desa. Jaun.	+	nd			
SP-SW	plaque horizontale	mat. org. noire	cohésive	nd	nd			
SP-NW	desquamation 1	poussières	bour.	++	25			
SP-NW	desquamation 2	poussières	bour.	+++	31			
EL (porte	à Lédignan)							
EL-PD	bas de porte droite	non	desa.jaun.		21			
EL-PG	haut de porte gauche	poussières	sain	+	6			
EL-PG2	Bas de porte Gauche	non	jaun.	+	12			
EC (église	EC (église de Combas)							
EC-PG	Bas de porte gauche	non	jaun.	+	11			
EC-PD	Bas de porte droite	non	jaun.	+	24			
EC-PG2	haut de porte gauche	non	jaun.	+	10			
EC-LI	Plan incliné avec lichens	lichens	sain	nd Salan la défi	4			

Patine : desa. (Désagrégation). jaun. (Jaunissement). bour. (Boursouflure). Selon la définition du glossaire de l'ICOMOS [ICO08]. nd : non défini. Epaisseur : + (<4 mm), ++ (4-10mm), +++ (>15mm).

2.3. Les patines de carrière : une colonisation biologique omniprésente

Les échantillons prélevés en carrière sont couverts d'un dépôt de nature organique pour toute exposition supérieure à la dizaine d'années. L'épaisseur des patines affectées d'une coloration brune ou d'un envahissement par des hyphes de lichens peut atteindre plus de 4 mm, notamment pour les échantillons de la carrière ROCAMAT. Pour les deux autres carrières, bien que la colonisation biologique soit omniprésente, l'épaisseur de la patine colonisée par les hyphes est moins importante.

Tableau III.8, Description des figures d'altération observées sur les échantillons prélevés en carrière.

réf.	Description de l'échantillon	Dépôt de surface	Patine (par couches successives)	Épaisseur de La patine
RQ (Carrièr	re le Roque)			_
RQ-LI	colonisé par c.a. et v.n.	Lichens (wed.)	Hyphes et z. brune	++
RQ-CU	Fond de carrière	Mat.org. rouge	Roche saine	+
RQ-ST	abrité de la pluie	calcin	Roche saine	nd
RQ-FC	Zone vadoze	Lichens	Hyphes et z. brune	++
RQ-1	Bloc 1 2009	Lichens	Hyphes et z. brune	++
RQ-2	Ecaille 2011	Lichens (wed.)	Hyphes et z. brune	++
	antique dite des			
"Pielles")				
PI-R1	Romain Is.	Lichens	Hyphes et z. brune	+
PI-R2	Romain II s.	Lichens	Hyphes et z. brune	+
PI-TR	Tardo Romain	Lichens	Hyphes et z. brune	+
PI-XIII	XII-XIII	Mat.org. noire	Hyphes	+
PI-FU	Fût de colonne	Mat.org. noire	Hyphes	+
PI-FU2	Fût de colonne2	Mat.org. noire	Hyphes	+
PI-XV-I	XIV-XV, Incliné	Lichens	Hyphes et z. brune	++
PI-XV -V	XIV-XV, Verticale	Lichens (wed.)	Hyphes et z. brune	+
PI-XV-F	XIV-XV , Zone vadoze	Lichens	Hyphes et z. brune	+
P-XV-C	XIV-XV, Fond de carrière	Mat.org. rouge		+
RO (Carrière	e ROCAMAT)			_
RO-AC	Front actuel	non	Roche saine	0
RO-2 (RA)	Front 2 an	poussières	Roche saine	0
RO-15 (RB)	Front 15 ans	Mat.org. noire	Hyphes	++
RO-20 (RC)	Front 20 ans	Mat.org. noire	Hyphes et z. brune	+++
RO-IT50 (RD)	Front 50 ans	Lichens (wed.)	Hyphes et z. brune	+++
RO-BR	Front Broché	Mat.org. noire	Hyphes et z. brune	+++
RO-AN (ROA)	Front antique	Lichens	Hyphes et z. brune	+++

Wed. (Cristaux de weddellite détectés en DRX). Epaisseur : + (<1 mm), ++ (2-3mm), +++ (>3mm). nd : non déterminé.

Les surfaces colonisées par des lichens sont recouvertes d'un dépôt composé de plusieurs couches. La première est souvent formée d'aérosols sous forme de petits grains de poussière faiblement adhérents. Dans les carrières, plus de 30% de la surface des fronts de taille de plus de 15 ans sont recouverts de thalles de lichens (tableau III.8 et figure III.5). Les thalles sont opaques, de couleur foncé, gris ou orange et d'une épaisseur d'environ de 0,5 mm. Le reste des surfaces sont recouvertes d'un biofilm foncé quelques micromètres ou de restes secs d'anciens lichens. Les thalles recouvrent parfois un lithocortex composé d'une couche micritique d'environ 100 µm d'épaisseur (Figure III.5 a et c). Le lithocortex recouvre une zone vacuolaire occupée par de la matière organique verte. Cette dernière

correspond à la partie photosynthétique du lichen (le photobionte) composé d'algues vertes vivant en symbiose avec la partie fongique (le micobionte). Au même niveau que les algues vertes, des fructifications sont visibles en forme de vacuoles de 200 µm de diamètre, contenant les spores du lichen (Figure III.5c). Au dessous des fructifications, la microporosité des cortex oolitiques n'est plus visible par MEB (Figure III.5a). Dans cette couche la porosité semble totalement remplie par un dense réseau d'hyphes. La présence d'oxalates de calcium weddellite Ca(C₂O₄)·2(H₂O) a été détectée par DRX à la surface de plusieurs échantillons recouverts d'un thalle. Cependant, ce composé ne migre pas jusqu'à la pierre car il n'est plus détecté sur des échantillons limés sur 0.5 mm de profondeur. Les oxalates pourraient être présents dans le lithocortex dont la teneur en calcium est plus faible que le reste de la pierre (Figure III.5 d). Le lithocortex étant la couche supérieure des lichens du genre verrucaria il est probable que les thalles observés au-dessus soient d'une autre espèce de lichens. Une patine similaire a été observée sur un théâtre romain en Espagne [ARI95].

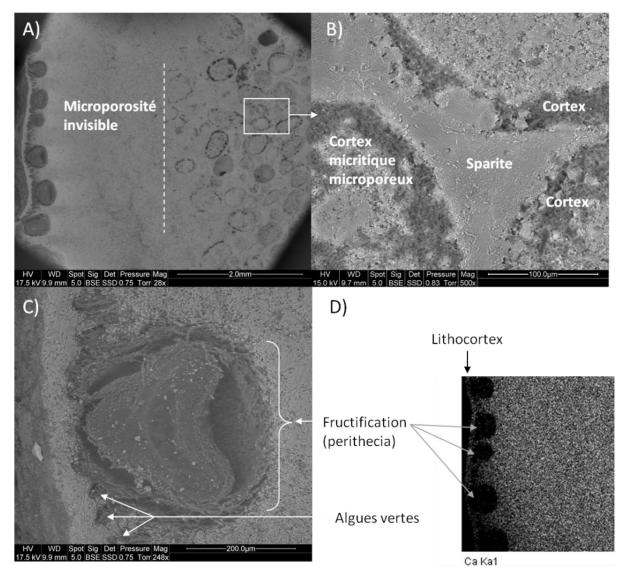


Figure III.5, (A) image MEB (Phase) de l'échantillon RQ-LI le long des trois premiers millimètres. (B) Détails de la microporosité du cortex des oolithes. (C) Détails des fructifications de lichens. (D) Cartographie EDX du calcium.

Le moulage sous vide de la porosité révèle l'étendue et la densité d'un réseau de filaments tubulaires enchevêtrés (Figure III.6). La structure oolithique n'est visible qu'à partir de 1 mm de profondeur ; au dessus, la structure de la pierre n'est plus reconnaissable.

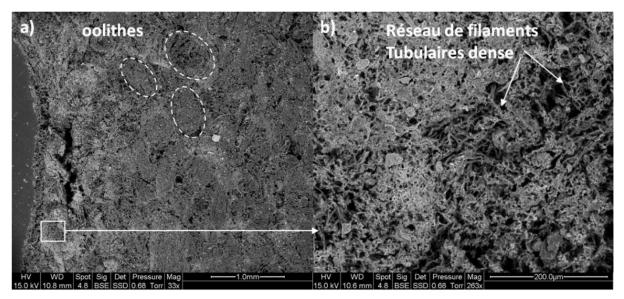


Figure III.6, Moulage du réseau poreux de la patine RO-IT50. (a) Image BSE des 3 premiers mm. Les fantômes d'oolithes sont encore visibles (b) Détails de l'enchevêtrement de filaments autour de 500µm de profondeur.

L'altitude moyenne du moulage de la porosité révèle trois zones distinctes (Figure III.6). La première est une zone profonde d'environ 50 µm due à une rétractation du moulage pendant son séchage. Cette rétractation a été évitée dans le moulage de l'échantillon MC-1 par une dissolution moins profonde. La deuxième est une zone à forte rugosité par rapport à la zone considérée comme saine. Cette zone est associée à la présence d'un enchevêtrement filamenteux. La troisième zone est caractérisée par une valeur de rugosité stable à partir de 2mm de profondeur.

Bien que l'analyse de la topographie permette de détecter des différences morphologiques du réseau poreux à l'échelle de millimètre il faut rester prudent sur son interprétation. La résolution spatiale horizontale est d'environ 20 µm, ce qui est grand devant la taille des éléments que l'on cherche à détecter comme les capillaires formés par les hyphes.

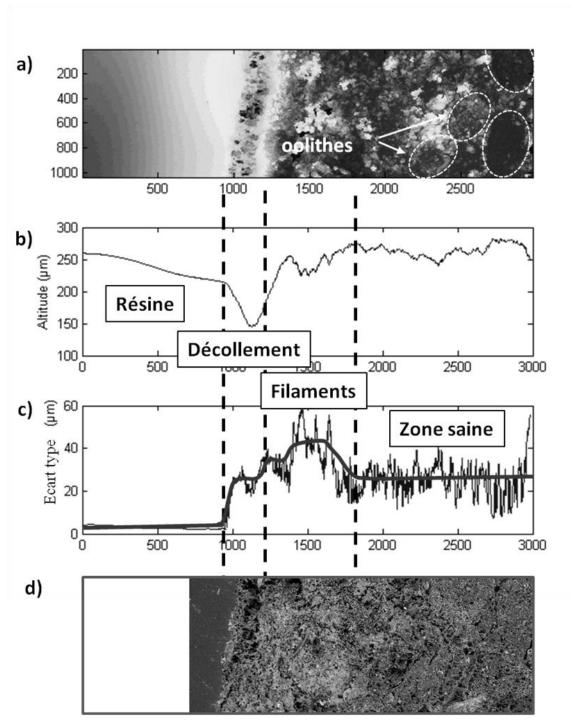


Figure III.7, Variations morphologiques du réseau poreux le long la patine de l'échantillon RO-IT50. (a) Topographie du moulage de la porosité par rugosimétrie confocale sur une surface de 1×3 mm. (b) Altitudes moyennes en fonction de la profondeur. (c) Rugosité en terme d'écart type des altitudes. La ligne épaisse représente la moyenne locale autour des 150 μm. (d) Image MEB-BSE du moulage de la porosité.

Un voile blanc apparait parfois sur les blocs récemment extraits du front de taille. Ce *calcin de carrière* est souvent attribué à la précipitation de la calcite dissoute dans *l'eau de carrière*. Toutefois la couche de calcin ainsi produite ne doit pas être surestimée. Prenons le cas d'un bloc de calcaire de 1 m de côté, ayant une porosité accessible à l'eau n_e = 0.15 (pierre des Lens). Le bloc contient 150 litres d'eau. Une eau pure saturée vis à vis de la calcite contient au maximum 1.169×10⁻⁴ mol.L⁻¹ de calcite dissoute sous forme d'ions Ca²⁺, HCO3⁻, CO3²⁻ (simulation PHREEQC, voir annexe). L'eau de saturation contient donc 1.75×10⁻² mol de calcite soit 1.75 g ou 0.649 cm³. Rapporté à la surface du bloc cubique (6 m²), la couche de calcite aurait une épaisseur uniforme de 1.08×10⁻⁷m soit environ 0.1 micron. Cette épaisseur est largement surestimée car la surface d'un matériau poreux dépend de l'échelle considérée.

2.4. Les patines d'ouvrages bien préservés : le rôle des d'hyphes de lichens

Les ouvrages dont la pierre a conservé le détail des éléments sculptés et qui ne présentent pas de perte de matière, sont considérés comme bien préservés. Seuls les monuments aux morts de Crespian et de Fons sont recouverts sur les faces Nord d'un dépôt calcaire. La couche de calcaire est de type lithocortex et apparait parsemée de petits trous probablement dus aux ostioles ou aux périthèces d'un lichen endolithique (noté biopitting dans le tableau III.9). La patine des échantillons de la Maison Carrée est structurée jusqu'à quatre couches différentiables à l'œil nu : le dépôt gypseux noir, une zone saine, une zone brune où la texture oolithique disparait puis de nouveau la zone saine. La même structure de patine a été observée sur une écaille au temple de Diane. Bien que les statues du l'abbaye de St-Gilles soient plus faiblement exposées au trafic routier que les monuments de Nîmes, elles sont recouvertes d'une croute gypseuse grise jusqu'à 1 mm d'épaisseur. Toutefois, la pierre sous jacente ne présente pas de boursouflures ni de désagrégations aussi sévères que sur les églises. Dans le cas des blocs exposés de moins de dix ans (CR et VL) la pierre ne présente pas de pathologies particulières si ce n'est un noircissement faisant ressortir les lamelles cristallines. Un début de

désagrégation a été observé sur une stèle exposée depuis 80 ans au cimetière d'Alès.

Tableau III.9, Description des patines prélevées sur des ouvrages considérés comme non dégradés.

réf.	Description de l'échantillon	Dépôt de surface	Patine (par couches successives)	Épaisseur de La patine	Teneur en gypse (%m.)				
MC (Mai	MC (Maison Carrée)								
MC-1	façade Ouest chute	Salissures ind.	Hyphes et z. brune	+++	2				
MC-2	colonne pronaos	Dépôt noir	Hyphes et z. brune	++	2				
MC-3	Bloc interne chute	non	sain	0	nd				
MC-4	Avec dépôt noir	dépôt noir	Hyphes et z. brune	++	4				
MC-5	façade Est chute	Salissures ind.	Hyphes et z. brune	+++	nd				
	ple de Diane)								
TD-1	stèle1	mousse	Hyphes et z. brune	nd	4				
TD-2	moulure1	non	Hyphes et z. brune	nd	nd				
	aye de Saint Gilles								
SG-1	colonne entrée	Dépôt gypseuse	cohésive	nd	20				
SG-2	Soubassement Gauche	Dépôt gypseuse	cohésive	nd	nd				
	nument aux morts à								
Fons)									
MF-1	face foncée avec lichens	lichens	Cohésive, biopit.	++	0				
MF-2	Face claire	non	sain	++	nd				
TA (Cim	etière d'Alès)								
TA-1	surface à l'abri	non	Sain jaunie	+	0				
TA-2	surface exposée	désagrégation	sain	+	nd				
TA-3	derrière le plaquage	non	Sain jaunie	nd	nd				
	onnes Rouillon)								
CR-1	ech 1	Biofilm noire	sain	nd	nd				
CR-2	ech 2	Biofilm noire	sain	nd	0				
CR-2	ech 3 avec lichens	lichens	sain	nd	nd				
	ques Lauze)								
VL-F	fontaine	non	Sain noircie Cohésive		0				
VL-1	Vasque 1	non	Sain noircie Cohésive		nd				
VL-2	Vasque 2	non	Sain noircie Cohésive		nd				
VL-3	Vasque 3	non	Sain noircie Cohésive	nd	nd				
	aux morts à Crespian)								
MM-S1	Face Sud 1	Biofilm noir	Cohésive biopit.	nd	0				
MM-S2	Face Sud 1	Biofilm noir	Cohésive biopit.	nd	nd				
MM-N1	face Nord 1	lichens	Cohésive biopit.	nd	nd				
MM-N2	Face Nord 2	lichens	Cohésive biopit.	nd	nd				

Epaisseur : + (<1 mm), ++ (2-3mm), +++ (>3mm). nd : non déterminé. Ind : indéterminé. Biopit. : biopitting.

Le moulage de la porosité de l'échantillon MC-1 permet de visualiser la morphologie du réseau poreux de la zone patinée. Une morphologie nettement différente de la zone saine est visible sur une frange de 1 mm d'épaisseur (Figure

III.8 a). Dans cette frange la microporosité du cortex des oolithes laisse place à un dense réseau de filaments. Le diamètre moyen des filaments atteint 10 µm, une taille légèrement supérieure à la taille caractéristique des hyphes compris entre 2 et 8 µm [GUE07]. La disparition du réseau poreux original implique nécessairement une remobilisation de la calcite autour des hyphes. La présence d'hyphes ne semble pas avoir entravé la pénétration de la résine. La matière organique est probablement rétractée par déshydratation lors du séchage de l'échantillon avant l'injection de résine.

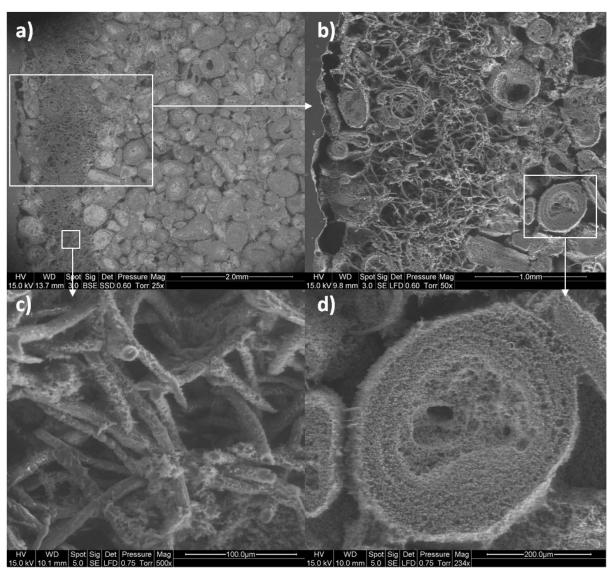


Figure III.8, Moulage du réseau poreux de la patine MC-1. (a) Image BSE des 2 premiers mm. (b) Détails de l'enchevêtrement de filaments autour de 500 µm de profondeur. (c) Détails de la géométrie tubulaire des filaments. (d) Porosité fine entre les grains de micrite du cortex de l'oolithe.

L'ATG des quatre premiers millimètres de l'échantillon MC-1 confirme la présence d'un composé exogène à la pierre induisant une perte de masse de plus de 5 % autour de 380 °C (Figure III.9 a). Le gaz émis à cette température présente une signature spectrale correspondante au CO₂ (Figure III.9 c). Cette perte de masse est donc attribuée à la combustion de matières organiques contenues dans la porosité. La deuxième perte de masse autour de 840 °C est quant à elle attribuée à la décarbonatation de la calcite selon la réaction suivante :

$$CaCO3(s) \rightarrow CaO(s) + CO2(g)$$
III.3

Dont le pourcentage de perte de masse associée P_{CaCO3} est de :

$$P_{CaCO_3} = \left(1 - \frac{M_{CaO}}{M_{CaCO_3}}\right) \times 100 = 44 \%$$

Avec M_{CaCO3} et M_{CaO} les masses molaires de la calcite et de l'oxyde de calcium.

Bien que les échantillons de la Maison Carrée soit couverts d'un dépôt riche en éléments exogènes (Tableau III.10) l'essentiel de ceux contenus dans la patine sont de nature organique au vu de la deuxième perte de masse dont la valeur est très proche (43%, figure III.9 a) de celle associée à la calcite pure (Equation III.4). La teneur en matière inorganique serait de moins de 1% de la patine ce qui implique un transport de matières négligeable dans les 4 premiers millimètres de profondeur.

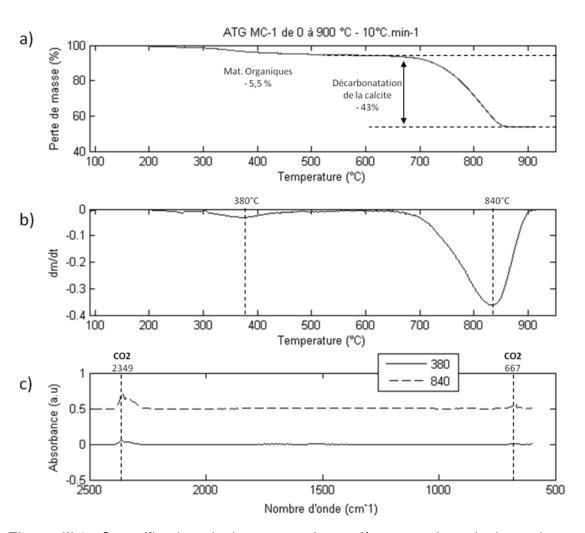


Figure III.9, Quantification de la masse de matière organique le long des quatre premiers millimètres de la patine de MC-1, après ablation du dépôt par sablage. (a) Le pourcentage associé à la décarbonatation de la calcite est calculé à partir de la masse restante après la dernière perte. (b) Spectroscopie FTIR des gaz émis lors des deux pertes de masses principales.

Les colorations foncées à la surface de la Maison Carrée et de l'abbaye de St Gilles ne sont pas de même nature que celles observées en carrière. Sur les fronts de taille, l'assombrissement est causé par le recouvrement et le comblement de la porosité de surface par de la matière organique (Figure III.16). Sur les monuments urbains le dépôt noir contient de nombreux éléments exogènes tels que S, Na, Cl, Mg, K, Fe dans le cas du dépôt noir de MC-4 (Tableau III.10). Cet enrichissement chimique décroit avec la profondeur. Le silicium et l'aluminium peuvent être considérés comme des éléments mineurs puisque ils sont détectés à toutes les

profondeurs sans variation significative de leurs quantités. Le soufre est détecté jusqu'à 2 mm et les autres éléments exogènes confinés dans le dépôt et le premier millimètre de profondeur.

Tableau III.10, Microanalyses EDX sur poudres extraites de cinq couches de l'échantillon MC-4.

		EDX	EDX (% atomique)										
Zones	Prof. (mm)	0	С	Ca	S	Si	AI	Na	CI	Mg	K	Fe	Total
Dépôt noir	négative	57,8	24,2	12,1	2,9	1,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,1	100
surface	0-1	58,3	22,7	16,4	1,4	0,5	0,4	0,1	0,2	nd	nd	nd	100
Zone brune 1	1-2	59	23,5	16,1	0,8	0,3	0,3	nd	nd	nd	nd	nd	100
Zone brune 2	2-3	59,1	22,3	17	nd	1,3	0,3	nd	nd	nd	nd	nd	100
Zone saine	3-4	60,9	20	19,1	nd	100							
MC-3	∞	59,2	19,5	20	nd	0,9	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	100

nd : non détecté.

L'ATG du dépôt montre une perte de masse autour de 173 °C (Figure. III.10a), caractéristique de la déshydratation du gypse en bassanite puis en anhydrite selon les réactions suivantes pour une quantité initiale de gypse de 10mg [SMY74] :

2 CaSO₄.2H₂O^(s) → 2 CaSO₄.H₂O^(s) + 3 H₂O^(g)

$$2 CaSO4.H2O(s) → 2 CaSO4(s) + H2O(g)$$
III.5

Pour le dépôt noir de l'échantillon MC-4, la teneur totale en gypse calculée en fonction de la déshydratation est de 61 %. Toutefois, cette estimation peut être sous estimée par la formation de bassanite durant l'étape de séchage de l'échantillon. Cette hypothèse est confortée par l'absence du pic de perte de masse correspondant à la formation de la phase hémi-hydratée qui devrai apparaître avant 173°C (Figure III.10 b).

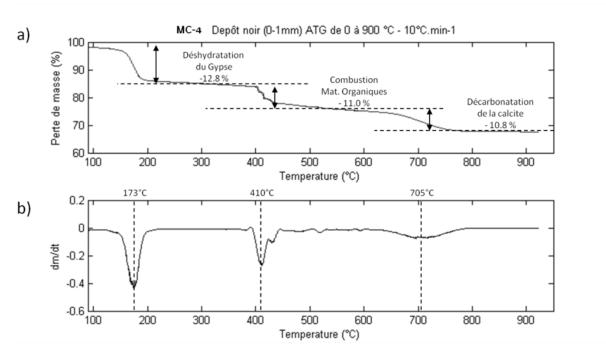


Figure III.10, Présence de gypse et de matière organique dans le dépôt noir à la surface de l'échantillon MC-4. (a) Les pourcentages indiqués sur la figure sont calculés à partir de la masse restante après les pertes antérieures. (b) Dérivée de la perte de masse et températures des trois pertes principales.

Le fer n'a pas été détecté dans la zone de couleur brune entre 1 et 3 mm. Pour autant, il n'est pas exclu que cette coloration soit due à l'oxyde ferrique (Fe 3+) vu son fort pouvoir colorant et la limite de détection de la sonde EDX estimé à 0,01 % atomique (voir chapitre 2).

La durabilité des monuments couverts d'une patine colonisée par des lichens pourrait être déterminée par une modification des propriétés de transfert d'eau à travers la patine. La vitesse d'ascension capillaire parallèlement à la surface patinée est plus faible à travers la patine que dans le reste de la pierre (Figure III.11). Cet effet d'imperméabilisation diminue le volume d'eau circulant à travers la surface de la pierre et pourrait réduire la quantité d'ions sulfates transportés vers la profondeur de la pierre [COL11b].

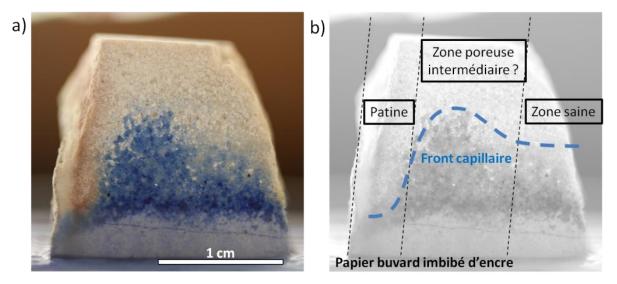


Figure III.11, Front capillaire le long de l'échantillon MC-1 posé sur un papier buvard imbibé d'encre après 15 minutes. (a) Photographie. (b) Mise en évidence de la faible capillarité des 2 premiers millimètres de la patine.

3. Stratifications chromatiques

Les variations de couleurs en fonction de la profondeur ont été étudiées sur un échantillon bien conservé prélevé sur la Maison Carrée (MC-1).

3.1. Colorimétrie : identification des couleurs dominantes

Les paramètres CIE xyY dérivés des spectres de réflectance mesurées sur les surfaces microtomées montrent que la couleur de la patine change en fonction de la profondeur (Figure III.12). La profondeur désigne la distance à la surface en contact avec l'air. Sur le plan achromatique (axe Y) La patine blanchit avec la profondeur. Sur le plan chromatique (axe xy), la coloration varie entre trois couleurs dominantes : le vert, le jaune-brun et le gris. La coloration jaune-brun concerne une strate située autour de 1.6 mm de profondeur. Quant à la coloration verte, elle concerne une strate un peu plus profonde, située autour de 2.2 mm.

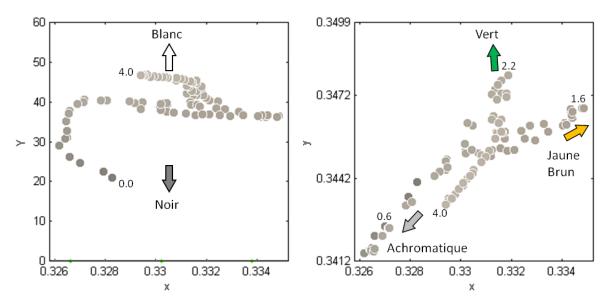


Figure III.12, Variation de couleur de la patine de l'échantillon MC-1 en fonction de la profondeur dans l'espace xyY. La profondeur est indiquée pour chaque couleur dominante (en millimètre).

Pour caractériser la magnitude du changement de couleur avec la profondeur, le paramètre Delta E a été calculé entre les différentes couches de la patine et la pierre saine. La couleur de la pierre saine est celle mesurée à 4 mm de profondeur (equ II.10b). L'écart de couleur entre la patine et la pierre saine atteint un minimum local autour de 0.7 mm de profondeur (Figure III.13 a). Un écart aussi faible ne se retrouve qu'à partir de 2.5 mm. Il existe donc un optimum en termes d'écart de couleur, qui pourrait être un indicateur de la profondeur à abraser lors d'un nettoyage.

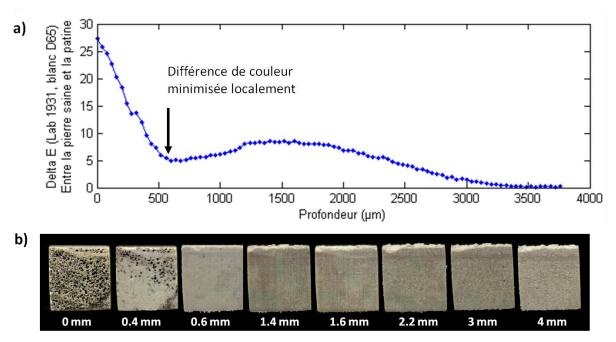


Figure III .13. (a) Différences de couleur entre la patine et la pierre saine. La différence est exprimée en Delta E Lab relatif à la pierre saine c.a.d à 4 mm de profondeur. (b) Photographie des surfaces microtomées pour quelques profondeurs.

L'observation des images des surfaces microtomées met en évidence la présence d'un composé noir remplissant la porosité de surface (Figure III.13 b). Le diamètre des pores visibles est similaire à celui des grains oolithiques. Cette macroporosité de surface suppose une dissolution de la calcite au niveau des cortex microporeux des oolithes. En supposant que toute la macroporosité contient de la matière organique noire, la proportion de surface noire par rapport à la surface claire serait équivalente à une densité surfacique de pierre dissoute. Cette quantité a été calculée à partir d'un seuillage effectué sur des images des surfaces microtomées. La valeur seuil choisie correspond à la valeur intermodale de l'histogramme des niveaux de gris d'une image (Figure III.14 a). La densité surfacique dissoute décroit de 0,35 à 0 sur les premiers 500 µm (Figure III.14 c). Cette profondeur est de l'ordre de grandeur d'un oolithe, soit 500 µm en moyenne.

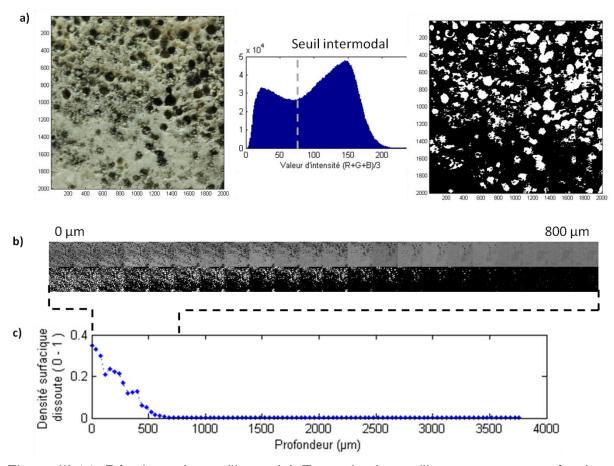


Figure III.14, Résultats du seuillage. (a) Exemple de seuillage pour une profondeur de 160 μm. L'échelle est en μm. (b) Images seuillées entre 0 et 800 μm. (c) Densité surfacique dissoute.

3.2. Analyse spectrale : hypothèses sur les composées chromophores

Les spectres de réflectance $R(\lambda)$ ont été convertis en spectres d'absorbance $A(\lambda)$ tel que :

$$A(\lambda) = \frac{1}{R(\lambda)}$$
 III.6

Due à leur grand nombre, l'analyse des spectres d'absorbance a nécessité une réduction préalable des données pour appréhender les variations principales. La réduction des données spectrales a été réalisée par une Analyse en Composantes Principales (ACP).

L'ACP montre que l'axe CP1 explique plus de 99% de la variance des intensités spectrales (Figure III.15 b). Les composantes unitaires de cet axe ont la particularité

d'avoir des valeurs proches et de même signe sur toute la gamme de longueur d'onde, ce qui confirme le caractère achromatique du changement de couleur principale. Cependant cette variation achromatique se produit sur une plage restreinte entre la surface de la patine et 400 µm de profondeur (Figure III.15 d). Bien que l'allure des composantes de l'axe CP1 n'ait pas de signification physique, le coefficient CP1 pourrait être corrélé à la concentration d'un composé uniformément absorbant dans la bande passante du visible.

Le deuxième axe de variation oppose les grandes aux courtes longueurs d'ondes (opposition rouge-bleu). L'échantillon absorbe les grandes longueurs d'ondes entre 80 et 1200 µm (zone bleu) puis absorbe les courtes longueurs d'ondes entre 1200 et 2200 µm (zone jaune-brune). L'allure des valeurs de la composante CP2 montrent une décroissance continue de l'absorbance vers les grandes longueurs d'ondes. Cette forme de spectre est caractéristique de d'absorbance de la mélanine (Figure III.15 a), un composé organique communément associé aux lichens ou bactéries retrouvé sur des monuments en pierre carbonatée [URZ98]. De plus le coefficient CP2 n'est positif qu'entre 1000 et 2300 µm de profondeur, ce qui correspond à la position de la zone brune.

Le troisième axe de variation oppose le vert avec le violet (rouge bleu). L'allure des composantes de cet axe a la particularité d'avoir deux singularités à 430 et 655 nm, tout comme le spectre d'absorbance de la chlorophylle α (Figure III.13 c). De plus l'échantillon présente un coefficient particulièrement négatif autour de 2200 μ m c.à.d. une hausse de l'absorbance autour de 430 et 655 nm. Cette plage de profondeur se trouve derrière la zone brune et présente parfois une teinte verte. La valeur de coefficient CP3 pourrait être corréler à une concentration en chlorophylle α .

Toutefois, La présence d'un pigment noir, de mélanine et de chlorophylle reste hypothétique car il existe d'autres combinaisons spectrales pouvant donner lieu aux mêmes composantes principales. De plus le nombre de composées chromophores pourrait être plus élevé que trois complexifiant d'autant plus l'interprétation des axes principaux.

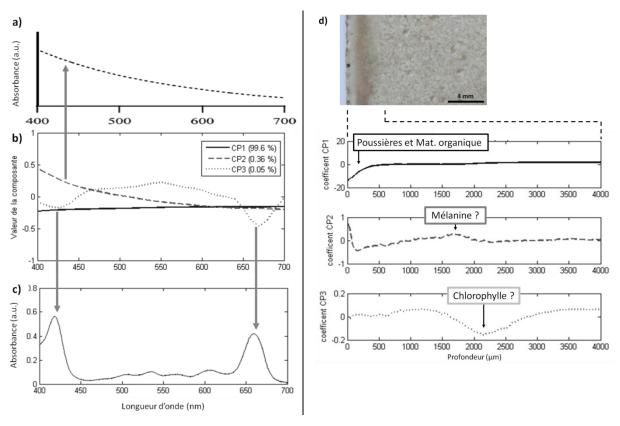


Figure III.15, Résultats de l'ACP. (a) Absorbance de la mélanine d'après [RIE07]. (b) Composantes principales de l'échantillon MC-1. (c) Absorbance de la chlorophylle α et β [PRI04]. (d) Part des composantes principales en fonction de la profondeur pour la patine de MC-1.

3.3. Origine des changements de couleur : les mécanismes proposées

Le noircissement de la patine en carrière est principalement dû à la dissolution du cortex microporeux des oolithes jouxtant la surface exposée. Cette dissolution affecte la première couche d'oolithe permet une accumulation de matière organique noire et de poussières jusqu'à 500 µm. L'origine de cette dissolution pourrait être attribué aux lichens endolithiques dont il a été montré que les fructifications et les hyphes créent leur propre espace au sein de la pierre (Figure III.8).

Le noircissement des monuments en zones urbaine est principalement dû au recouvrement de la pierre par un dépôt noir principalement composé de gypse, matières carbonées et d'aérosols inorganiques. Le dépôt est fortement adhérent à la

pierre et pénètre jusqu'à 500 µm de profondeur (Figure III.16 c). Cette profondeur de pénétration correspondrait à l'ouverture d'une macroporosité affectant la première couche d'oolithe à une époque ou la surface était exposée dans les mêmes conditions qu'en carrière.

L'apparition de la couleur brune autour de 2 mm de profondeur pourrait être due à une concentration d'oxydes ferrique à la surface au cours de cycles d'imbibition séchage comme le propose Calvi [CAL69]. Toutefois d'autres éléments chromophores d'origine organiques pourraient colorer cette zone. La nature organique des éléments chromophores est confortée par la disparition de la zone brune sur les échantillons calcinés.

Le jaunissement des patines dégradées par le gypse est attribué à des éléments chromophores ayant affecté une épaisseur conséquente de la pierre à la faveur d'une forte porosité.

La figure ci-dessous représente schématiquement les trois types de patines de la pierre des Lens :

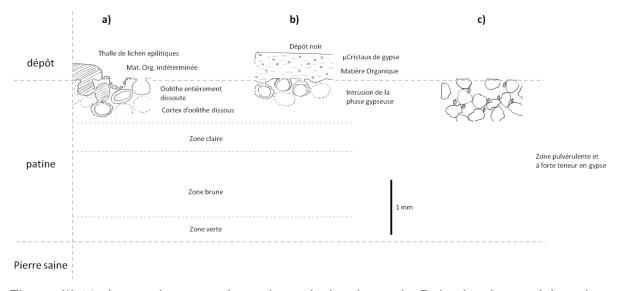


Figure III.16, Les trois types de patines de la pierre du Bois des Lens. (a) patines formée en milieu exempte de source de sulfate et en carrière. (c) Patines des monuments faiblement dégradés soumis à une source de sulfate. (d) patines jaunâtres et détériorées des monuments urbains soumis à une source de sulfate.

Conclusions

Dans ce chapitre, plusieurs figures d'altération d'un calcaire oolithique sont décrites en se focalisant sur les principaux mécanismes aboutissant a un changement d'aspect.

L'analyse pétrographique des échantillons sains a montré de légères variations de faciès suivant leur provenance. La pierre de Lens affleure sous un faciès compris entre un Grainstone oobiosparite est un Grainstone biooosparite. Néanmoins les différences en termes de capillarité de porosité ou de composition restent faibles voir non significatives.

Les figures d'altération ont été classées en trois catégories. La première catégorie regroupe les patines jaunâtres et faiblement cohésives. La fragilisation et la désagrégation de la pierre serait principalement causée par la dissolution de la calcite et la formation de gypse. En outre, ce mécanisme d'altération pourrait être autoentretenu par l'augmentation de la porosité de la surface et par conséquent l'augmentation du volume d'eau et d'ion sulfates circulant à travers la patine.

La deuxième catégorie regroupe les patines vieillies en carrière uniquement sous l'effet de la colonisation biologique dans un environnement éloigné des axes routiers. Ce type de patine se forme dans un temps de l'ordre de la dizaine d'années et affecte la pierre sur trois millimètres d'épaisseur. Cette patine se structure en plusieurs couches colorées dont les éléments chromophores pourraient être de nature organique, secrétés par la colonisation biologique endolithique. De plus une profonde modification de la porosité de surface met en évidence des réactions de dissolution/précipitation de la calcite directement lié à des lichens du genre *Verrucaria* et *Caloplaca*.

Enfin la troisième catégorie regroupe les patines non dégradées en milieu urbain. Ces patines partagent la même structure profonde que celles observées en carrières. Pour ce type de patine, les variations de couleurs en fonction de la profondeur ont été mesurées par spectrocolorimètrie. L'analyse du profil de couleur montre l'existence d'une profondeur optimale de décapage définie à partir du minimum d'écart de couleur par rapport à la pierre saine.

L'ACP des spectres d'absorbance des surfaces microtomées montre que la couleur varie selon des axes principaux orientés Blanc-noir, Rouge-Bleu et Vert-

rouge pour les trois premiers millimètres. En outre l'allure des composantes des axes principaux pourrait être interprétée comme une signature de composés chromophores. Ces composés tels que la mélanine pour la teinte brune et la chlorophylle pour la teinte verte, pourraient être sécrétées par la colonisation endolithique.

Finalement les changements d'aspects en fonction de la profondeur sont déterminés par le type de patine. Le type de patine est lui-même dépendant du type de colonisation biologique. Les ouvrages profondément contaminés par les sulfates resteront teintés de jaune sur une profondeur de l'ordre du centimètre. Les ouvrages colonisés par un lichen endolithique suivront un trajet colorimétrique plus complexe. En outre ces variations d'aspect sont fortement dépendantes de la profondeur de nettoyage.

CHAPITRE IV : Effet protecteur des hyphes de lichens.

Article 2: Protective effect of endolithic fungal hyphae on oolitic limestone buildings

Résumé en français

Cette étude caractérise des formes d'altération du même calcaire oolitique provenant de quatre carrières et de huit monuments exposés à diverses conditions environnementales en se focalisant sur l'effet imperméabilisant de la matière organique endolithique. Les patines ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDX), coefficient de capillarité à travers les faces altérés et non altérés, teneur en gypse et morphologie du réseau poreux par moulage en résine époxy. L'étude des formes d'altération sur les carrières antiques montre que la colonisation par les lichens (Verrucaria nigrescens et Caloplaca aurantia) peut occuper le réseau poreux superficiel par un dense réseau d'hyphes. La mesure du coefficient de capillarité sur des échantillons naturels et calcinés a montré que la matière organique endolithique peut imperméabiliser la pierre et pourrait agir comme une barrière à la contamination des sulfates. Des occurrences similaires de matière organique dues à la croissance d'anciens lichens endolithiques ont été retrouvées sur plusieurs monuments antiques de la ville de Nîmes et pourrait expliquer leur bon état de conservation contrairement aux églises du 19ème siècle dont les façades n'ont jamais été colonisées par les lichens.

Mots clés : pierre / monument / durabilité / lichens / patine / capillarité / gypse

Title: Protective effect of endolithic fungal hyphae on oolitic limestone buildings

Journal: Journal of Cultural Heritage

Article history:

Received 20 May 2011

Accepted 28 July 2011

Available online 01 September 2011

DOI: 10.1016/j.culher.2011.07.006

Authors:

Surname	Forename	Affiliation	E-mail Phone Fax
Concha-Lozano*	Nicolas	1	nicolas.concha-lozano@mines-ales.fr +33(0)4 66 78 53 12 +33(0)4 66 78 53 65
Gaudon	Pierre	1	Pierre.Gaudon@mines-ales.fr +33(0)4 66 78 56 62 +33(0)4 66 78 53 65
Pages	Jaques	2	mlhl@laposte.net +33(0)4 67 23 00 67 +33(0)4 67 23 00 67
de Billerbeck	Gisel	3	labo.elios@free.fr +33(0)4 66 21 19 58 +33(0)4 66 21 19 58
Lafon	Dominique	1	Dominique.Lafon@mines-ales.fr +33(0)5 59 30 54 25 +33(0)4 66 78 53 65
Eterradossi	Olivier	1	Olivier.Eterradossi@mines-ales.fr +33(0)5 59 30 90 35 +33(0)4 66 78 53 65

^{*}Corresponding author

Affiliations:

- 1 CMGD Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, F-30319 Alès cedex, France
- 2 Association Mousses et Lichens du Haut Languedoc, Hameau La Gineste, 34610 ROSIS, France
- 3 Laboratoire Elios, 2 rue Crébillon 30900 Nîmes, France

Chapitre IV : Effet protecteur des hyphes de lichens	

Abstract

This study presents characterizations of weathering forms of the same oolitic limestone from 4 quarries and 8 monuments exposed on various environmental conditions focusing on the waterproofing effect of endolithic organic matter. Patinas were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (SEM-EDX), capillarity coefficient through weathered and unweathered sides, gypsum content and porous network morphology by epoxy resin molding. Study of weathering forms on old quarries indicates that lichens colonization (*Verrucaria nigrescens* and *Caloplaca aurantia*) can fill the superficial porous network with a dense network of lichenised fungal hyphae. Capillary coefficient measurement on natural and calcinated samples showed that endolithic organic matter can waterproof the stone and could act as a sulfate contamination barrier. Similar endolithic organic layer due to ancient lichens growth are found on some antique monuments of the Nîmes downtown and could explain their well preserved state, unlike decayed 19th century churches that were never colonized by lichens.

Key-words: stone / monument / durability / lichens / patina / capillary / gypsum

Research aims

This study focuses on a recurring debate about the development of patinas and their role in the protection or acceleration of buildings deterioration [1-3]. It is commonly accepted that weathered forms - or patinas - depend on environmental factors around the exposed surfaces, such as water and aerosols exposure [4-5]. Paradoxically, in the central city of Nîmes some monuments built with the same oolitic limestone are well preserved while others are severely degraded despite of their similar environmental conditions. Two types of weathering are observed. On one hand, several monuments (e.g. nineteenth century churches) are remarkably damaged, suffering blistering, yellowing and granular disintegration according to ICOMOS glossary [6]. On the other hand monuments even much older (e.g. the roman temple Maison Carrée) and located in the same neighborhood do not exhibit such severe degradations. The main objective of this study is to further understand these observed weathering paths divergences, focusing particularly on the bioprotective role of lichens. For this, microstructure, composition and water transfer properties of patinas were studied on Bois des Lens oolitic limestone samples collected on 12 different sites.

Introduction

Bois des Lens stone is a white and fine-grained oolitic limestone commonly used for building and sculpture over twenty centuries in southern France. Its exploitation and use as a building stone started in about the 4th BC century and its dissemination in the antic architecture extends over a large part of French Mediterranean coast (Narbonne, Beziers, Arles, Frejus, Nice) [7-8]. This Early Cretaceous sedimentary rock is extracted from massive outcrops that allow blocs size up to several meters. At the macroscopic scale the stone has a smooth feel, bright uniform color and invisible bedding. Due to its isotropic mechanical properties the stone is appreciated for ornamental architecture and sculpture. Its relatively high porosity (inter-and intra oolitic voids) does not allow a glossy polish but a fine softened surface. The peculiarity of this stone is that its patina extends up to several millimeters in depth, which is the cause of a great diversity of appearance in terms of color and texture after aging [9].

Patinas can be composed by several layers like deposits and sub-surfaces modifications depending on reversible or irreversible weathering mechanisms [10]. Surface deposits layers are composed by air born particles, aerosols, salts precipitation, or epilithic biological colonization weakly adherent to the mineral substrate and easily removable. Sub-surface modifications are described as the location of irreversible aging mechanisms like structural and composition change. In this study, the patina is defined as the layer affected by irreversible aging that cannot be removed by conventional cleaning processes such as laser or sandblasting.

Decrease of erosion rate due to protective microorganism interface between the stone and its environment is an example of the bioprotection concept [11]. According to Carter [12], bioprotection is a little know-earth surface processes in comparison with the vast literature on lichen biodeterioration. Although deterioration mechanisms by lichens are well known [13-14], it is unclear whether the weathering rate would be lower without them, especially in a polluted urban environment. Recent field studies gave evidence of the protective effect of lichens [15-17] highlighting that biodeterioration is slower than physicochemical process. The main bioprotection mechanism is often called "umbrella effect" illustrating that lichens thallus forms a barrier layer that reduces the amount of runoff water in contact with stones [12,17], but also protects the surface from wind erosion and reduces thermoclastic damaging due to intermittent solar radiation [18,2]. This study focuses on a second type of bioprotection mechanism, due to the presence of organic matter entrapped beneath the surface of the stone, even after complete removal of epilithic biological colonization by cleaning.

1. Materials and Methods

1.1. Sampling method

All samples were collected from monuments and quarries of Languedoc-Roussillon region, located in the South of France. To ensure that samples have a similar lithology, a previous literature review was conducted to identify monuments and quarries of Bois des Lens stone. An initial list of 13 monuments and 1 quarry was extracted from the MONUMAT database [19]. MONUMAT database is a tool

developed by the French geological survey (BRGM), which contains an inventory of the main historic monuments, the stones used for their construction and location of the quarries. This information is accessible for all users involved in historical heritage conservation (architect, local authorities, companies specializing in conservation, etc.) through a web interface [19]. Among the initial list of buildings identified, only 8 were selected after petrographic verification and their potential for sampling (*Tab. 1*). The localization of the 3 antique quarries (Rocamat antique, Pielles quarry and Roquet quarry) was suggested by the work of archaeologist J.C. Bessac who studied the history of extraction techniques of Bois des Lens stone [7-8]. The quarries are located on the oolitic facies identified under n4bU (Barremian age) according to the BRGM Geological Map of Sommière [20].

The sampling of the XIXth century churches was done with a scalpel on representative areas according to procedures used in previous studies [21-22]. Samples of the *Maison Carrée* (MC1), come from the western facade and were collected as the opportunity of a restoration project. Sample MC1-3 was collected on the internal side of removed rubble and considered as an unweathered reference state (*Tab. 1*).

Tab. 1, Sampled sites of Bois des Lens oolitic limestone with their location, age, and car traffic exposure indication.

Samples	Sites	Locality	Years of exposition	Traffic exposition
MC1	Maison Carrée	Nîmes	Ist Century	High
MC1-2	Maison Carrée	Nîmes	Ist Century	High (sanded)
MC1-3	Maison Carrée	Nîmes	Ist Century	Not exposed
TD3	Temple of Diana	Nîmes	Ist Century	High
RQ2	Roquet quarry	Moulezan	Roman	Low
PI3	Pielles quarry	Combas	Roman - XVth	Low
ROA	Rocamat antique	Moulezan	Roman	Low
SG2	Abbey of St Gilles	St Gilles	12th Century	Medium
EB3	ST Baudile church	Nîmes	1867 - 1877	High
EPO	Pompignan church	Pompignan	1850	Medium
MMF	War memorial	Fons	1920	Low
EP2	St Perpetue church	Nîmes	1852 - 1862	High
SP2	St Paul church	Nîmes	1835 - 1849	High
RA	Rocamat quarry A	Moulezan	2009	low
RB	Rocamat quarry B	Moulezan	1996	Low
RC	Rocamat quarry C	Moulezan	1990 ± 2	Low
RD	Rocamat quarry D	Moulezan	1960 ± 10	Low
RD-2	Rocamat quarry D	Moulezan	1960 ± 10	Low (sanded)

1.2. Physicochemical characterizations

Each sample was sawn with a diamond disc perpendicular to the exposed surface. Samples were immersed in epoxy resin under vacuum and then finely polished for examination with an environmental scanning electron microscope (QUANTA 200 FEG, FEI Company). Petrographic analysis of minerals, grain joints and size was conducted by crossed nicols optical microscopy (LEITZ Laborlux 11 POL S) on 30 µm thin section. For mineralogical and chemical analysis we used blades of rock obtained by microtome or powder obtained by rasp. Mineralogical composition was analyzed by X-Rays diffraction (BRUCKER AXS D8 ADVANCE) on first 4 mm powdered patinas. The distribution of sulfur and calcium has been mapped on the first 2 mm with EDX (INCA X-ray microanalysis). Distribution of sulfur was mapped in order to compare the gypsum contamination depth through the patina with a similar procedure adopted in previous studies [1]. Gypsum content (wt %) was estimated from electric conductivity (JETWAY 4510) of unsaturated solution of powdered first 4 mm patinas in deionized water using a calibration curve. The electric conductivity calibration curve was obtained from synthetic solutions saturated in respect to calcite with several amounts of solubilised gypsum assuming that the solubility of calcite (Ksp = 9.8×10⁻⁹) is negligible compared with that of gypsum (Ksp = 2.4×10^{-5}) and that gypsum is the only soluble salt (supported by XRD and EDX measurement).

Lichen genus was identified by binocular microscopy (LEICA WILD M10) on hymenial layer extracted from mature fungal fructification. Fruiting bodies were extracted from patinas using a pin and then cut in half by a razor blade.

1.3. Pore network molding

As the stone is composed of almost pure calcium carbonate, a molding of porosity was performed by resin impregnation and calcite crystals dissolution. Dried samples were impregnated with epoxy resin under vacuum (around 10⁻² Pa). After resin polymerization, samples were finely polished and then immersed in a 30 % HCl solution. Once the dissolution reaction was completed, the samples were extensively washed in pure water and then dried in open air. Total dissolution of calcite was confirmed by EDX calcium quantification performed on molded samples.

1.4. Water transfer properties

Test samples were cut into cuboids of 1.5*1.5*4 cm with one weathered side. Two samples were sandblasted (quartz sand under 4 bar pressure) in order to remove the superficial biological colonization (on sample RD-2) or any traces of lime whitewash that could be applied during previous restoration work (on sample MC1-2). Capillary coefficients were measured four times for each sample with deionised water: first on weathered and unweathered faces and then after calcination on both sides. Calcination was performed in an oven at 500 °C for 20 min in order to remove the intraporous organic matter. Standard capillary measurement protocols (e.g. EN 1925) were not suitable for measurement through thin stratified materials like patinas (<1 mm) due to the fact that contact between the sample and the free water must be precisely controlled to prevent absorption of water through the unweathered sample sides. So, an automatic monitoring soaked volume apparatus was used (KSV INSTRUMENT LPR 902) whose scheme is shown in *Figure 2*. Capillarity coefficient *C* [g.m⁻².s^{-0.5}] was calculated using:

$$C = \frac{V_{t_1} - V_{t_0}}{S.\sqrt[2]{t_1 - t_0}} \tag{1}$$

With V_t the volume soaked at the time t through the surface S. Imbibitions duration was 30 min with an acquisition frequency of 1 Hz. Sample were dried in an oven at 60 °C for 12 h before each capillarity measurement. To reach a comparable initial saturation index, calcinated samples were previously immersed in water and dried under the same conditions than non calcinated samples.

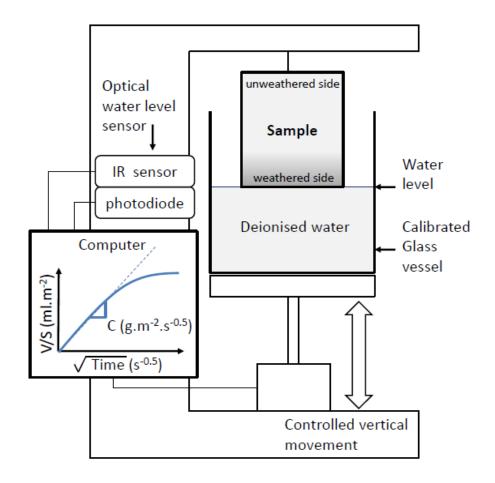


Fig. 2, Scheme of the used automatic monitoring soaked volume for capillarity measurement (KSV INSTRUMENT LPR 902). Here the sample is positioned for the weathered side capillary measurement.

2. Results and Discussions

2.1. Petrophysical properties of unweathered Bois des Lens oolitic limestone

Table 3 summarizes some petrophysical characteristics of four samples of different provenances (three quarries and one monument) in order to estimate the natural variability of the Bois des Lens stone facies. The petrophysical properties uniformity at the initial state (unweathered) is a necessary condition for a comparative aging study. Unweathered Bois des Lens stone is composed of quasi pure calcium carbonate. Only calcite and traces of quartz are detected by DRX. However, quartz content is low with respect to calcite since less than 1.3 % atom. are silicon (*Tab. 3*). Thin sections show well sorted rounded oolites whose diameter ranges from 0.2 to

0.6 mm. Oolites nucleus are composed by foraminiferous fragments and surrounded by a layered micritic cortex (*Fig. 1*). Oolites are weakly compacted and cemented by a micritic matrix with some sporadic sparite crystals. Imbibitions test give an open porosity of 11-14 % and a total porosity of 13-17 % (*Tab. 3*). Although there are slight variations in petrographic properties, studied samples can be considered homogenous despite their different sampling location.

Tab. 2, Uniformity of the Bois des Lens stone in spite of the different sampling location. Petrophysical properties of unweathered samples in the commercial quarry (RA), on antique quarrys (PI3 and RQ2) and on the Maison Carrée (MC1-3).

Petrophysical properties	RA	PI3	RQ2	MC1-3
Minerals	Calcite,	Calcite	Calcite,	Calcite,
	Quartz		Quartz	Quartz
Ca (% atom.)	19,9	20,0	20,0	20,0
C (% atom.)	19,8	19,9	19,4	19,5
O (% atom.)	59,6	59,8	59,1	59,2
Si (% atom.)	0,6	0,3	1,3	0,9
Other Elements (% atom.)	0,0	0,0	0,3	0,4
Density (g.cm ³)	2.2-2.3	2.23	2.26	2.21
Total porosity (%)	13-17	15-16	15-17	15-16
Water accessible porosity	11-14	13-13	12-14	13-13
Capillary coef. (g.cm ⁻² .s ^{-0.5})	60-90	82-79	68-75	70-72

2.2. Weathering forms of well preserved building

The patina of the Maison Carrée is a characteristic example of low erosion and good mechanical cohesion weathered form. The patina is composed of several layers beneath the stone surface (*Fig. 5a*). The deepest layer located from 3 to 0.5 mm deep is a brownish or sometimes greenish layer. It's boundary with unaltered rock is diffuse and is always associated with a dense hyphae network (*Tab. 2*). Analysis of thin sections shows that the weathered zone is not a deposit or an encrustation but a superficial transformation since oolitic structure is visible from the unweathered area until the exposed surface (*Fig. 1*). Nevertheless, the oolitic grain density seems to be lower at 1 mm deep which implies a change in the petrographic texture and supports the existence of endolithic dissolution of calcite. As shown in *Figure 4c*, the molded porosity shows a high density of micrometric tubes. This structural transformation of the rock could be the result of a dissolution/precipitation activity of endolithic lichen hyphae. A calcite structure is still visible even in the most invaded area (*voids in Fig. 4c*) that contributes to the mechanical cohesion of the patina [27]. Nevertheless, this layer has lost its micro-porosity visible on the initial oolitic cortex. This implies that all

the pores are filled with hyphae. Above the brownish layer, a thinner and lighter layer was observed which structure is petrographically nearly identical to that of the unweathered side. Although this superficial layer is thin (about 500 microns) it gives an unweathered appearance whereas the patina is deeply invaded by biological colonization.

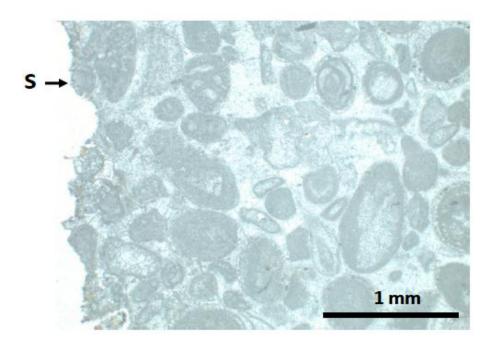


Fig. 1, Ooide grainstone texture of Bois des Lens Cretaceous limestone viewed by transmission microscope on a thin section, sample (MC1). S: exposed surface. Note that evidence of endolithic biological colonization is not visible.

A deposit rich in sulfur from about 100 microns thick covers the patina. This deposit is the cause of the Maison Carrée blackening. The origin of sulfur is attributed to an urban source of contamination since monuments located in rural area (defined as an area of low car traffic) do not contain gypsum (*Tab. 4*). *Table 2* shows that patinas sampled in quarries or on well preserved buildings share some common points. For example, macroscopic observations on sample MC1 and RD show that both have the same indurated brownish layer (*Fig. 5a and b*). The MEB images of pore resin molding (*Fig. 4c*) point out that brownish layer are associated with the presence of lichen hyphae. Likewise, for all other samples, the lichen hyphae layer is the discriminating attribute between the protective and deteriorated patinas (*Tab. 5*). In quarries, stones of more than 20 years of exposure are firstly covered with black

lichen Verrucaria nigrescens (Fig. 3) and then a second type of lichen Caloplaca aurantia appears on samples exposed for over 50 years (Tab. 2).

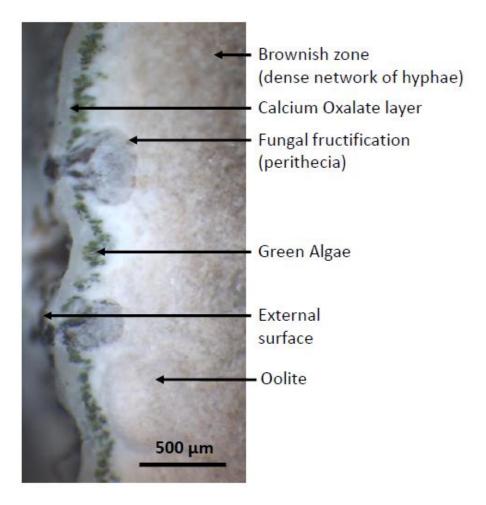


Fig. 3, Microphotograph of a weathered side profile (antique quarry RQ2) showing the oolitic limestone interface with Verrucaria nigrescens lichen fructification.

2.3. Weathering forms of deteriorated buildings

A link can be established between the gypsum content and the appearance of blisters and crumbling. All deteriorated buildings contains high load of gypsum upper than 15% wt in their first 4 mm (sample EB3, EPO, and SP2, in *Tab. 5*). Below this gypsum content, the stones do not desquamate, and no erosion of their surface is visible (e.g. SG2, EP0, TD3 and MC1, in *Tab. 5*). However it is necessary to distinguish between the superficial deposits of gypsum (as a black crust of Maison Carrée, MC1) and the deep contamination as the churches of Nîmes (EB3, EP2, SP2). In the first case (*Fig. 4a and b*), the gypsum is mixed with the carbonaceous material deposited in thin layers of 0.5 to 1 mm weakly adherent to the stone surface

with a entry of sulfur that does not exceed 500 µm. This superficial layer is only responsible of the monument darkening but not of the mechanical decohesion. In the second case (*Fig. 4d and e*), microcrystals of gypsum are detected up to several centimeters deep, associated with blistering, disintegration, and yellowing. *Figure 4* shows a clear grain shape modification of the sulfur contaminated stone (SP2, St Paul church) whose grains appear smaller than in the Maison Carrée. In addition, oolites and biodetritic elements (*Fig. 4d*) are no longer visible. This change may be due to carbonate replacement by gypsum crystals since limestone is the only source of calcium [23-25]. The decrease of calcite ratio also explains weakness, disintegration and swelling of the monuments which contain gypsum ratio upper to 15% wt.

Tab. 2, Description by layers of weathered forms (patinas) classified into three categories: well-preserved, damaged and aged in a quarry.

•	•	, ,
Sample	Site	Description of patinas layers: fist layer/second layer/third layer
Deteriora	ted samples	
EB3	ST Baudile	Granular disintegration, yellowing
	church	Cracking, dechoesion and blistering
EP2	St Perpetue	Granular disintegration, yellowing
	church	Cracking, loss of grains cohesion and desquamation of 5mm thick
		plates
SP2	St Paul church	Granular disintegration, yellowing
		Fissuration, loss of grains cohesion and blistering
EPO	Pompignan	Coloration (yellowing) and slight loss of cohesion
	church	
Well pres	served samples	
MC1	Maison Carrée	0-100 μm: superficial deposit of black gypsum crust
		100 –500 μm: well preserved layer
		Endolitic hyphae network (Brownish layer)
MC1-2	Maison Carrée	100 –500 μm: well preserved layer
		Endolitic hyphae network (Brownish layer)
MC1-3	Maison Carrée	No patina
TD3	Temple of Diana	0-100 μm: superficial deposit of black gypsum crust
		100 –500 μm: well preserved layer
		Endolitic hyphae network (Brownish layer)
SG2	Abbey of St Gilles	0-300µm black/grey superficial deposit of gypsum
		Endolitic hyphae network (Brownish)
MMF	War memorial	Indurated layer with biopitting
		Endolitic hyphae network (green)
Quarry sa		
RA	Rocamat quarry	No patina
	A	
RB	Rocamat quarry	Removable dust
	В	
RC	Rocamat quarry	0-100 µm Epilithic colonization : Verrucaria lichens (Black)
	С	
RD	Rocamat quarry	Epilithic colonization: Thales of Caloplaca Aurantia (orange) and
	D	Verrucaria lichens (Black)
		Weddellite spots
		Endolitique hyphae network (Brownish or green) zone
RD-2	Rocamat quarry	Endolitique hyphae network (Brownish or green) zone
DO2	D Dogwot guerry	Enilithia adaptization: Tholog of Colonians Assentia (assent)
RQ2	Roquet quarry	Epilithic colonization: Thales of Caloplaca Aurantia (orange) or
		Verrucaria lichens (Black)
		spots of 100 µm Oxalate crust (weddellite) Green algae and lichens fructification (perithès)
		" ,
DI2	Diollog querry	Endolitique hyphae network (brownish or green)
PI3	Pielles quarry	Epilithic colonization : Caloplaca Aurantia Weddellite spots
		·
ROA	Pocomot entique	Dense hyphae network Epilithic colonization: Verrucaria lichens (Black)
NOA	Rocamat antique	2 mm of dense hyphae network
		2 min or dense hypriae network

2.4. Waterproofing effect of intra porous organic matter

As shown in *Table 4*, capillary tests through unweathered sides show similar capillary coefficient with regards to the small standard deviation (4.1) over average value (75.0) ratio. This uniformity of water transfer behavior at the initial state that is a crucial prerequisite for any comparative aging study [27]. Regarding capillary coefficient through weathered sides, a wide variation is observed in accordance with the wide diversity of patinas described in *Table 2*. A waterproofing index W_{INDEX} (%) can be calculated in function of the capillary coefficients of the unweathered C_{U} and weathered C_{W} sides:

$$W_{INDEX} = \frac{C_U - C_W}{C_U} \times 100 \tag{2}$$

An index close to 100, characterizes a highly impermeable patina, while an index close to 0 means no waterproofing effect. A waterproofing index of 0 was assigned to deteriorated patinas since their low cohesion cannot provide any protective effect. Table 5 shows that there are two types of patina according to the waterproofing index. Patinas with a low waterproofing index (<14.6) are samples recently exposed and not covered with lichens. Patinas of the second category have a high waterproofing index (> 87) and contain organic matter although some are not covered by a biological colonization (MC1, TD3, SG2 and MMF, in Tab. 2). This waterproofing effect is mainly attributed to the entrapped organic matter that fills pores and leads to a hydraulic conductivity drop. This assumption is supported by the close capillarity coefficient value of weathered and weathered-calcinated sides (Tab. 4) since organic matter was removed by the calcination treatment. Note that the capillarity coefficient of unweathered and unweathered-calcinated sides remains unchanged, so the calcination treatment does not modify the initial capillary coefficient of the stone. The effect of dirt, dust or traces of ancient lime whitewash on waterproofing is negligible, considering that they are removed by sandblasting. Indeed, waterproofing index differences between non-sanded and sanded patina on samples MC1 and RD are not representative since they are 4% and 3% respectively (Tab. 5), which is below the accuracy of capillary measurements estimated around 5 % (Tab. 4).

Tab. 4, Capillary coefficient through both weathered and unweathered sides before and after organic matter removal by calcination

		Capillary coefficient (g.m ⁻² .s ^{-1/2})					
Samples	Sites	Unweathered side	Weathered side	Weathered side after calcination	Unweathered side after calcination		
MC1	Maison Carrée	70,50	5,3	68,4	71,2		
MC1-2	Maison Carrée	71.3	8.3 (sanded)	72.6	68.4		
TD3	Temple of Diana	*	*	*	*		
RQ2	Roquet quarry	73,4	8,2	79,8	78,6		
PI3	Pielles quarry	82,3	2,6	76,2	79,9		
ROA	Rocamat antique	76,3	2,9	72,3	70,9		
SG2	Abbey of St Gilles	*	*	*	*		
EB3	ST Baudile church	*	*	*	*		
EPO	Pompignan church	*	*	*	*		
MMF	War memorial	*	*	*	*		
EP2	St Perpetue church	*	*	*	*		
SP2	St Paul church	*	*	*	*		
RA	Rocamat quarry A	72,9	72,3	73,5	77,5		
RB	Rocamat quarry B	70,6	60,3	67,2	68,6		
RC	Rocamat quarry C	78,9	9,7	72,1	79,1		
RD	Rocamat quarry D	75,4	5,5	76,7	72,6		
RD-2	Rocamat quarry D	72,9	7,5 (sanded)	70,7	74,6		
	Mean	75,0	• • •	73,3	74,8		
	Standard deviation	4,1		4,2	4,4		

^{*} Too small sample size for capillarity measurement

2.5. Sulfur diffusion barrier

Sulfur EDX mapping of Maison Carrée Patinas (*Fig. 4b*) shows a superficial gypsum contamination. Sulfur content decreases suddenly around 600 µm which corresponds to the hyphae network layer. Conversely, Patinas of the St Paul's Church is deeply contaminated and has not been colonized by lichens (*Fig. 4e*). The water flow across stone surface during wetting and drying cycles is the main conveyor of soluble species such as sulfate or calcium ions. Waterproofing due to the growth of lichens can reduce the mass of water flowing through the patina of the stone, and therefore, reduces soluble salts diffusion.

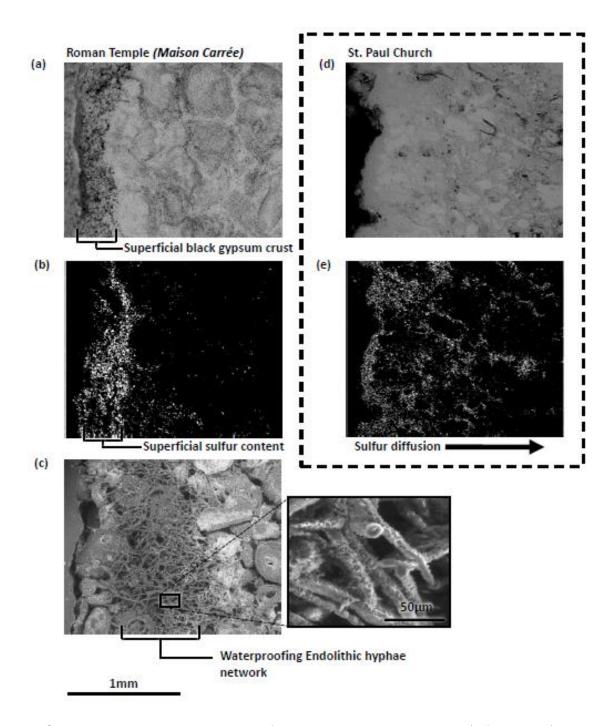


Fig. 4, Comparison between a patina of well-preserved monument (left column) and a patina of deteriorated monument (right column). Sulfur distribution along the profile is modified by the hyphae network layer. (a) and (d): SEM. (b) and (e) EDX sulfur map. (c) SEM of pore molding showing a secondary porosity due to growth of endolithic lichen hyphae.

Tab. 5, Main characteristics of patinas.

Samples	Sites	Exposed time (years)	Waterproofing Index (%)	Gypsum content of first 4 mm (%wt)	Endolithic hyphae layer
MC1	Maison Carrée	~ 2×10 ³	92,5	4,0	detected
MC1-2	Maison Carrée	$\sim 2 \times 10^3$	88,4 (sanded)	2.0	detected
TD3	Temple of Diana	$\sim 2 \times 10^{3}$	0	13,0	detected
RQ2 PI3	Roquet quarry Pielles quarry	~ 2×10 ³ ~ 2×10 ³	88,8 96,8	0,0 0,0	detected detected
ROA	Rocamat antique	~ 2×10 ³	96,2	0,0	detected
SG2	Abbey of St Gilles	~ 8×10 ²	*	15,0	detected
EB3	ST Baudile church	130	0	23,0	not detected
EPO	Pompignan church	160	0	16,0	not detected
MMF	War memorial	90	*	0,0	detected
EP2	St Perpetue church	150	0	20,0	not detected
SP2	St Paul church	150	0	29,0	not detected
RA	Rocamat quarry A	2	0,8	0,0	not detected
RB	Rocamat quarry B	15	14,6	0,0	not detected
RC	Rocamat quarry C	21± 2	87,7	0,0	detected
RD	Rocamat quarry D	50± 10	92,7	0,0	detected
RD-2	Rocamat quarry D	50± 10	89,7 (sanded)	0,0	detected

^{*} Too small sample size for capillarity measurement

Conclusion

This study consists in providing some explanations on the weathering differences of the Nîmes downtown monuments built with the same stone focusing on the protective role of organic matter trapped beneath the stone surface. Petrophysical characterization of patinas sampled on monuments located in the same neighbourhood leads to a classification into two main categories: Yellowish patinas that become blistered and disintegrated and on the other hand patina of well preserved monuments that maintain a mechanical cohesion. The main pathology of decayed monuments is a loss of mechanical cohesion due to deep gypsum content, especially on the 19th century churches. Regarding the well preserved monuments, a layer of entrapped organic matter was detected below the surface. Morphological

analysis of the porous network by resin molding showed the existence of a secondary porosity filled by lichen hyphae. Similar endolithic colonization was observed in stones aged in quarries due to growth of *Verrucaria nigrescens* and *Caloplaca aurantia* lichens. The protective role of entrapped organic matter is supported by capillarity measurement that showed a significant pore-sealing waterproofing. Moreover, comparative sulfur content cartography indicates that the waterproofing effect appears to slow down the sulfate diffusion through the stone surface. There is evidence that lichen growth in a previous era is enough to explain the good preservation of some antique monuments of Nîmes.

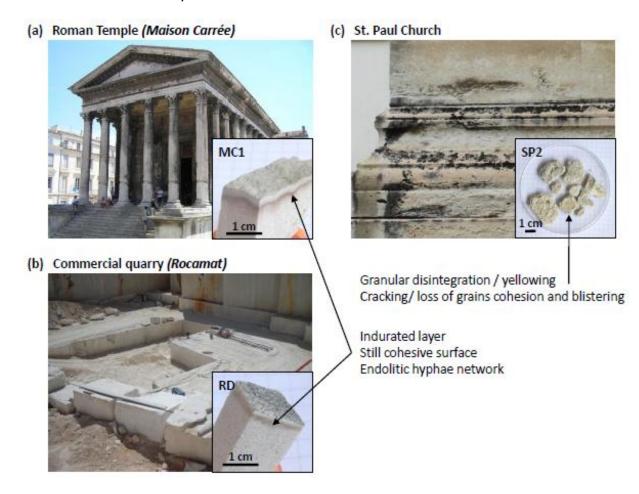


Fig. 5, Photographs showing three different samples of Bois des Lens stone patinas. (a) Façade of a Roman temple dating from the 1st century after JC in Nimes downtown (La Maison Carrée) and detail of a patinated sample (MC1). (c) Front of St Paul's Church showing blistering, yellowing and granular disintegration. (b) Stone quarry currently in operation and details of a sample taken from a 50 years working face (RD).

Acknowledgments

This research was funded by the civil engineering laboratory of the Ecole des Mines d'Alès. The authors gratefully acknowledge the contribution of E. Garcia-Diaz and L. Tibiletti for their helpful comments. Thank also to J. M. Taulemesse and A. Diaz for their technical support.

References

- [1]. Alvarez de Buergo MA, González RF. Protective patinas applied on stony façades of historical buildings in the past. *Construction and Building Materials*. (2003) 17(2) 83-89.
- [2]. Carter NEA, Viles HA. Lichen hotspots: raised rock temperatures beneath Verrucaria nigrescens on limestone. *Geomorphology*. (2004) 62(1-2) 1-16.
- [3]. Ariño X, Ortega-Calvo JJ, Gomez-Bolea A, Saiz-Jimenez C. Lichen colonization of the Roman pavement at Baelo Claudia (Cadiz, Spain): biodeterioration vs. bioprotection. *Science of The Total Environment*. (1995) 167(1-3) 353-363.
- [4]. Zafiropulos V. Yellowing effect and discoloration of pigments: experimental and theoretical studies. *Journal of Cultural Heritage*. (2003) 4 249-256.
- [5]. Pope GA, Meierding TC, Paradise TR. Geomorphology's role in the study of weathering of cultural stone. *Geomorphology*. (2002) 47(2-4) 211-225.
- [6]. ICOMOS-ISCS, Illustrated glossary on stone deterioration patterns, *Monuments and Sites: XV*, 2008.
- [7]. Bessac JC, Aucher MR, Blanc A, Blanc P. La pierre en Gaule Narbonnaise et les carrières du Bois des Lens (Nîmes): histoire, archéologie, ethnographie et techniques. *Journal of Roman archeology*, supplementary series number sixteen (1996).
- [8]. Bessac JC. Les carrières du Bois des Lens (Gard), Gallia. (2002) 59 29-51.
- [9]. Concha-Lozano N, Lafon D, Eterradossi O, Gaudon P. Assessment of real aging in selection process of replacement materials for stone monuments

- conservation. 2nd International Meeting on Graphic Archaeology and Informatics, Cultural Heritage and Innovation, Arqueológica 2.0, Sevilla, 14-19 June (2010).
- [10]. Brimblecombe P, Grossi CM. Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings. *Science of the Total Environment*. (2005) 349(1-3) 175-189.
- [11]. Naylor LA, Viles HA, Carter NEA. Biogeomorphology revisited: looking towards the future. *Geomorphology*. (2002) 47(1) 3-14.
- [12]. Carter NEA, Viles HA. Bioprotection explored: the story of a little known earth surface process. *Geomorphology*. (2005) 67(3-4) 273-281.
- [13]. Warscheid T, Braams J. Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. (2000) 46(4) 343-368.
- [14]. Griffin P, Indictor N, Koestler R. The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case histories, and treatment. International Biodeterioration. (1991) 28(1-4) 187-207.
- [15]. Corenblit D, Baas ACW, Bornette G, et al. Feedbacks between geomorphology and biota controlling Earth surface processes and landforms: A review of foundation concepts and current understandings. Earth-Science Reviews. (2011).
- [16]. Kurtz HD, Netoff DI. Stabilization of friable sandstone surfaces in a desiccating, wind-abraded environment of south-central Utah by rock surface microorganisms. *Journal of Arid Environments*. (2001) 48(1) 89-100.
- [17]. Garcia-Vallès M, Vendrell-Saz M, Molera J, Blazquez F. Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments. *Environmental Geology*. (1998) 36(1-2) 137-149.
- [18]. Carter NEA, Viles HA. Experimental investigations into the interactions between moisture, rock surface temperatures and an epilithic lichen cover in the bioprotection of limestone. *Building and Environment*. (2003) 38(9-10) 1225-1234.
- [19]. BRGM, Monumat, http://monumat.brgm.fr. Date of Access: 19/05/2011
- [20]. BRGM, 1/50000 Geological map of Sommière.

- [21]. Vazquez-Calvo C, Alvarez de Buergo M, Fort R, Varas M. Characterization of patinas by means of microscopic techniques. *Materials Characterization*. (2007) 58(11-12) 1119-1132.
- [22]. Dreesen R, Dusar M. Historical building stones in the province of Limburg (NE Belgium): role of petrography in provenance and durability assessment. *Materials Characterization*. 2004 53(2-4) 273-287.
- [23]. Bouchelaghem F. A numerical and analytical study on calcite dissolution and gypsum precipitation. *Applied Mathematical Modelling*. (2010) 34(2) 467-480.
- [24]. Giavarini C, Santarelli M, Natalini R, Freddi F. A non-linear model of sulphation of porous stones: Numerical simulations and preliminary laboratory assessments. *Journal of Cultural Heritage*. (2007) 1 14-22.
- [25]. Lefèvre R-A, Ionescu A, Ausset P, et al. Modelling of the calcareous stone sulphation in polluted atmosphere after exposure in the field. *Geological Society, London, Special Publications*. (2007) 271(1) 131-137.
- [26]. Török Á. Surface strength and mineralogy of weathering crusts on limestone buildings in Budapest. *Building and Environment*. (2003) (9-10) 1185-1192.
- [27]. Beck K, Al-Mukhtar M. Evaluation of the compatibility of building limestones from salt crystallization experiments. *Geological Society, London, Special Publications*. (2010) 333(1) 111 -118.

Chapitre IV : Effet protecteur des hyphe	es de lichens	

CHAPITRE V : Acquisition et affichage d'images calibrées pour la comparaison visuelle des pierres.

Résumé

Un APN et un écran ont été utilisés pour afficher des images de pierres dans le but de les comparer. Pour cela, trois étapes ont été nécessaires : (1) la calibration de l'APN, (2) la calibration de l'écran, (3) une correction d'éclairage. Chacune des ces trois étapes a été évaluée en terme de rendu des couleurs.

On constate que le choix de l'espace de référence LMS améliore la qualité de la calibration de l'APN par rapport à l'utilisation de l'espace XYZ. En ce qui concerne la correction d'éclairage, sa justesse dépend du type de variation observable dans la composition spectrale de l'éclairage incident et de sa directivité.

La comparaison simultanée des pierres à l'écran permet d'apprécier visuellement leurs différences et leurs similarités. Toutefois, lorsque l'on soumet aux observateurs des images de pierres en dehors de leur futur contexte d'utilisation, il est difficile de trouver un consensus net lorsqu'il s'agit d'identifier un groupe de pierres similaires.

Finalement la méthode d'affichage d'images calibrées ouvre la possibilité de simuler un remplacement dans le but de juger de l'acceptabilité d'un matériau de remplacement en tenant compte de son environnement de destination.

Introduction

L'utilisation d'un APN pourrait se révéler utile pour comparer à l'écran les matériaux de substitution aux matériaux originaux de façon à juger de leur compatibilité visuelle [CHO07, MAR03]. Il permet en effet de capturer de façon simple une image de pierre qui pourra ensuite être comparée aux pierres du bâti existant. La question qui se pose est de savoir dans quelle mesure deux images acquises dans des lieux différents peuvent être confrontées. Ce chapitre présente une chaine de traitement d'images depuis l'acquisition jusqu'à l'affichage, conçue pour afficher des images de façades à restaurer et des images de matériaux de substitution sous une forme permettant la comparaison malgré les différences existant entre les prises de vue.

Pour cela dans un premier temps un APN et un écran ont été calibrés de façon à nous permettre de maitriser la capture et la restitution d'un signal lumineux donné. La justesse des procédés de calibration de l'APN et de l'écran a été évaluée individuellement puis conjointement. L'évaluation de la calibration de l'APN repose sur l'analyse des écarts entre les mesures couleur par spectroradiométrie d'une scène réelle et les valeurs correspondantes sur l'image calibrée acquise. Pour l'écran, l'évaluation repose sur l'analyse des écarts entre les couleurs théoriquement affichées et les couleurs réelles correspondant à la lumière émise par l'écran et mesurée par spectroradiométrie.

Dans un second temps, une correction de l'image basée sur l'ajustement de la balance des blancs et destinée à corriger les effets d'un changement d'éclairage réel a été évaluée. L'évaluation repose sur l'analyse des écarts entre les images corrigées d'une même surface photographiée sous plusieurs conditions d'éclairage différentes. Les pierres étant des surfaces rugueuses, nous nous sommes intéressés à l'effet produit sur la texture visuelle par différents éclairages plus ou moins directionnels. L'anisotropie de l'éclairage a été évaluée à l'aide d'un miroir hémisphérique. L'importance de son impact sur la justesse de la correction d'éclairage a été estimée.

Cette chaîne de traitement d'images a été mise en œuvre dans trois études de cas :

La première a consisté à afficher simultanément seize images de pierres pour juger de leurs similarités et différences.

La deuxième étude porte sur un remplacement virtuel. Ce remplacement a consisté en la superposition d'une image de pierre candidate sur une image de pierre de référence acquise dans des conditions de prise de vue différentes. Pour garantir le rendu des couleurs à l'écran, l'image de la pierre de référence a été affichée de façon à ce que les ratios deux à deux des composantes LMS de la scène réelle et de la scène à l'écran soient conservés. L'image du matériau de substitution a subi une correction d'éclairage pour apparaître telle qu'elle aurait été vue sous l'éclairage appliqué lors de la prise de vue de la pierre de référence.

La dernière étude porte sur la caractérisation de l'aspect visuel texturé des pierres étudiées. Elle montre qu'à partir d'images calibrées, des paramètres de texture ayant une signification perceptuelle peuvent être calculés. Le paramètre calculé dans cette étude est basé sur la distance à laquelle la pierre apparait visuellement uniforme.

1. Evaluation de la calibration

La justesse de la méthode d'acquisition et d'affichage d'images a été évaluée. Dans un premier temps cette évaluation a été menée pour l'APN, puis pour l'écran et enfin pour l'ensemble de la chaine, depuis l'acquisition jusqu'à l'affichage. Le tableau ci-dessous (Tableau V.1) récapitule les données utilisées pour réaliser l'évaluation de l'APN et de l'écran.

Tableau V.1, Liste des données utilisées pour l'évaluation de la calibration de l'APN, de l'écran et de l'ensemble de la chaine d'acquisition et d'affichage.

Type d'évaluation	Données de références	Donnée testées
APN	Triplets LMS du nuancier mesurés par spectroradiométrie. (scène réelle)	Triplets LMS extraits d'une image du nuancier (calculés avec le modèle de calibration de l'APN).
Ecran	Triplets LMS d'un nuancier virtuel mesurés sur l'écran par spectroradiométrie.	Triplets LMS du nuancier virtuel (calculés avec le model de calibration de l'écran).
APN et Ecran	Triplets LMS du nuancier mesurés par spectroradiométrie. (scène réelle)	Triplets LMS du nuancier mesurés sur l'écran par spectroradiométrie.

1.1. Evaluation de la calibration de l'Appareil Photo Numérique

1.1.1 Mise en place

La procédure d'évaluation est schématisée dans la figure V.1 b. La justesse de la calibration de l'APN a été évaluée à partir d'un jeu de mesures distinctes de celles utilisées pour calculer les matrices de conversion M1 (Equ. II.18) et M2 (Equ. II.28). Le choix d'un jeu de mesures distinctes de celui de la calibration permet de tester la capacité de généralisation du modèle de calibration linéaire utilisé dans cette étude. Le jeu de mesures consiste en 24 triplets LMS mesurés sur le nuancier par spectroradiométrie et 24 triplets RAW extraits de l'image du nuancier. Pour obtenir un jeu de mesure distincte de celui utilisé pour la calcule des paramètres du model de calibration, le nuancier à été éclairé avec une source lumineuse d'intensité différente.

Les mesures ont été acquises dans des conditions d'illumination artificielles, similaires aux conditions de l'étape de calibration. Le nuancier a été photographié à une distance de 3 m de façon à cadrer le nuancier au centre de l'image dans une zone inférieur à 20° autour de l'axe optique pour éviter l'effet de vignetage induit par le halo d'éclairage (Figure V.1 a). Les données RAW ont été converties dans deux espaces colorimétriques de référence, le XYZ et LMS.

En parallèle, Les couleurs du nuancier ont été mesurées avec le spectroradiomètre positionné au même emplacement que l'APN par rapport au nuancier. Les spectres ont ensuite été convertis dans les espaces LMS et XYZ (Equations II.15-21).

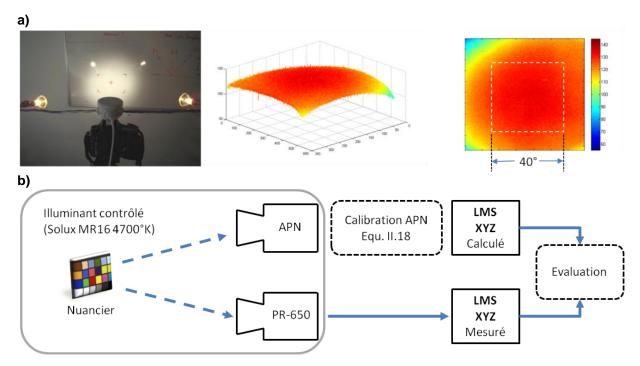


Figure V.1, Procédure d'évaluation de la calibration de l'APN (a) Détermination de la zone uniformément éclairée par le système d'éclairage utilisé pour la calibration et pour l'évaluations. La portion de l'image uniformément éclairée se trouve à 20° de part et d'autre de l'axe optique. (b) Durant la phase de mesure l'APN et le spectroradiomètre PR-650 se trouvent dans la même position par rapport au nuancier (ce qui n'est pas le cas dans ce schéma pour des raisons de compréhension).

1.1.2 Résultats de l'évaluation

Quelque soit l'espace de référence, le coefficient de corrélation des valeurs mesurée et des valeurs calculées est supérieur a 0.99 pour chacun des trois les canaux (Figure V.4). Cependant les coefficients de corrélation sont plus élevés pour l'espace de référence LMS.

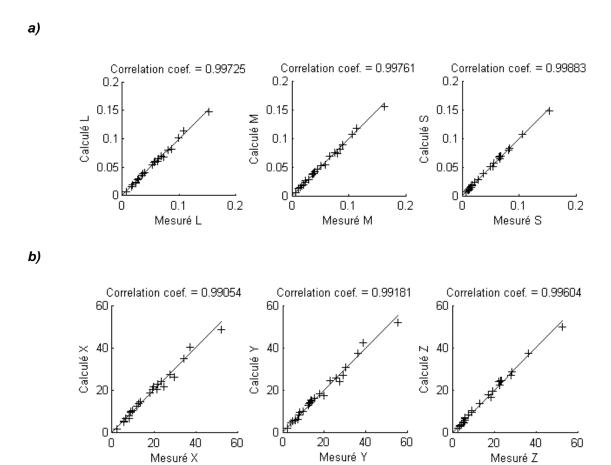


Figure V.4, Comparaison entre les valeurs mesurées et calculées pour la calibration de l'APN. (a) Cas d'une calibration dans l'espace de référence LMS (t=1/30s). (b) Cas d'une calibration dans l'espace de référence XYZ. La droite a une pente = 1.

Certaines couleurs accusent une plus grande erreur de calibration que d'autres. L'écart entre les données mesurées et calculées (données disponibles dans l'Annexe 5) a permis l'estimation de la justesse de la calibration pour chacune des 24 couleurs du nuancier. Les écarts ont été calculés avec la formule de l'erreur quadratique moyenne (RMS). A partir des RMS, un classement des couleurs a été réalisé selon la justesse de la calibration (Tableau V.2).

Tableau V.2, Tableau des erreurs quadratiques moyennes (RMS) générée par la calibration de l'APN. Les RMS sont donnés pour l'espace de référence XYZ et LMS pour le jeu de mesure correspondant à t=1/30s. Le classement indique les couleurs les mieux rendues.

N° Couleur	Nom	RMS (%) XYZ	Classement de rendu XYZ	RMS (%) LMS	Classement de rendu LMS
1	peau foncée	21,2	22*	16,0	22*
2	peau claire	13,3	8	2,0	2
3	ciel bleu	15,7	20	9,2	19
4	feuillage	6,7	2	0,9	1
5	bleu fleur	11,5	5	2,6	3
6	bleu vert	7,3	9	5,9	11
7	orange	15,4	21*	17,0	23*
8	violet bleu	17,8	19	10,8	20
9	rouge modéré	15,0	18	7,4	16
10	violet bleu	15,9	14	6,0	13
11	jaune vert	3,1	1	4,9	8
12	orange jaune	28,0	23*	14,6	21*
13	bleu	8,4	12	5,9	10
14	vert	8,7	17	8,4	17
15	rouge	3,7	4	4,7	7
16	jaune vert	11,9	16	8,6	18
17	magenta	11,5	6	4,4	6
18	cyan	11,2	3	4,1	5
19	blanc	11,8	11	6,1	14
20	neutre 8	13,3	10	3,0	4
21	neutre 6,5	12,2	15	6,3	15
22	neutre 5	13,0	13	5,4	9
23	neutre 3,5	11,3	7	5,9	12
24	noir	29,6	24*	23,6	24*
	RMS moyen (%)	13,2		7,7	

La calibration utilisant l'espace de référence LMS est plus précise qu'en utilisant l'espace XYZ. Comme pour la calibration dans l'espace XYZ, les plus grandes déviations s'observent sur la couleur noire (n° 24) et sur les couleurs orangées (N° 7 et 12). La déviation sur la couleur noire est expliquée par un fort ratio signal sur bruit : en effet le signal noir est très faible et l'APN est en limite de détection. La déviation sur les couleurs orangés pourrait être due à la perte d'information lors de la projection de l'information spectrale sur les axes de l'espace LMS. En effet, les couleurs orangés ont des longueurs d'ondes dominantes autour de 575 à 585 nm, or à ces longueurs d'ondes, les sensibilités correspondant aux canaux Vert et Rouge de

l'APN se recouvrent largement (Figure V.5 a). De plus, la même constatation peut être faite pour les fonctions colorimétriques de référence étant donné qu'elles se recouvrent largement autour de ces longueurs d'ondes (Figure V.5 b).

Toutefois l'utilisation de l'espace LMS améliore globalement la qualité de la calibration par rapport à l'utilisation de l'espace XYZ. Ceci pourrait être expliqué par la similarité entre les fonctions colorimétriques LMS et les courbes de sensibilité spectrales de l'APN. En effet, les courbes observateurs pour l'espace XYZ ne sont pas trois simples distributions monomodales : la courbe $x(\lambda)$ (voir figure V.5 b) possède deux maximums. Pour une calibration linéaire optimale, les courbes de sensibilités spectrales de l'APN doivent être une combinaison linéaire des courbes colorimétriques de l'espace de référence [OHT06, YAM02].

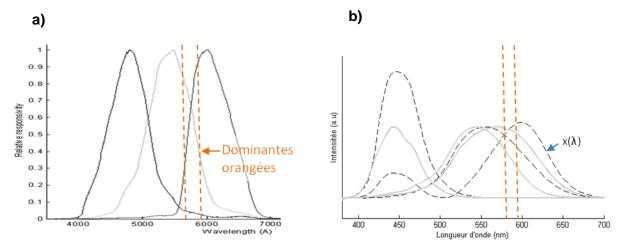


Figure V.5, (a) Sensibilité spectrale relative d'un capteur de Canon 350D. La réponse au pic de chacune des bandes est normalisée à l'unité. Extrait de [AST11]. (b) Lignes pointillé: fonctions colorimétriques X, Y Z. Lignes grises: fonctions colorimétriques LMS.

1.1.3 Analyse du bruit du capteur de l' Appareil Photo Numérique

Une analyse du bruit intrinsèque au capteur de l'APN a été menée pour estimer son impact sur les mesures. Pour cela, une image a été prise avec objectif obturé par son cache durant un temps de pose de 30 secondes. La Figure V.6 a illustre le niveau de bruit noir le long d'un profil d'image noire. Les valeurs numériques engendrées par le bruit sont essentiellement comprises dans l'interval [0 255] (image 16 bits) donc l'essentiel du bruit est contenu dans le premiers bit dans les images au format 8 bits.

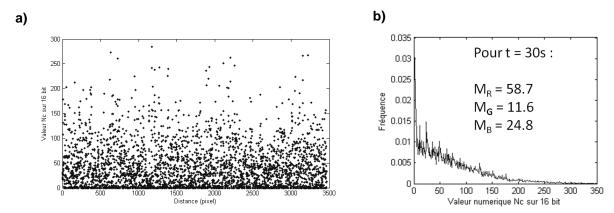


Figure V.6, (a) Représentation du bruit sur le canal R (au format 16 bit) le long d'un profil d'une image prise avec un temps d'exposition t=30s. (b) fréquences des valeurs numériques de l'image noire img307 du canal R et moyennes des trois canaux pour t=30 secondes.

Le bruit noir est considéré comme négligeable.

1.2. Evaluation de la calibration de l'Ecran

Pour quantifier la justesse de la calibration de l'écran d'ordinateur, un jeu de mesures a été acquis directement sur l'écran par spectroradiométrie. Le spectroradiomètre a été positionné à une distance de 1 m de l'écran, soit la même distance que les yeux d'un observateur. L'écran affichait un nuancier virtuel dont les valeurs LMS ont été calculées grâce à une inversion des formules de calibration définies dans le chapitre 2 (Equation II.28 inversée). Le nuancier virtuel à été généré a partir d'une photographie du nuancier Gretag MacBeth de façon à utiliser un jeu de couleur ayant une diversité de couleur similaire au jeu de couleur destiné à l'évaluation de la calibration de l'APN.

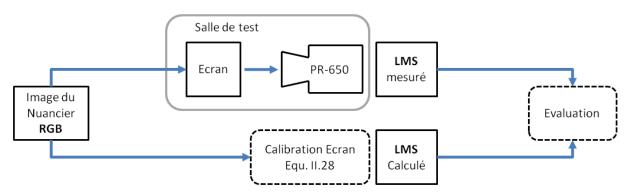


Figure V.7, Schéma de la procédure d'évaluation de la calibration de L'écran. La zone entourée de gris indique que les mesures ont été effectuées dans les mêmes

conditions d'illumination, de positionnement et de réglages de l'écran que pour les tests visuels.

La figure V.8 montre les résultats de la calibration de l'écran. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.99 pour les trois composantes LMS. Les points sont moins dispersés que pour la calibration de l'APN. En revanche on constate l'existence d'une déviation systématique par rapport à la droite de calibration. Les valeurs calculées correspondant aux intensités faibles sont sous estimées. Cette déviation pourrait provenir d'une valeur erronée du gamma supposé de l'écran. La valeur du gamma (γ = 2.2) utilisée pour cette calibration provient des données constructeurs de l'écran et n'a pas fait l'objet d'une vérification. De la même façon que pour la calibration de l'APN, les erreurs relatives ont été calculées pour chacune des couleurs (Annexe 5.3). Le RMS moyen qui en résulte vaut 10.6 %.

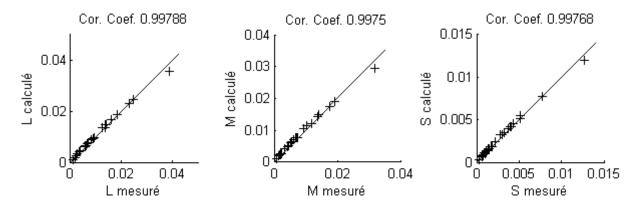


Figure V.8, Comparaison entre les valeurs L, M et S mesurées et calculées par le modèle de calibration de l'écran. La droite a une pente = 1.

1.3. Evaluation conjointe de l'Appareil Photo Numérique et de l'écran.

La calibration conjointe de l'APN et de l'écran a été évaluée par comparaison entre des composantes LMS d'une scène réelle (le nuancier MacBeth) et des composantes mesurées sur l'écran affichant l'image de la scène réelle. La procédure d'évaluation est schématisée dans la Figure V.9. La scène réelle a été photographiée sous des conditions d'éclairage ajustées de façon à ce que les composantes LMS du blanc (carreau n° 19) soient inferieures à celles du LMS maximum affichable à l'écran (**LMSbe**) correspondant aux valeurs RGB=(255,255,255). Cet ajustement

garantissait que les valeurs de luminance du nuancier étaient dans la gamme de celles que pouvait émettre l'écran.

Dans le cas d'une scène ayant un niveau de luminance non reproductible à l'écran, la pertinence perceptive de l'affichage peut être évaluée par la comparaison des rapports entre composantes (chapitre 6, figure 6).

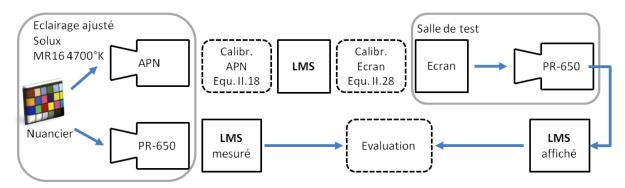


Figure V.9, Schéma de la procédure d'évaluation du rendu colorimétrique de l'ensemble de la chaine d'acquisition et d'affichage.

La figure V.10 montre les résultats de la calibration de la chaine d'acquisition et d'affichage dans son ensemble. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,98 pour les trois composantes L, M et S. La dispersion des valeurs observée résulte de la propagation des erreurs tout au long de la chaine. Le RMS moyen est de 14.2 % (Annexe 5.4).

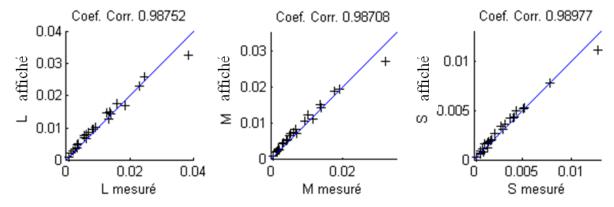


Figure V.10, Comparaison des valeurs L, M et S mesurées sur la scène réelle et les valeurs L, M et S mesurée sur la scène affichée à l'écran. La droite a une pente = 1.

2. Evaluation de la correction d'éclairage.

Dans une démarche de recherche de pierres de substitution, il est indispensable de comparer les matériaux candidats avec l'élément bâti à restaurer dans des conditions d'éclairage similaires. Il n'est pas toujours possible de rassembler sur une même prise de vue une pierre de référence et les pierres candidates pour la substitution. Ainsi une correction d'éclairage doit pouvoir être préalablement appliquée à des images de pierre avant de les afficher simultanément à l'écran. Si aucune correction d'éclairage n'est appliquée, il n'est pas possible de départager les différences observables entre les deux images dus aux effets liés à l'éclairage et des effets résultant d'une différence entre les caractéristiques des matériaux eux-mêmes : l'évaluation de l'impact perceptif de la restauration devient alors impossible. Les étapes de calibration d'écran et d'APN ont été évaluées précédemment en termes de justesse dans le rendu des couleurs, la même démarche a été appliquée pour la correction d'éclairage.

2.1. Principe d'une correction d'éclairage

La chaine de traitement utilisée pour afficher plusieurs images de pierres dans le but de les comparer visuellement est résumée dans la figure V.14. Le principe consiste à ajuster la balance des blancs de façon a ce que les composantes de la mire soient égales pour toutes les images à comparer. Cet ajustement consiste simplement en un changement de pente des fonctions de transfert linéaires appliquées initialement aux canaux R et B. Les données d'entrées sont :

- 1. l'image brute d'un moellon candidat au format RAW,
- 2. Les composantes du Blanc scène (Bs), lues sur la mire incluse dans l'image du moellon candidat.
- 3. les trois composantes d'un blanc de référence (Br), extraites sur la mire incluse dans l'image de la façade.
- 4. La distance d'observation à simuler (D).

Cette chaine de traitement permet de générer trois types de sorties :

- Une image de pierre destinée à être affichée sur l'écran calibré dans la salle de test (format RGB).
- 2. Les composantes XYZ ou Lab moyennes du moellon. Cette couleur moyenne correspond à celle qu'aurait le moellon vu à une distance suffisamment grande pour que la taille des hétérogénéités de la texture soit petite devant l'acuité spatiale de l'œil humain.
- 3. Une image formatée selon la norme sRGB destinée aux écrans en mode réglage usine. La norme sRGB est partagée par la plupart des constructeurs, ce qui permet d'avoir une idée de l'apparence d'une image calibrée sans être nécessairement dans la salle de test.

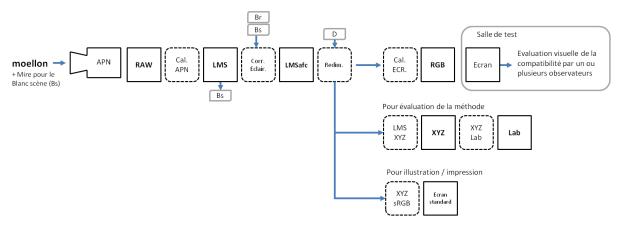


Figure V.14, Schéma de la chaine de traitement de l'image appliqué à un moellon pour trois utilisations différentes : La visualisation, l'extraction des composantes chromatiques moyennes, et l'édition de figures. Bs : Banc de la scène. Br : blanc de référence (pris sur la façade à restaurer si possible). D : distance simulée.

2.2. Evaluation de la correction d'éclairage.

2.2.1 Mise en place

Le principal objectif de l'évaluation de la correction d'éclairage est d'estimer les écarts de couleurs induits par cette correction. L'évaluation de la correction d'éclairage a été menée sur une série d'images de la même surface photographiée sous différents éclairages. L'objectif était de comparer ces images après correction d'éclairage. La comparaison a été basée sur l'écart de couleur moyen entre les images.

Pour cela un moellon a été photographié en condition naturelle (à la lumière du jour) dans douze situations différentes. Les différentes conditions d'éclairage ont été obtenues en faisant varier les lieux d'exposition du moellon II a été ainsi possible d'induire de façon réaliste des variations d'intensité et de composition spectrale de l'éclairage ainsi qu'un changement dans la direction d'éclairage. Le moellon a été directement ou indirectement éclairés par la lumière du jour. Un éclairage de type « diffus » a été obtenu en exposant le moellon à l'extérieur sous un ciel légèrement voilé (images n° 1, 2, 3, 4, 5, 7, 12, de la figure V.13 a). Un éclairage plus directif c.à.d. dont les rayons proviennent d'un angle solide réduit a été obtenu en intérieur à proximité d'une fenêtre à travers laquelle la surface était éclairée (images n° 6, 8, 9, 10, 11). La correction d'éclairage a été appliquée en prenant le blanc de la mire de l'image n°1 comme blanc de référence (Br).

2.2.2 Calcul de l'écart de couleur

Les composantes Lab ont été calculées en faisant la moyenne des composantes XYZ sur l'image du moellon puis en convertissant le résultat au format Lab en prenant le triplet XYZ de la mire de l'image n° 1 comme blanc de référence. Par la suite, l'écart de couleur Delta E (Equation II.10b), a été calculé entre toutes les images et l'image de référence n° 1. Le calcul de l'écart de couleur Delta E rend compte de la justesse du procédé de correction d'éclairage : plus l'écart entre l'image corrigée et l'image de référence est faible, plus la correction d'éclairage est juste. Un écart nul signifie une correction d'éclairage sans biais.

2.2.3 Estimation de la teinte de l'éclairage

Les différences d'éclairage entre les douze moellons peuvent être caractérisées par leurs différences d'intensité (changement de la composante Y), et aussi par leurs différences de composition spectrales. Pour chacun des moellons, la composition spectrale de l'éclairage a été exprimée par le rapport entre les composante X/Y et Z/Y du blanc de la mire (bs). Ces rapports rendent compte de la teinte de l'éclairage.

Le moellon de pierre de Beaulieu choisi pour l'expérience est un calcaire coquillier particulièrement poreux (nt > 0,3). Les pores les plus gros sont visibles à l'œil et forment des cavités jusqu'à plusieurs millimètres de profondeur susceptibles d'induire des effets d'ombres perceptibles dans le cas d'un éclairage non isotrope. Un paramètre relatif à la direction de l'éclairage a été défini par le pourcentage de surface notée S_{80} occupée par les pixels de l'image du miroir hémisphérique les plus lumineux et cumulant 80 % de la luminance. Une faible valeur de S_{80} caractérise un environnement lumineux dont l'essentiel de l'énergie provient d'un angle solide réduit (éclairage très directionnel).

2.3. Résultats de l'évaluation

La figure V.13 montre les images avant et après la correction d'éclairage. Sur un écran, les différences entre les douze images corrigées sont à peine perceptibles. En effet, la correction d'éclairage induit des écarts inhérents au procédé utilisé. Toutefois, l'analyse de ces écarts peut être utile en vue d'identifier les limites de la méthode de correction d'éclairage ainsi que les précaution a prendre pour les éviter au maximum.

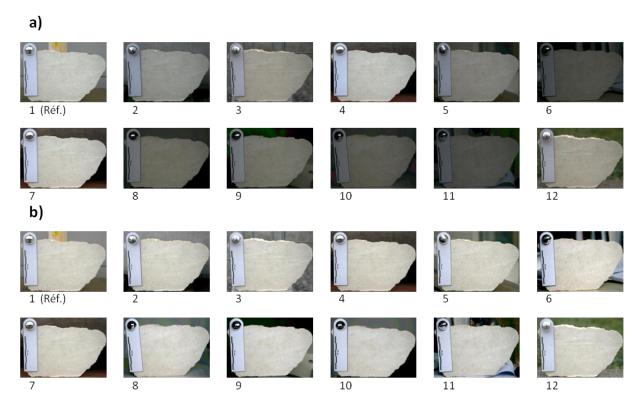
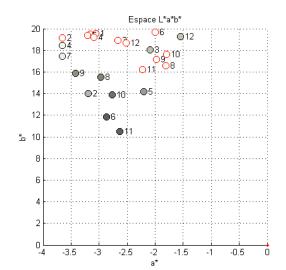


Figure V.13, Correction d'éclairage appliquée à une pierre de Beaulieu photographiée sous un éclairage de type lumière du jour d'intensités et de directions variables. (a) images originales au format sRGB. (b) Images corrigées avec le blanc de référence de l'image n° 1, puis converties au format sRGB.

La figure V.14 montre les composantes Lab du moellon avant et après la correction d'éclairage. Après correction d'éclairage, toutes les mires blanches ont les mêmes coordonnées chromatiques que la mire blanche de l'image n°1 (Annexe 5.5). Le plus grand écart de couleur entre couleurs moyennes du calcaire touche l'image n°6 dont la couleur s'écarte de 4.4 Delta E par rapport à l'image n°1 (Annexe 5.5). Le delta E maximum entre toutes les images atteint une valeur de 4.6.



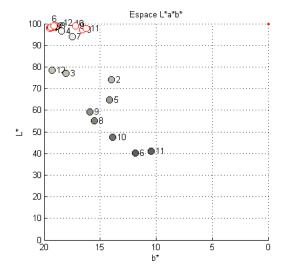


Figure V.14, Couleur moyenne des images du moellon de pierre de Beaulieu avant et après la correction d'éclairage dans l'espace Lab. (Ronds entourés de noir) Coordonnées de la couleur moyenne du moellon avant la correction d'éclairage (Ronds entourés de rouge) Couleurs moyennes après la correction d'éclairage.

Plus le rapport X/Y est différent de l'éclairage de référence, plus l'écart de couleur est grand, mis à part pour le cas particulier de l'image n° 11 (Figure V.18). La valeur du rapport X/Y permet de distinguer les éclairages d'intérieur des éclairages d'extérieurs. Le même constat est fait pour le rapport Z/Y. L'augmentation de X/Y et Z/Y pour les images d'intérieur montre que la lumière incidente a perdu de son intensité dans les longueurs d'ondes correspondantes au jaune. Ces résultats confirment que plus la composition spectrale de l'éclairage est proche de celle de l'éclairage de référence, plus la correction est juste.

En ce qui concerne d'éventuels effets liés à un éclairage directionnel, mis à part l'image n° 11, plus l'éclairage est directionnel, plus l'écart de couleur à la référence est grand. Cependant l'effet de la directionnalité de l'éclairage ne peut être séparé de celui de la composition spectrale car dans notre expérience ces deux paramètres sont liés: Les éclairages les plus directionnels sont aussi ceux qui proviennent d'un éclairage d'intérieur. Finalement, à l'exception de la surface n°11, l'erreur de la correction d'éclairage augmente avec une augmentation de la directionnalité de l'éclairage et avec les variations de teintes de l'éclairage.

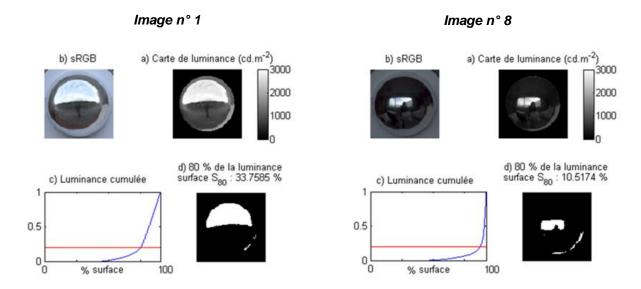


Figure V.17, Estimation de la directionnalité de l'éclairage pour les images n° 1 et n° 8. (a) Carte de luminance du miroir hémisphérique. (b) format sRGB pour illustration. (c) Somme cumulée de la luminance pour tout les pixels classés par ordre croissant. La droite représente le seuil à 20% (d) Seuillage de la carte de luminance indiquant les directions d'où provient 80% de la luminance.

L'erreur sur la correction d'éclairage pourrait être due à plusieurs facteurs :

- Les effets d'ombre induits par la rugosité de la surface et par l'inclinaison et la plus ou moins grande directionnalité de l'éclairage modifient la texture du signal lumineux émis par la surface. Cet effet est d'autant plus grand que la surface est rugueuse et que l'éclairage est rasant ou provenant d'un angle solide réduit.
- Les bandes passantes des trois filtres du capteur de l'APN se recouvrent (Figure V.5). Ce recouvrement implique que deux éclairages de compositions spectrales différentes peuvent être caractérisées par les mêmes triplets dans l'espace du capteur (couleur métamères pour l'APN).
- L'effet de l'inclinaison de la mire par rapport à l'axe optique de l'APN n'est pas pris en compte. La mire blanche n'étant pas une surface parfaitement lambertienne il se peut que les variations d'inclinaison modifient l'intensité des composantes du blanc.

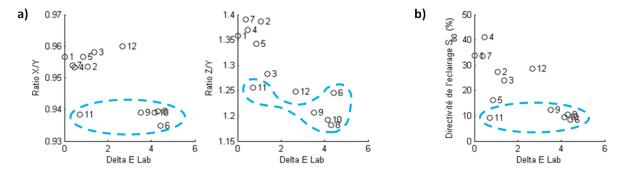


Figure V.18, Relations entre l'erreur de la correction d'éclairage (estimé par Delta E Lab) et trois paramètres mesurés sur les images. (a) ratio X/Y et Ratio Z/Y. (b) directionnalité de l'éclairage (estimée par le pourcentage S₈₀). La zone en pointillés indique les surfaces photographiées en intérieur.

3. Exemples d'application

Dans cette partie, quelques exemples d'application de la procédure décrite précédemment sont présentés. Le premier exemple montre quatre pierres photographiées sur la muraille d'Aigues-Mortes et sis pierres de remplacement candidates affichées simultanément. La deuxième application est un exemple de substitution virtuel. Le dernier exemple propose de classer les pierres selon un paramètre de texture qui rend compte de la perceptibilité des détails texturaux à différentes distances.

3.1. Affichage simultané d'images à comparer

A l'occasion d'un chantier de restauration de la Muraille d'Aigues-Mortes, des échantillons ont été collectés sur le monument et dans des carrières de pierres pouvant fournir des pierres de remplacement. Les échantillons ont été sciés à la scie diamantée puis photographiés selon la procédure décrite dans le Chapitre II §3.4. Les images ont été traitées selon le schéma de la figure V.14 de façon à obtenir des images au format sRGB comparables entre elles (Figure V.19).

A première vue, cette mosaïque d'images met en évidence les pierres les moins semblables aux pierres d'origine (telles que BG2). Cependant, il n'est pas aisé de juger de la compatibilité de ces pierres en dehors du contexte de restauration.

Pierres d'origine Pierre d'Aigues-Mortes (déposées de la Porte de la Reine) 10 cm Pierres candidates Pierre de Beaucaire (Abbaye de St Roman) Pierre de Beaucaire (Roc des Mourgues) Pierre de Beaucaire (Carrière Gaudon) Pierre de Beaulieu (carrière Proroc) Pierre de Beaulieu (carrière Farrusseng) Pierre de Vers-Pont-du-Gard

Figure V.19, Images d'échantillons de pierres de la muraille d'aigues Mortes et d'échantillons de pierres candidates au remplacement. Ces images ont été traitées selon le schéma de la figure V.14. Le blanc de référence est celui de l'image AM1.

3.2. La distance d'observation : Effet sur le contraste maximum

Les pierres présentent des surfaces colorées plus ou moins texturées en fonction de leur nature et de leur état de surface. La problématique liée à la caractérisation de la texturation visuelle de la pierre a été abordée sous l'angle de la détermination d'une distance d'homogénéisation (distance à partir de laquelle la texturation n'est plus visible) basée sur la prise en compte de l'acuité de l'œil. Les images de pierres de la figure V.19 ont été redimensionnées successivement (voir procédure : Chapitre II § 4.1) de façon à simuler des distances d'observation croissantes (Equation II.27). Pour chaque distance simulée, l'écart de couleur maximum parmi tous les pixels de l'image a été calculé. Cet écart de couleur a été tracé en fonction de la distance d'observation pour chacune des pierres (figure V.21). Pour un écart de couleur maximum égal à 5 Delta E, les pierres peuvent être classées selon la taille des éléments visibles de leur texture. Autrement dit, La pierre RB2 apparaitra uniforme à une distance d'observation de 5 m alors que BG2 le sera à partir de 50 m (Figure V.21b). Cette méthode de classement pourrait être utile pour discriminer des pierres ayant la même couleur moyenne. Pour cette étude le contraste maximum visible a été fixé à 5 Delta E, cependant un test visuel pourrait être envisagé pour fixer cette valeur à partir de l'avis d'une série d'observateurs. Cette méthode ne tient pas compte de la transmittance et la diffusion de l'atmosphère qui modifient les couleurs perçues pour les grandes distances.

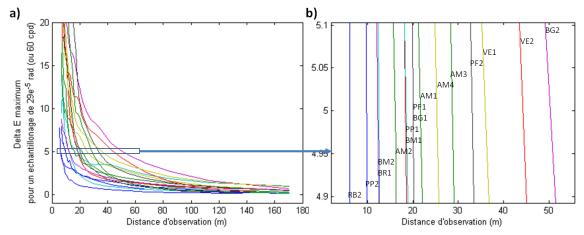


Figure V.21, Décroissance du contraste maximum perceptible (Delta E max) en fonction de la distance d'observation. (a) Ensemble des courbes pour les échantillons de la figure 19. (b) Classement des pierres en terme de distance d'homogénéisation pour un Delta E maximum observable sur la surface accepté égal à 5.

3.3. Remplacement virtuel : prise en compte de l'éclairage local

La simulation d'un remplacement nécessite deux images calibrées : l'image d'une façade et l'image d'une pierre candidate pour le remplacement. Le blanc de référence (Br) et le blanc de la scène (Bs) sont récupérés sur les mires blanches des deux images (Figure V.22).

L'opérateur de rendu global (Equation II. 30, chapitre II) est appliqué à l'image de la façade. De cette façon les rapports entre les composantes L, M, et S sont conservés entre la façade réelle et l'image de la façade affichée à l'écran. Par la suite la correction d'éclairage est appliquée à l'image de la pierre de remplacement (Equation II.38, chapitre II). De cette façon la pierre de remplacement apparaît telle qu'elle serait vue sous l'éclairage de la façade.

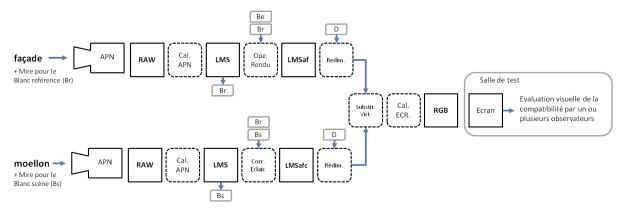
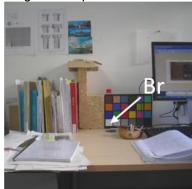


Figure V.22, Chaine de traitement de l'image pour un remplacement virtuel destiné à être visualisé dans une salle de test pourvue d'un écran calibré. Bs : Banc de la scène. Br : blanc de référence (pris sur la façade à restaurer si possible). D : distance simulée.

La procédure de la Figure V.22 a été appliquée dans un premier temps sur deux images prises au laboratoire ici nous n'avons pas utilisé une image de façade mais l'image d'un moellon de grande taille placé à la verticale sur une table de bureau. L'image représentant l'élément candidat à un appariement n'est pas la représentation d'une pierre de remplacement mais une partie de la surface du moellon acquise à plus petite distance et sous un éclairage différent. Cette expérience volontairement simplifiée nous a permis d'examiner l'efficacité de nos procédures en faisant fi de la problématique portant sur les différences de texture visuelle inhérente au matériau lui-même. L'image de référence été prise à 1.5 m de distance (Figure V.23a). L'image candidate a été prise à 0.4 m de distance (Figure

V.23b) sous un éclairage un peu moins intense que pour la première image. Un autre remplacement virtuel est visible dans l'ANNEXE 6 (figure 4).

Images de départ



a) Image de référence. Distance de prise de vue = 150 cm.

Bs

b) Image du moellon.Distance de prise de vue = 40 cm.Bs : Blanc de la scène.

Br : Blanc de référence.

Remplacements virtuels



d) Remplacement sans correction d'éclairage. ΔE : différence entre l'originale et le remplacé.



e) Remplacement avec correction d'éclairage, sans mise à l'échelle.



f) Remplacement avec correction d'éclairage et mise à l'échelle. ΔE : différence entre l'originale et le remplacé.

Figure V.23, Exemple de remplacement virtuel avec correction d'éclairage et mise à l'échelle appliquée à un moellon de pierre du pont du Gard.

Conclusions

Ce chapitre nous a permis de mettre en avant les avantages liés à l'adoption de l'espace de référence LMS: celui-ci donne en effet de meilleurs résultats de calibration que l'espace XYZ. La correction d'éclairage proposée permet de comparer des images prises sous des éclairages différents (dans une gamme de variations raisonnable) avec un écart maximum estimée dans notre cas à 4.6 Delta

E. Cette erreur est due à une variation de la composition spectrale de l'éclairage et dans une moindre mesure à l'anisotropie directionnelle de l'éclairage combinée à la rugosité de la pierre. L'affichage simultané d'une mosaïque d'images de pierres corrigées de l'éclairage permet bien de juger de leur similarité de façon non contextuelle. Cependant, à partir de cette mosaïque d'images, l'identification d'un groupe de pierres compatibles entre elles n'est pas aisée si l'on souhaite aborder le problème du contexte d'utilisation des matériaux. La similarité perceptive entre matériaux est dans notre cas une propriété fortement dépendante du contexte de leur mise en scène. L'environnement visuel de destination doit alors être pris en compte lors d'une simulation de remplacement.

D'autres procédés de calibration pourraient être évalués, tels que les 3DLut ou les réseaux de neurones [LEO06]. Les effets de l'absorption atmosphérique devraient êtres pris en compte dans la simulation de la distance d'observation. L'utilisation d'images hyperspectrales dans la bande passante du visible pourrait se révéler plus précises pour une correction d'éclairage.

CHAPITRE VI. Détermination de gammes de couleur esthétiquement compatibles pour le remplacement des pierres dans les monuments.

Article 2 : Color thresholds for aesthetically compatible replacement of stones on monuments

Résumé en français

Un test visuel a été mené pour trouver la gamme de couleur dans laquelle une pierre de remplacement est esthétiquement compatible. Cette étude décrit une chaîne de traitement d'images couleur calibrées comprenant les étapes d'acquisition et d'affichage, qui a été utilisée pour simuler des remplacements de pierre sur une image réaliste du monument. A partir de cette méthode d'affichage, un protocole de test visuel a été conçu pour localiser les seuils de couleur qui séparent un remplacement perceptibles d'un remplacement imperceptible. Une étude de cas a été réalisée sur les remparts de la cité médiévale d'Aigues-Mortes (Sud de la France). Quinze observateurs naïfs ont jugés 2160 propositions de remplacements de pierre artificielles. Les réponses des observateurs (acceptation ou rejet) ont été utilisées pour calculer les seuils de couleur selon 3 axes dans un espace colorimétrique de couleur indépendant du périphérique d'acquisition et physiologique (LMS). Les résultats montrent que les seuils de couleur ne sont pas centrés sur la couleur moyenne du monument. Par ailleurs, les couleurs claires ne sont pas acceptées, même si celles-ci apparaissent dans le mur d'origine. Ces seuils de couleur constituent un ensemble de critères quantitatifs pour la sélection de pierres esthétiquement compatibles.

Mots clés : pierre / substitution / couleur / compatibilité / camera / calibration / test visuel.

Title: Color thresholds for aesthetically compatible replacement of stones on monuments

Journal: Color Research and Application

Article history:

Received 09 September 2011

Accepted 17 November 2011

Available online xxx

Authors:

Surname	Forename	Affiliation	E-mail Phone Fax
Concha-Lozano*	Nicolas	1	nicolas.concha-lozano@mines-ales.fr +33(0)4 66 78 53 12 +33(0)4 66 78 53 65
Lafon	Dominique	2	dominique.lafon@mines-ales.fr +33(0)5 59 30 54 25 +33(0)4 66 78 53 65
Sabiri	Noura	2	noura.refik-sabiri@mines-ales.fr +33(0)5 59 30 54 25 +33(0)4 66 78 53 65
Gaudon	Pierre	1	pierre.gaudon@mines-ales.fr +33(0)4 66 78 56 62 +33(0)4 66 78 53 65

^{*} Corresponding author

Affiliation:

- 1 Department of civil engineering, Ecole des Mines d'Alès, 7 rue Jules Renard, 30100 Alès, France
- 2 Department of sensorial properties, Ecole des Mines d'Alès, 2 avenue Pierre Angot 64053 Pau France

Abstract

A visual test was conducted to find color ranges in which a replacement stone is aesthetically compatible. This study describes a color calibrated image chain processing, from acquisition to display, that was used to simulate stone replacements on a realistic image of monument. Then a visual test protocol was designed to locate color thresholds which separate a perceptible from an imperceptible replaced stone. A case study has been performed on the Aigues-Mortes medieval city walls (South of France): Fifteen naive observers rated 2160 proposals of simulated stone replacements. The observer's answers (acceptance or rejection) were used to compute color thresholds along 3 colorimetric axes in a physiological and device independent color space (LMS). The results show that color thresholds are not centered on the mean color of the monument. Furthermore, lighter colors are not accepted although these appear in the original wall. These color thresholds constitute a set of quantitative criteria for aesthetically compatible stones.

Keywords: stone; replacement; color; compatibility; camera; calibration; visual test.

Introduction

The reconstruction of architectural heritage requires proper selection of replacement materials. For stone buildings, two main criteria are required: durability and aesthetic compatibility [1, 2]. Where possible, the stones should be extracted from the original quarry but most often the quarry is unknown, worked-out or already urbanized so the original stones are no longer available [3]. Therefore replacement materials have to be chosen from commercially available stones. Their required specifications are usually accurate with regard to mechanical and water transfer properties [4-7]. In practice, the ranges of compatible properties values are usually defined around those of the original stone [8, 12].

Regarding aesthetic properties (color and texture) the same criterion based on comparison between the original and the candidate materials can be applied [9]. In this way, several studies have addressed this issue with different measurement methods and compatibility indexes. The color can be estimated by simple visual comparison, using a gray or a color chart [10]. This method is interesting because it integrate the surrounding environment during color appreciation. A key study was conducted by Brimblecombe and Grossi who used both color chart and a questionnaire to investigate the public perception of the blackening of some historic buildings [11]. However visual comparison depends on lighting conditions and interobserver variability.

To overcome these limitations, a color can be encoded by a three-component vector (e.g. XYZ or LMS) calculated from the spectral radiance multiplied by a set of three fundamental curves [12]. Moreover under a controlled illuminant (e.g. with integrating sphere spectrophotometer) color components can be calculated for any illuminants (e.g. D65) from spectral reflectance. In the field of cultural heritage conservation, spectrocolorimeters are used to investigate the color change induced by roughness and gloss [13, 14] or to monitor soiling rates and biodegradation [15, 16]. In a comprehensive study of Prieto et al. about the replacement of roof tiles, a compatibility index has been defined based on color differences [17]. In the same manner Rodrigues and Grossi have proposed to use color difference between a candidate stone and a reference as a component of a synthetic compatibility indicator

[18]. Nonetheless, the access to statistical parameters of texture requires a suitable number of measurements which increases with the level of heterogeneity [19].

Another way to assess both color components and texture is the use of calibrated camera. Calibration procedures have been well-tested and approved [20-22]. Then image processing was used to study changes in the appearance of a paving stone depending on the viewing distance [23] and as a diagnostic tool using different segmentation strategies [24-27].

Finally, aesthetic compatibility was usually evaluated by qualitative or quantitative comparison between a candidate stone and the original one. However, most monuments are composed of a color palette due to the natural diversity and ageing of their stones. Without a unique color reference, there is no simple way to predict the visual compatibility. Color calibrated images could be used to determine compatibility thresholds without neglecting the visual surround of the replaced materials.

This study focuses on a recurring debate about visibility of reconstructed parts in architectural heritage. Sometimes, replaced materials must be distinguished from the original ones to meet with restoration charters [28] or to point out hypothetical additions [29]. In other cases the new materials should not show up against the ancient background in order to preserve the visual reading of monuments [30, 31]. The choice between these two options is usually determined by the restorer, guided by a doctrine or by the uniqueness of the monument. The main issue is that color boundaries between unperceived and perceived replacement remain complex to predict: these depend both on the color distribution of the monument and on the discrimination thresholds of the human visual system. The aim of this study was to find a way to locate color thresholds which separate a perceptible (defined here as incompatible) than an imperceptible (compatible) replacement stone. For this, we suggest an approach divided in two stages: First, a color calibrated image chain processing from acquisition to display is described. This protocol shows how to calibrate a camera and a screen in order to display colorimetrically calibrated images. Secondly, a visual test designed to locate compatibility thresholds in a device independent color space is presented. The visual test was based on observer judgments about a set of replacement proposals. Afterward a case study was performed on the medieval ramparts of Aigues-Mortes in order to point out the limits and advantages of the proposed methodology. The resulting compatibility thresholds are then discussed regarding the color statistics of the studied monument (mean and histogram).

1. Experimental section

1.1. Camera calibration

The camera (Canon 7D 18Mpix CMOS and CANON EFS 60 mm lens) was used with fixed settings (aperture of 2.8, shutter speed of 1/1000 s and iso of 100). Images were stored in .CR2 format (raw file). The raw files were then converted in .TIF format using a converter (DCRAW.exe v9.07) with the following arguments: dcraw.exe g-W-1 1-T-q 0 raw_file.CR2 [32]. A 3x1 column vector RAW has been defined for each pixel whose components correspond to the three channels of the .TIF image. The calibration consists in transforming RAW data recorded by the camera in a device independent color space. For this, 24 RAW vectors where extracted from an image of a color chart (GretagMcBeth ColorChecker) illuminated uniformly with halogen lamps (Solux MR16, 4700K) emitting a continuous spectrum close to daylight [33] in a closed box. Each RAW vector corresponds to one colored patch of the color chart. Simultaneously, the spectral radiance was measured by a spectroradiometer (PR650 PhotoReserch with 4 nm of spectral resolution between 380 and 780 nm) on each color patches (Fig. 1A). In this study we have chosen to use a device independent color space which the co-ordinates correspond to the Long, Medium and Short cones stimulations (LMS color space). The **LMS=** (L, M, S) vectors where calculated using spectral radiances L_λ (W·sr⁻¹·m⁻²·nm⁻¹) and the 3 normalized Cone Sensitivity Functions L_CSF $_{\lambda}$, M_ CSF $_{\lambda}$ and S_CSF $_{\lambda}$ adopted by the International Commission on Illumination (CIE) and based on the Stiles and Burch 10-deg Color Matching Functions [34]. Thus, the **LMS** components were:

$$L = \int_{390}^{830} L_{\lambda}(\lambda) \times L_{CSF_{\lambda}}(\lambda) \times d\lambda$$
 (1)

$$M = \int_{390}^{830} L_{\lambda}(\lambda) \times M_{CSF_{\lambda}}(\lambda) \times d\lambda$$
 (2)

$$S = \int_{390}^{830} L_{\lambda}(\lambda) \times S_{-}CSF_{\lambda}(\lambda) \times d\lambda$$
 (3)

Then the **RAW** vectors were converted into LMS space by a linear transform:

$$LMS = M1.RAW + \varepsilon \tag{4}$$

The 3×3 matrix **M1** was calculated by minimizing the length of the residual vector $\|\epsilon\|$ using the MATLAB solver (mldivide) from the 24 **RAW** – **LMS** couples [35]. The linear calibration model requires a proportionality of input data (RAW) with the luminance. Therefore particular attention was paid while taking pictures in order to bound the **RAW** components below the critical value Vc = 170 given in Figure 2.

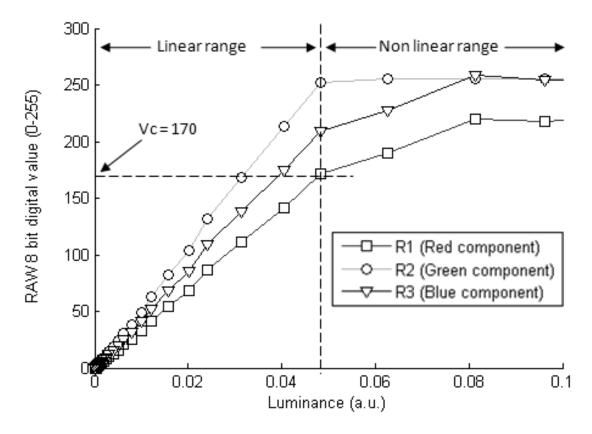


Fig. 2. Linear range of photoreceptors R (squares), G (circles) and B (triangles). Above the critical value Vc=170, type R photoreceptors are considered saturated since its responses are not linear with luminance.

1.2. Screen calibration

Images were displayed on a 22 in. EIZO ColorEdge CG303W, with screen resolution of 1920×1200 pixels, adjusted gamma curve (γ = 2.2) and 270 cd.m⁻² of maximum luminance. The screen was plugged into a standard graphics card (ATI RADEON HD 2400 PRO) displaying **RGB** = (R₁, R₂, R₃) vectors. In the same way as for the camera, the screen calibration consists in finding the transform that converts displayed **LMS** stimuli to their corresponding **RGB** input vectors. For this, 24 **RGB** vectors were chosen to cover the widest gamut of the screen and were displayed in full screen. For each displayed color, the spectral radiance was measured by the PR650 spectroradiometer in order to obtain the corresponding **LMS**_{scr} vectors emitted by the screen (Fig. 1B). However the **RGB** components are not linear with luminance. This nonlinearity is commonly called "gamma function". Thus a linearization via a $1/\gamma$ exponent was applied before the linear transform:

$$\begin{bmatrix} R_1 \frac{1}{\gamma} \\ R_2 \frac{1}{\gamma} \\ R_3 \frac{1}{\gamma} \end{bmatrix} = \mathbf{M2.LMS}_{scr} + \mathbf{\epsilon}$$
 (5)

The 3x3 matrix **M2** was calculated by minimizing the length of the residual vector $\|\epsilon\|$ with the same method as for **M1** from the 24 **RGB** – **LMS**_{scr} couples. Given that luminance range of the screen (0 to 270 cd.m⁻²) is much lower than those of the real scenes (up to 2200 cd.m⁻²) a global tone mapping operator has been applied before displaying (Fig. 1C). The necessary prerequisite of the tone mapping operator was the exact color rendering i.e. the conservation of the LMS components ratios between real and displayed stimulus. Thus the tone mapped **LMSdisp** vectors were computed such as:

$$LMS_{disp} = \frac{M_{\text{max screen}}}{M_{\text{max scene}}}.LMS$$
 (6)

With $M_{\text{max screen}}$ the maximum M component displayable by the screen, $M_{\text{max scene}}$ the maximum M component of the scene.

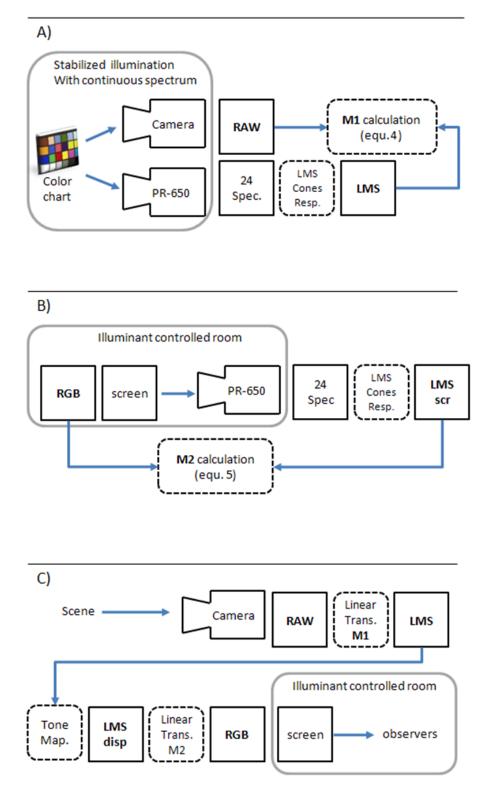


Fig. 1. (A) Schematic of the camera calibration procedure from RAW data to the LMS tristimulus using a spectroradiometer. (B) Screen calibration procedure using a spectroradiometer. (C) Image processing chain used for displaying colorimetrically calibrated images

1.3. Calibration accuracy estimation

The accuracy of color rendering was estimated in order to report the limitations of the proposed display method. For each 24 **LMS** vectors measured on the color chart (i.e. real scene), two ratios have been calculated: LM = L/M and SM = S/M. Then the same ratios have been calculated from **LMSscr** vectors measured directly on the displayed color chart (i.e. displayed scene). The differences between the ratios of the real and displayed scene account for the overall color accuracy of the proposed color rendering method.

1.4. Studied site

The fortified city of Aigues-Mortes is located in Languedoc-Roussillon region on the western Rhône delta (South of France). The Fortifications, ramparts and towers of the medieval city are a typical testimony of military architecture in urban wetland of XIIIth century. The surrounding wall of the city is 1.6 Km long and over 10 m in height (Fig. 3A). The monument has the peculiarity to exhibit a variety of textures and colors. It was built with biodetritic limestones extracted from several quarries and having a wide range of porosity [8]. Moreover its heterogeneous appearance was intensified on account of successive restorations, different cutting tools (e.g. mallets, adzes, bouchards, toothed hammers, chisels, ect.) and by differential ageing. In some cases, damaged stones have been replaced by loud colored cement (orange blocks in Fig. 3B). An image of the southwest facade was acquired with the camera 20 m away under a slightly overcast sky for a more diffuse lighting.

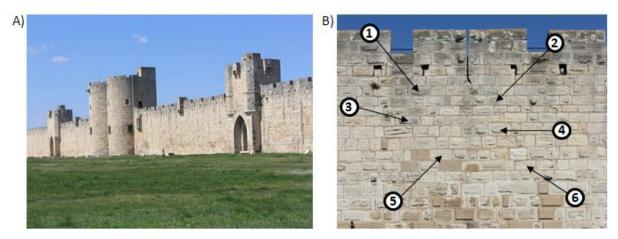


Fig. 3. (A) View of the South-western ramparts of the Aigues-Mortes medieval city. (B) The image of the wall with the 6 locations of tested stones.

1.5. Visual Test

The visual test was conducted in a room enclosed by opaque black curtains. The furniture was a screen, a table, a mouse and a chair (same configuration as for the screen calibration). The distance d = 1 m between the screen and eyes of the observers (Fig. 4A) was calculated such as the dot pitch $Dp = 2.969 \times 10^{-4}$ m was equal to normal separable acuity $\alpha = 2.909 \times 10^{-4}$ rad [36] in order to avoid pixelisation:

$$d = \frac{Dp}{2.\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = 1.02 \text{ m} \tag{7}$$

All observers had normal color vision. Images were displayed as described in Figure 1C. The simulated replacement consisted on a simple superimposition of a synthetic stone image over a former stone. The synthetic stones were the image of the stone n° 5 (Fig. 3B) more or less a color shift. The stone n° 5 was used because its mean color was the same that the mean color of the monument and it is considered as imperceptible (i.e. it has always been classified compatible in preliminary tests). Preliminary tests were conducted without any simulated replacement in order to identify common and incompatible stones in the actual state of the monument.

The synthetic stones were obtained through a uniform translation of their LMS components by a vector whose direction is one of the principal axes (Tab.1) and magnitude is the value of the current shift. Principal directions are computed by a

Principal Component Analysis (PCA) performed on **LMS** vectors of the entire wall (Tab.1). These variation axes were chosen under the assumption that compatible colors define a region in the color space whose shape has the same morphology that of the entire wall color region (i.e. the thresholds are close to the existing colors). Color shifts were dynamically calculated by the bisection method to minimize the number of proposals. Figure 5 shows how color shifts were calculated to locate a threshold.

In order to avoid memorization, the image of the monument was randomly translated and returned by symmetry about a vertical axis (i.e. like mirror reflection) during the test. Furthermore stone replacements occur at six different locations (Fig. 3B). To avoid temporal contrast, and to keep a constant adapting luminance, the mean color of the wall (Tab. 1) was uniformly displayed in full screen for 2 seconds between each proposal.

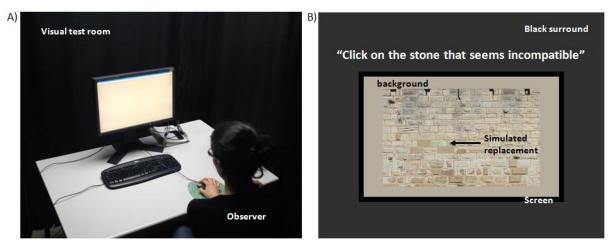


Fig. 4. Layout of the visual test. (A) An observer during the test. (B) Field of view of the observer front of a replacement proposal. (In quotes) the oral request.

The test involves a sequence of 7 steps:

- 1. The original image of the monument without any replacement is displayed on the screen and oral instructions are given to the observer: "This is the image of a real wall. In the remainder of this test, one stone will be modified to simulate a virtual replacement. Please click on the stone that seems the least compatible with the rest of the wall".
- 2. The color shift is calculated. A new synthetic replacement stone is generated.
- 3. The image of the monument is overlaid with the synthetic replacement stone.
- 4. The new image of the monument is displayed (the proposal)
- 5. Waiting for the observer's answer (<4 seconds). If the replaced stone is clicked then the color shift is set "incompatible" (perceptible). If another stone is clicked then the color shift is set "compatible" (imperceptible).
- 6. A uniform background is displayed for 2 seconds (Fig. 4A).
- 7. Return to step 2.

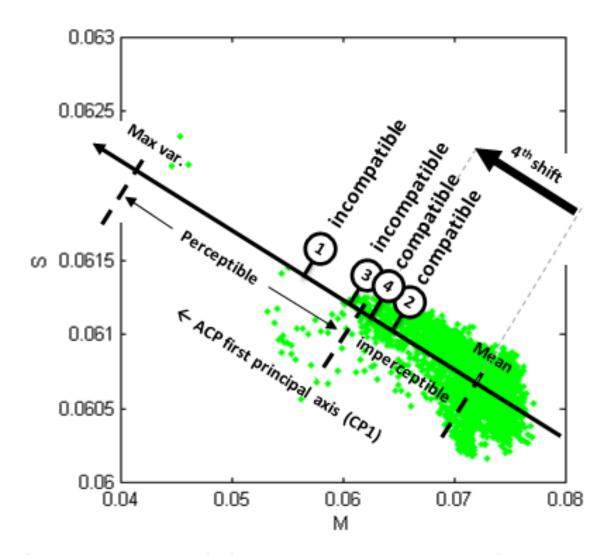


Fig. 5. Research strategy for finding the lower threshold along the first principal axis (CP1) using the bisection method with 4 iterations (circled numbers). (Dots) colors of the monument.

2. Results and discussion

2.1. Accuracy of color rendering

The conservation of LMS component ratios between the real and displayed scene was graphically evaluated in Figure 6. All colors are not rendered with the same accuracy. It appears that saturated colors such as the no. 14 (green) and no. 15 (red) are displayed with more deviation than desaturated colors (Fig. 6). This deviation account of that screen and/or camera cannot sample or display these colors, i.e. these colors are outside of device gamut. A second source of errors is induced by the intrinsic limitations of the calibration model. Indeed, the linear model offers the

advantage of few adjustable parameters (i.e. the 9 elements of the matrix) but at the cost of its generalization capability [21, 22]. Theoretically, linear models of calibration still generate deviations due to that camera sensors fails to comply with Luther-Ives conditions [37] e.g. that the cones spectral response of retina and that of RGB photosites are not equivalent. Nevertheless, this bias was reduced using LMS tristimuli as reference space. Indeed, cones fundamental spectral response and camera RGB photosites are closer than the 3 CIEXYZ curves. Other calibration models can be used such as quadratic, 3d LUT or neural networks. Nevertheless these models could be used subject to having a larger number of input data [22].

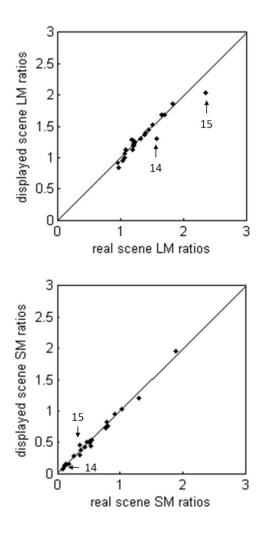


Fig. 6. Conservation of LM and SM ratios between a real and displayed scene is an estimation of color rendering accuracy. (Numbered dots) Saturated colors are not rendered with the same accuracy. (Dots) Ratios of the 24 colors of the chart. (Line) x=f(x).

2.2. Colors of the Aigues-Mortes Walls

The mean color of the monument is a light brown (Tab. 1). As most natural scenes, the colorimetric variability of the monument is mainly explained by the luminance axis. Table 1 shows the direction of vector unit of each principal axe in the LMS space calculated by the principal component analysis. The first principal axis (CP1) is nearly parallel to the M axis. Given that the fundamental curve of M components is close to the luminosity function, the first principal axis discriminates dark colors (low values) from light colors (high values). The other two principal axes are contained in the chromatic plane. The corresponding color variations are blue/cyan – Yellow/Red for CP2 and Violet/Red – Green/Cyan for CP3. Regarding color distributions, histograms of entire wall colors were plotted in figure 7. Along the first principal axis (CP1 or luminance) the histogram shows a positively skewed distribution whose tail corresponds to the dark part of the monument. Conversely, the two other axes have a symmetrical distribution around the mean.

Here, the influence of textures has not been investigated. However adjacent surfaces with the same mean color could be visually contrasted by their textural differences. To prevent such textural contrasts, a particular attention has been paid for the selection of the synthetic stone texture (No. 5 in Fig. 3B) avoiding notable patterns such as patina, shadows, or irregular roughness and focusing on a common appearance.

Tab. 1. Unit vectors of principal directions, explained variance and mean color of the wall.

	L	М	S	% explained variance
CP1	0,166	0,985	-0,041	96,53
CP2	-0,428	0,110	0,896	3,29
CP3	0,888	-0,131	0,440	0,16
Mean color	0.057	0.071	0.061	

2.3. Color Thresholds

All compatible colors define a region of the color space that could be seen as a volume. It shall be necessary to locate the volume boundaries everywhere in space to determine its true shape. Here, only 6 points were located that correspond to the Lower and upper thresholds along 3 orthogonal axes. Individually, each observer has located the 6 compatibility thresholds 6 times. Hence each of the six thresholds was

located by 90 points by all the observers. The Median, quartiles and extreme values of these data are plotted as a box plots (Fig. 7) in order to show the interobserver dispersion.

The inter quartile range (i.e. 50% of responses) reflects an estimate of interobserver variability. Its value accounts of around 10% of the maximum contrast of the monument (Fig. 7). This dispersion could be explained mainly by inequality of contrast sensitivity but also by higher levels processing such as cultural and educational factors. Although this variability is not negligible, a broad consensus among the fifteen observers exists according to the relative low spread between extreme values over the inter quartile range. However a larger number of observers would be needed to rigorously quantify the interpersonal dispersion.

In this study, the threshold value was defined by the median of all judgments. The LMS coordinates of the lower and upper thresholds values along the CP1 axis are (0.05594, 0.06316, 0.06112) and (0.05787, 0.07400, 0.060616). Along the CP2 axis these are (0.058210, 0.06874, 0.06536) and (0.05456, 0.07221, 0.06093). Along the CP3 these are (0.05727, 0.07211, 0.06075) and (0.05754, 0.07074, 0.06078). Along CP2 and CP3, upper and lower thresholds are both located at the edge of histogram, i.e. when the simulated colors are not those of the monument. However, along CP1, upper threshold (lighter colors) is located among existing colors of the wall. This implies that light-colored stones are considered visible even if the same color preexists on the wall. Conversely, dark colors are accepted though are practically no represented.

The greater visibility of light stones implies a perceived contrast stronger than expected. This additional contrast could be induced by a well-known property of our visual system which tends to "discount" the gloss or the shininess: Surfaces with specular reflections (mirror like reflections) appear darker than surfaces without bright highlights, for a same mean color [38]. Furthermore, this effect is closely correlated to the positive skewness of the luminance distribution [39], as the studied monument (Fig. 7).

Knowing the average color of a candidate stone, it is already possible to compare its color against the measured thresholds. For example, compatibility can be defined with minimal assumptions like a set of inequalities testing if a color fall inside the convex hull whose vertices are the six thresholds (Fig. 8). In this way, a compatibility index could be based on the distance between a tested color and the convex hull in order to classify a set of candidate stone.

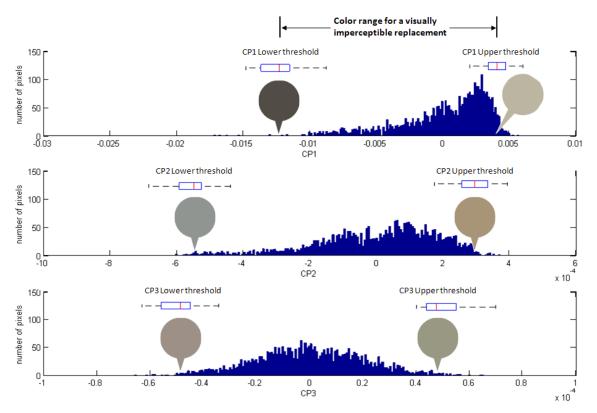


Fig. 7. Histograms along the 3 principal axes of wall colors. Axes origins are the mean value of the monument. Upper and lower thresholds are plotted using box plot above each axis. (Red marker) median, (boxes) first and third quartile, (dashed lines) maximum and minimum values, (colored patches) equivalent sRGB color of the median.

2.4. Perspectives

The calibrated image chain processing coupled to the visual test protocol constitutes a tool that might be of some utility in the selection of substitution materials. However, further implementations should be added to use the above results in a restoration project. First, a color chromatic transform have to be consistently performed in order to reduce the variations of natural illumination [40]. In a second phase, a study must be undertaken to investigate the effect of local and larger scale textures by varying the viewing distance. On the horizon, the color shift applied on the synthetic stone should be based on real discoloration due to ageing or cleaning processes [41, 42]. The compatible color ranges and the realism of

rendering could be empirically confirmed by an additional in-situ visual test. Finally, the results of this study are not intended to be generalized to other monument. However, similar studies applied to monuments with different color distributions (e.g. zero or negative skewness of the luminance histogram) could lead to more general trends on the visibility of replacement materials.

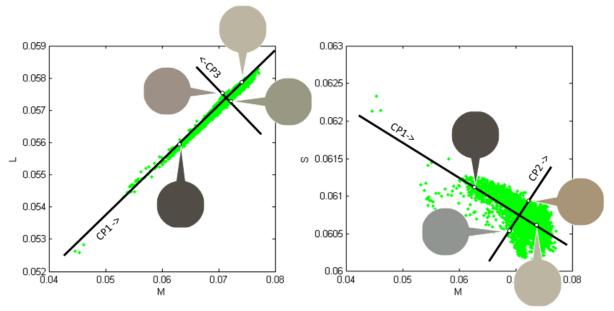


Fig. 8. Colors of the wall (dots) plotted on the LMS space. Location of thresholds (white filled dots) along the tree principal axis are plotted with their corresponding sRGB color (colored patches)

Conclusion

This study provided color ranges in which a replacement stone will be imperceptible in the medieval walls of Aigues-Mortes. A camera and a screen were calibrated using spectroradiometric measurement and a physiological device independent color space (LMS). Luminance adaptation was performed by a global tone mapping operator and accuracy of color rendering was assessed using the conservation of LMS components ratios between the real and displayed scene. A color calibrated image of the monument was displayed with simulated stone replacements. Then a visual test protocol based on observer judgments was designed to locate color thresholds which separate a perceptible than an imperceptible replacement. The color thresholds from a jury of fifteen naive observers were discussed regarding to the color statistics of the studied monument (mean and histogram). The results showed that color thresholds are not centered on the mean

color of the monument. Furthermore, lighter colors could be rejected although these appear in the original wall. Conversely, dark colors are well accepted thought these are hardly represented. These color thresholds constitute a set of quantitative criteria for aesthetically compatible stones.

Acknowledgments

This research was supported by the department of civil engineering of the Ecole des Mines d'Alès. The authors would like to thank all colleagues and students who contributed to this study. We are grateful to Lucie Tibiletti for their helpful comments. Thank also to J.S. Bidoret and S. Beuhorry for their technical supports.

References

- [1] Quist W. Replacement of natural stone in conservation of historic buildings, Evaluation of replacement of natural stone at the church of Our Lady in Breda. *Heron.* (2009) 54 (4): 251-278.
- [2] Blows JF, Carey PJ, Poole AB. Preliminary investigations into Caen Stone in the UK; its use, weathering and comparison with repair stone. *Building and Environment*. (2003) 38 (9-10): 1143-1149.
- [3] Török Á, Prikryl R. Current methods and future trends in testing, durability analyses and provenance studies of natural stones used in historical monuments. *Engineering Geology.* (2010) 115 (3-4): 139-142.
- [4] Dessandier D, Bromblet P, Mertz J. Durability of tuffeau stone in buildings: Influence of mineralogical composition and microstructural properties. Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Amsterdam, Elsevier Science B.V. (2000) 69-78.
- [5] Thomachot C, Jeannette D. Effects of iron black varnish on petrophysical properties of building sandstone. *Environmental Geology*. (2004) 47(1):119-131.

- [6] Beck K, Al-Mukhtar M. Evaluation of the compatibility of building limestones from salt crystallization experiments. *Geological Society, London, Special Publications*. (2010) 333(1):111-118.
- [7] Concha-Lozano N, Gaudon P, Pages J, de Billerbeckc G, Lafon D, Eterradossi O, Protective effect of endolithic fungal hyphae on oolitic limestone buildings. *Journal of Cultural Heritage* (2011), doi:10.1016/j.culher.2011.07.006
- [8] Gaudon P. Guide Durabilité et compatibilité des pierres régionales. BRGM. (2009). Avilable at http://pierresud.brgm.fr. (16/08/2011)
- [9] Rozenbaum O, Barbanson L, Muller F, et Bruand A. Significance of a combined approach for replacement stones in the heritage buildings' conservation frame, *Comptes Rendus Geosciences*, (2008) 340 (6): 345-355.
- [10] Thornbush MJ. Grayscale calibration of outdoor photographic surveys of historical Stone Walls in Oxford, England. Color Research & Application. (2008) 33(1):61-67.
- [11] Brimblecombe P, Grossi C. M., Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings, *Science of the Total Environment* (2005) 349 (1-3): 175-189.
- [12] Viénot, F. and Walraven, P. Color-Matching Functions: Physiological Basis, in Colorimetry: Understanding the CIE System (ed J. Schanda), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. (2007) doi: 10.1002/9780470175637.ch9
- [13] Benavente D, Martínez-Verdú F, Bernabeu A, Vigueira V, Fort R, García del Cura M. A., Ilueca C., Ordoñez S. "Influence of surface roughness on color changes in building stones". *Color Research & Application*. (2003) 28: 343-351
- [14] Sanmartín P, Silva B, Prieto B. Effect of Surface Finish on Roughness, Color, and Gloss of Ornamental Granites. *Journal of Materials in Civil Engineering*. (2011) 23:1239.
- [15] Thornbush MJ, Viles HA. Photographic monitoring of soiling and decay of roadside walls in central Oxford, England. *Environ Geology*. (2008) 56(3-4):777-787.
- [16] P. Sanmartín, F. Villa, B. Silva, F. Cappitelli and B. Prieto. Color measurements as a reliable method for estimating chlorophyll degradation to phaeopigments. *Biodegradation*. (2010) 22 (4), 763-771

- [17] Prieto B, Ferrer P, Sanmartín P, Cárdenes V, Silva B. Color characterization of roofing slates from the Iberian Peninsula for restoration purposes, *Journal of Cultural Heritage* (2011), doi:10.1016/j.culher.2011.02.001
- [18] Rodrigues JD, Grossi A. Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *Journal of Cultural Heritage*. (2007) 8(1): 32-43.
- [19] Prieto, B., Sanmartín, P., Silva, B. and Martínez-Verdú, F., Measuring the color of granite rocks: A proposed procedure. *Color Research & Application*. (2010) 35: 368–375
- [20] Laflaquiere P, Lafon D, Eterradossi O, Slangen P, Characterization of color texture: CIEL*a*b* calibration of CCD device. Proc. SPIE 3409, 118 (1998); doi:10.1117/12.324103
- [21] Martínez-Verdú F., J. Pujol and P. Capilla. Characterization of a Digital Camera as an Absolute Tristimulus Colorimeter. *J. Imaging Sci. Technol.* (2003) 47: 279-295.
- [22] Leon K, Mery D, Pedreschi F, Leon J. Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. *Food Research International*. (2006) 39(10):1084-1091.
- [23] Chorro E, Perales E, de Fez D, Luque MJ, Martinez-Verdu FM. Application of the S-CIELAB color model to processed and calbrated images with a colorimetric dithering method. *Optics Express.* (2007) 15(12):7810-7817
- [24] Cossu R, Chiappini L. A color image segmentation method as used in the study of ancient monument decay. *Journal of Cultural Heritage*. (2004) 5(4): 385-391.
- [25] Cerimele MM and Cossu R. Decay regions segmentation from color images of ancient monuments using fast marching method, *Journal of Cultural Heritage*. (2007) 8: 170–175
- [26] Appolonia L, Bruni V, Cossu R, Vitulano D. Computer-aided monitoring of buildings of historical importance based on color, *Journal of Cultural Heritage*. (2006) 7: 85–91
- [27] Balsamo A, Chimienti A, Grattoni P, Nerino R, Pettiti G, Rastello ML, Spertino M. Active vision applications to cultural heritage acquisition and monitoring. *Journal of Cultural Heritage*. (2006) 7(2): 98-109.

- [28] The Venice Charter for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites, *International Council on Monuments and Sites* (ICOMOS), 1964.
- [29] Bertrand M. Contemporary additions to french historical monuments and architectural groups. *ICOMOS Momentum*. (1975) vol. 11-12, 35-50,
- [30] The Venice Charter Revisited: Modernism, Conservation and Tradition in the 21st Century. (2009) Editor: Matthew Hardy, Isbn: 1847186882.
- [31] The Burra Charter: The Australia, ICOMOS Charter for Places of Cultural Significance (1999).
- [32] DCRAW, a free software by Dave Coffin available at http://www.cybercom.net/~dcoffin/dcraw (16/08/2011).
- [33] Viénot F, Mahler E, Serreault L, Harrar M, Ezrati J-J, Pérignon P, Bricoune A. Discriminating colours under LED illumination, *in Proceedings of 10th Congress of the International Colour Association*, Granada (2005), pp. 33-36.
- [34] Fundamental Chromaticity Diagram with Physiological Axes Part 1, *Technical Report of CIE* 170-1:2006, ISBN 9783901906466.
- [35] MATLAB version 7.7.0.471 (R2008b), Natick, Massachusetts: (2008) The MathWorks Inc.
- [36] Rodieck RW. La vision. Editor: De Boeck Supérieur (2003) 576 p. ISBN 274450095X, 9782744500954.
- [37] Yamaguchi M, Teraji T, Ohsawa K, Uchiyama T, Motomura H, Murakami Y, and Ohyama N. Color image reproduction based on the multispectral and multiprimary imaging: Experimental evaluation. *Color Imaging: Device-Independent Color, Color Hardcopy, and Applications VII*, Proc. SPIE 4663, 15-26 (2002).
- [38] Motoyoshi I, Nishida S, Sharan L, Adelson EH. Image statistics and the perception of surface qualities. *Nature*. (2007) 447(7141): 206-209.
- [39] Landy MS. Visual perception: A gloss on surface properties. *Nature* (2007) 447(7141): 158-159.

- [40] Concha-Lozano N, Lafon D, Eterradossi O, Gaudon P. Assessment of real aging in selection process of replacement materials for stone monuments conservation. *Virtual Archeology Review.* (2011) 3(2): 27-29.
- [41] ICOMOS-ISCS, Illustrated glossary on stone deterioration patterns, *Monuments* and Sites: XV, (2008).
- [42] Zafiropulos V. Yellowing effect and discoloration of pigments: experimental and theoretical studies. *Journal of Cultural Heritage*. (2003) 4: 249-256.

Chapille vi.	Gammes de cou	ileur estrietiqu	ement compa	libles	

Conclusions générales

Cette thèse aborde la problématique du choix des **matériaux de substitution** dans le cadre de la restauration des monuments construits en pierre.

Le premier objectif est l'étude de la **durabilité** d'une pierre en termes d'aspect visuel. La pierre choisie dans cette étude est un calcaire oolithique historiquement utilisé dans le sud de la France en tant que pierre ornementale. Les échantillons ont été prélevés in-situ, sur carrières et monuments. La démarche suivie pour caractériser le vieillissement de l'aspect visuel a mis en évidence le rôle prépondérant des microorganismes. Ceux-ci déterminent le type de patine qui se forme à la surface de la pierre et par conséquent, l'aspect futur de la pierre.

Le deuxième objectif est l'étude de la **compatibilité** des pierres en termes d'aspect visuel dans le cadre d'une démarche de remplacement sur bâti existant de certains éléments. Pour cela une méthodologie basée sur l'utilisation d'un APN et d'un écran calibrés est proposée. La calibration des systèmes d'acquisition et de restitution des images numériques repose sur des mesures spectroradiométriques. Le rendu des couleurs (considéré ici comme un critère de qualité des opérations réalisées) est évalué dans un espace colorimétrique de type physiologique.

Le contexte particulier de l'étude, à savoir la recherche de critères d'acceptabilité basés sur une mise en situation d'usage des pierres nous a conduit à prendre en compte les conditions particulières d'acquisition des données couleur : il a fallu prendre en considération les variabilités de l'environnement (expositions différentes pour différentes façades d'un même bâtiment, difficultés pour observer et mesurer les caractéristiques visuelles des pierres candidates dans des conditions similaires à celles de leur utilisation éventuelle dans les bâtiments comme pierre de substitution) Ainsi, une possibilité de compenser les différences d'éclairage entre des images prises sous des conditions d'exposition différentes est explorée. La nature subjective de la notion de compatibilité a nécessité la conception d'un test visuel basé sur le jugement d'un panel d'observateurs.

Principaux résultats

Le chapitre III décrit différentes formes d'altération d'un même calcaire oolithique soumis à diverses conditions environnementales. Les patines de la pierre des Lens peuvent être classées en deux catégories. La première regroupe les patines désagrégées et contaminées par le gypse. La deuxième regroupe les patines vieillies en carrière sous l'action de la colonisation biologique. Cette distinction en deux catégories permet de différencier les patines d'un point de vue colorimétrique. Les surfaces fortement contaminées par le gypse apparaissent jaunes sur toute l'épaisseur affectée par cette altération. Dans le cas des patines colonisées, les variations de couleurs sont plus complexes car la teinte varie en fonction de la profondeur. L'activité des lichens endolithiques induit de profondes modifications de la pierre aboutissant à une stratification de la patine en plusieurs couches colorées. Certains monuments urbains comme la Maison Carrée ont développé une patine similaire à celle observée en carrière. Ce constat suggère que ces monuments ont été recouverts de lichens par le passé. Une analyse du profil de couleur à l'échelle du micron révèle l'existence d'une profondeur qui minimise localement la différence de couleur entre la patine et la pierre saine. Cette profondeur pourrait servir de profondeur consigne pour un nettoyage par sablage ou gommage. L'origine des variations chromatiques pourrait être due à des composées organiques tels que la mélanine ou la chlorophylle. Finalement la couleur des patines de la pierre des Lens s'inscrit entre trois pôles : le blanc (couleur de la pierre saine), le noir (couleur du biofilm ou des encroutements noirs) et le jaune (gypse, lichens orangées ou pigments organiques). Le bon état de conservation des surfaces colonisées par des lichens endolithiques, indépendamment de leur âge, suppose un mécanisme de protection qui retarderait la dégradation de la pierre, tant en milieu rural qu'en milieu urbain.

Le chapitre IV se focalise sur l'effet protecteur des lichens endolithiques. L'objectif a été de mesurer l'impact des hyphes de lichens sur le coefficient de capillarité à travers la surface patinée. Il résulte de l'activité des lichens du genre *Verrucaria* et *Caloplaca* un comblement du réseau poreux superficiel par un dense réseau d'hyphes au terme d'une dizaine d'année. L'impact de cette matière

organique a été quantifié par un indice d'imperméabilisation défini à partir de la différence de coefficient de capillarité entre un échantillon colonisé dans son état naturel et un échantillon calciné dont la matière organique a donc disparu. Cet effet imperméabilisant pourrait avoir un effet barrière vis-à-vis de la contamination par des sulfates qui expliquerait le bon état de conservation de plusieurs monuments antiques de la ville de Nîmes, contrairement aux églises du 19ème siècle dont les façades sont aujourd'hui affectées par de sévères dégradations.

Le chapitre V explore les possibilités de l'imagerie couleur calibrée comme outil d'aide à la sélection de pierres de remplacement visuellement compatibles. L'objectif de cette étude exploratoire était d'utiliser un APN et un écran pour afficher des images de pierres dans le but de les comparer. L'utilisation de l'imagerie calibrée nécessite trois étapes : (1) la calibration de l'APN, (2) la calibration de l'écran, (3) une correction d'éclairage. Chacune des ces trois étapes a été évaluée en terme de justesse et précision du rendu des couleurs. Il résulte que le choix de l'espace de référence LMS améliore la qualité de la calibration par rapport à l'utilisation de l'espace XYZ. En ce qui concerne la correction d'éclairage, sa justesse dépend de la composition spectrale de l'éclairage incident et dans une moindre mesure de sa directivité. Une étude de cas a été menée lors d'un chantier de restauration de la cité médiévale d'Aigues-Mortes. La comparaison simultanée, à l'écran, des pierres d'origines et des pierres candidates pour le remplacement a permis de faire émerger des critères mesurables en terme d'appréciation visuelle des différences et des similarités. Cependant, en dehors du contexte, il est difficile de trouver un consensus net lorsqu'il s'agit de d'identifier les pierres compatibles. Néanmoins, cette méthode d'affichage d'images calibrées ouvre la possibilité de simuler un remplacement ou de concevoir un test visuel dans le but de mesurer les gammes de couleurs acceptables pour un matériau de remplacement en tenant compte de son environnement de destination.

Cette étude souligne que les données colorimétriques nécessitent d'être accompagnées de valeurs de références pour les comparer. Ces valeurs de références sont acquises à l'aide de tests visuels adaptés à chaque problématique. Dans cette thèse, deux types de données ont été recueillis : des données colorimétriques sur les matériaux et des données perceptuelles. Une grande partie

de cette étude a été consacrée à mettre au point les méthodes de mesures appropriées telles que la calibration de l'APN et le test visuel.

Le chapitre VI présente les résultats d'un test visuel qui visait à trouver la gamme de couleur dans laquelle une pierre de remplacement est esthétiquement compatible au sein d'une façade. Cet essai avait pour but de mettre en évidence l'effet du contexte (c'est-à-dire l'état visuel du bâti environnant la zone restaurée) sur l'appréciation de la compatibilité perceptive. Les tests d'appréciation visuelle réalisés ont été effectués par des observateurs dit naïfs (c'està-dire non spécialistes en restauration). Le protocole de test a permis de localiser les seuils de couleur qui séparent un remplacement perceptibles d'un remplacement imperceptible. Une étude de cas a été réalisée sur les remparts de la cité médiévale d'Aigues-Mortes (Sud de la France). Quinze observateurs ont jugé 2160 propositions de remplacement par des pierres simulés (habillage d'une texture existante sur la façade par des caractéristiques couleur calculées). Les réponses des observateurs (acceptation ou rejet) ont été utilisées pour calculer les seuils de couleur selon 3 axes dans un espace colorimétrique de couleur indépendant du périphérique d'acquisition et physiologique (LMS). Les résultats obtenus montrent que les seuils de couleur ne sont pas centrés sur la couleur moyenne du monument. Par ailleurs, dans le cas étudié on constate une dissymétrie des réponses par rapport au critère simple de clarté moyenne de l'élément de remplacement : les couleurs claires ne sont pas acceptées, alors même qu'elles sont représentées en d'autres endroits du mur d'origine. Ces seuils de couleur constituent un ensemble de critères quantitatifs pour la sélection de pierres esthétiquement compatibles.

Perspectives

Contrairement à la notion de compatibilité physicochimique, la notion de compatibilité visuelle dans le domaine de la pierre et du patrimoine bâti n'est pas synonyme de similarité. En effet, selon la doctrine appliquée par le restaurateur, le matériau adéquat peut être choisi avec l'intention de créer un contraste visuel avec les parties originales. Les résultats du test visuel peuvent être utilisés afin d'éviter les

ambiguïtés dans l'intention du restaurateur, en sélectionnant des couleurs éloignées des seuils de discrimination.

La principale difficulté a été de réaliser un échantillonnage représentatif. L'orientation, la géométrie des façades et les conditions d'exposition imposent des régimes d'altération différents à l'échelle de quelques centimètres. De plus les organismes épilithiques comme les lichens modifient eux-mêmes les conditions environnementales à la surface de la pierre. La diversité des pierres et des organismes endolithiques implique une étude au cas par cas de leurs effets sur la durabilité de la pierre. Il est probable que le développement des lichens endolithiques soit contrôlé par la distribution des tailles de pores. Il serait alors pertinent de développer le concept de bioréceptivité qui permettrait de prévoir le changement d'aspect de la pierre selon son affinité avec les espèces colonisatrices.

La problématique de l'échantillonnage s'est aussi posée pour la mesure de la couleur qui dépend de la méthode de mesure, des conditions d'éclairages et de la distance d'acquisition pour le cas des images calibrées. L'extrême sensibilité du comportement de la lumière aux premiers microns de la patine a imposé d'étudier la reflectance spectrale plus profondément dans la patine pour avoir des informations moins dépendantes du dernier événement salissant de la pierre.

Le « calcin » de la pierre des Lens n'est pas une couche de calcite précipitée à la surface au cours de cycles d'imbibition-séchage. Sur cette pierre, la couche indurée apparait plutôt comme une réorganisation des cristaux sous la surface à la suite de dissolutions et précipitations de la calcite autour d'enchevêtrements d'hyphes fongique de lichens. De plus, l'imperméabilisation serait la conséquence de la matière organique, ce qui soulève des interrogations dans le cas des échantillons prélevés sur les monuments antiques : Quels est l'âge de cette colonisation ? Estelle encore vivante ? Quels sont les éléments chromophores sécrétées ?

La prise en compte de l'aspect dans le choix des matériaux de substitution pourrait être facilitée par la **création d'une base de données d'images comparables entre elles**. Pour cela, un APN calibré et une mire blanche devraient être mis à disposition pour tous les carriers et négociant en pierres ornementales. Les images calibrées et corrigées de l'éclairage pourraient être accessibles via les

bases de données du patrimoine. En outre, ces images pourraient servir de données d'entrée pour un logiciel de simulations de remplacement.

Toutefois, le réalisme des **simulations** n'est pas encore totalement validé. Pour cela le test visuel pourrait être répété parallèlement dans deux configurations différentes : d'une part devant la scène réelle, et d'autre part devant la scène affichée à l'écran. La différence entre les résultats constituerait un indicateur de réalisme de la simulation.

A terme les paramètres de texture pourraient être pris en compte. Il est en effet clair que dans nos premières expériences nous n'avons induit que des changements dans les couleurs tout en nous appuyant sur une texturation modèle issue d'une image de la pierre réelle. Or la simple observation des pierres candidates permet de constater qu'elles n'ont pas toutes exactement la même texture. Un test visuel pourrait être conçu pour identifier des **paramètres de textures les plus influents** en termes d'apparence.

Idéalement, la durabilité d'une pierre de remplacement est évaluée à partir de la description des formes d'altérations de cette pierre soumise à un maximum de conditions environnementales différentes. Etant donné la forte dépendance du type de patine formé à l'environnement sur, une **étude de terrain** pourrait être menée pour évaluer la possibilité d'Inférer le type de patine qui se développera à la surface d'une pierre à partir de celles déjà présentes sur le mur à restaurer.

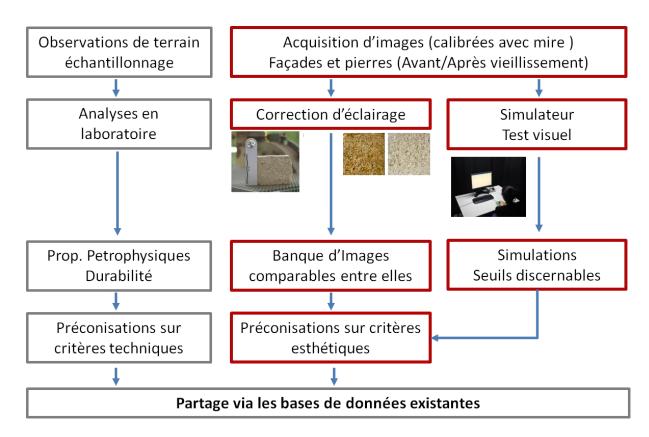


Figure 1. VII, Tableau de synthèse des étapes nécessaires à la préconisation de matériaux compatibles sur la base de critères techniques et esthétiques. (En gris) Démarche actuellement mise en œuvre pour la sélection des pierres compatibles. (En rouge) Démarche proposée intégrant des critères de compatibilité visuelle.

REFERENCES

- [ALV03] Alvarez de Buergo MA, González RF. Protective patinas applied on stony façades of historical buildings in the past. *Construction and Building Materials*. (2003) 17(2) 83-89.
- [ANG07] Angeli M, Etude multiéchelle de la dégradation des roches par la cristallisation de sels dans les réseaux poreux, thèse de l'Université de Cergy Pontoise. (2007).
- [APP06] Appolonia L, Bruni V, Cossu R, Vitulano D. Computer-aided monitoring of buildings of historical importance based on color, *Journal of Cultural Heritage*. (2006) 7: 85–91
- [ARI95] Ariño X, Ortega-Calvo JJ, Gomez-Bolea A, Saiz-Jimenez C. Lichen colonization of the Roman pavement at Baelo Claudia (Cadiz, Spain): biodeterioration vs. bioprotection. *Science of The Total Environment*. (1995) 167(1-3) 353-363.
- [AST11] http://astrosurf.com/buil/350d/350d.htm, vu le 12/08/11.
- [BAL06] Balsamo A, Chimienti A, Grattoni P, Nerino R, Pettiti G, Rastello ML, Spertino M. Active vision applications to cultural heritage acquisition and monitoring. *Journal of Cultural Heritage*. (2006) 7(2): 98-109.
- [BEC10] Beck K, Al-Mukhtar M. Evaluation of the compatibility of building limestones from salt crystallization experiments. *Geological Society, London, Special Publications*. (2010) 333(1):111-118.
- [BEN03] Benavente D, Martínez-Verdú F, Bernabeu A, Vigueira V, Fort R, García del Cura M. A., Ilueca C., Ordoñez S. "Influence of surface roughness on color changes in building stones". *Color Research & Application*. (2003) 28: 343-351
- [BER75] Bertrand M. Contemporary additions to french historical monuments and architectural groups. *ICOMOS Momentum*. (1975) vol. 11-12, 35-50,
- [BES02] Bessac JC. Les carrières du Bois des Lens (Gard), Gallia. (2002) 59 29-51.
- [BES96] Bessac JC, Aucher MR, Blanc A, Blanc P. La pierre en Gaule Narbonnaise et les carrières du Bois des Lens (Nîmes): histoire, archéologie, ethnographie et techniques. *Journal of Roman archeology*, supplementary series number sixteen (1996).

- [BLO03] Blows JF, Carey PJ, Poole AB. Preliminary investigations into Caen Stone in the UK; its use, weathering and comparison with repair stone. *Building and Environment*. (2003) 38 (9-10): 1143-1149.
- [BON86] Bonnet C., Manuel pratique de psychophysique, Armand Collin (1986).
- [BOU10] Bouchelaghem F. A numerical and analytical study on calcite dissolution and gypsum precipitation. *Applied Mathematical Modelling*. (2010) 34(2) 467-480.
- [BOU79] Bousquier Pierre. Texture et porosité des roches calcaire, thèse de l'Ecole des Mines de Paris soutenue en 1979.
- [BOZ00] Bozec-Garay Hélène. Paramètres morphogranulometriques et comportement optique des matériaux divisés. Thèse de l'Ecole des Mines de St Etienne, 2000.
- [BRG74] BRGM édition, 1/50000 Carte géologique de Sommières. 1974. ISBN: 2-7159-1964-6
- [BRI05] Brimblecombe P, Grossi CM. Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings. *Science of the Total Environment*. (2005) 349(1-3) 175-189.
- [BUR02] Burchett KE. Color harmony. Color Research & Application. 2002 févr 1;27(1):28–31.
- [CAL69] Calvi M, La pierre des Lens, Le Mausolée n°389, (1969)
- [CAL83] Calderon T, Aguilar M, Coy-Yll R. Relationship between blue color and radiation damage in calcite, *Radiation effects*, 1983, vol. 76, n°5, pp. 187-191
- [CALMS] CALTECH Mineral Spectroscopy Server. http://minerals.gps.caltech.edu/. Date of access: 24/08/2011.
- [CAR03] Carter NEA, Viles HA. Experimental investigations into the interactions between moisture, rock surface temperatures and an epilithic lichen cover in the bioprotection of limestone. *Building and Environment*. (2003) 38(9-10) 1225-1234.
- [CAR04] Carter NEA, Viles HA. Lichen hotspots: raised rock temperatures beneath Verrucaria nigrescens on limestone. *Geomorphology*. (2004) 62(1-2) 1-16.
- [CAR05] Carter NEA, Viles HA. Bioprotection explored: the story of a little known earth surface process. *Geomorphology*. (2005) 67(3-4) 273-281.

- [CAS03] Alain Chiron de La Casinière, Le Rayonnement solaire dans l'environnement terrestre, 2003. ISBN: 9782748302424.
- [CER07] Cerimele MM and Cossu R. Decay regions segmentation from color images of ancient monuments using fast marching method, *Journal of Cultural Heritage*. (2007) 8: 170–175
- [CHO07] Chorro E, Perales E, de Fez D, Luque MJ, Martinez-Verdu FM. Application of the S-CIELAB color model to processed and calbrated images with a colorimetric dithering method. *Optics Express.* (2007) 15(12):7810-7817
- [CIE06] Fundamental Chromaticity Diagram with Physiological Axes Part 1, *Technical Report of CIE* 170-1:2006 ISBN 9783901906466.
- [CNRTL] Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales. http://www.cnrtl.fr/, accès le 14/03/12
- [COF11] DCRAW, logiciel libre de Dave Coffin disponible sur www.cybercom.net/~dcoffin/dcraw (16/08/2011).
- [COL09] N. Concha-Lozano, O. Eterradossi, P. Gaudon, D. Lafon, G. Fronteau, A. Blanc. Couleur et Pierre. *Pierre Actual.* (2009) no 876, I.S.S.N 0025-6072
- [COL10a] N. Concha-lozano, D. Lafon, O. Eterradossi, P. Gaudon. Evaluación del envejecimiento real durante el proceso de selección de materiales de sustitución para la conservación de los monumentos de piedra, 2nd International Meeting on Graphic Archaeology and Informatics, Cultural Heritage and Innovation, Arqueológica 2.0, June 2010, Sevilla
- [COL10b] N. Concha-lozano, D. Lafon, O. Eterradossi, P. Gaudon. Etude du calcin de pierres carbonatées : implication en termes de compatibilité et de durabilité des pierres de substitution dans les monuments. (poster) *Journée de la Recherche* le 6 Mai 2010, Université Jean Monet, St Etienne.
- [COL10c] N. Concha-Lozano, P. Gaudon, O. Eterradossi, D.Lafon. Etude de la patine des pierres, exemple d'un calcaire oolitique. (poster) 3eme congrès *Materiaux 2010* du 18 au 22 Octobre, Cité des congrès, Nantes.
- [COL11a] Concha-Lozano N, Lafon D, Eterradossi O, Gaudon P. Assessment of real aging in selection process of replacement materials for stone monuments conservation. *Virtual Archeology Review.* (2011) 3(2): 27-29.

- [COL11b] Concha-Lozano N, Gaudon P, Pages J, de Billerbeckc G, Lafon D, Eterradossi O, Protective effect of endolithic fungal hyphae on oolitic limestone buildings. *Journal of Cultural Heritage* (2011), doi:10.1016/j.culher.2011.07.006
- [COL11c] N. Concha-Lozano, D. Lafon, N. Refik-Sabiri, P. Gaudon. Color thresholds for aesthetically compatible replacement of stones on monuments. *Color Research and Application*. (2011) in-press.
- [COR03] Cornell RM, Schwertmann U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.* (2003) Wiley
- [COR11] Corenblit D, Baas ACW, Bornette G, et al. Feedbacks between geomorphology and biota controlling Earth surface processes and landforms: A review of foundation concepts and current understandings. *Earth-Science Reviews*. (2011).
- [COS04] Cossu R, Chiappini L. A color image segmentation method as used in the study of ancient monument decay. *Journal of Cultural Heritage*. (2004) 5(4): 385-391.
- [CVRL] http://www.cvrl.org/database/data/cones/ss10q_5.htm. date of access : 05/04/2011.
- [DAL11] http://daltonisme2011.comze.com. Date d'accès : 08/01/2012.
- [DEL87] Del Monte M, Sabbioni C, Zappia G. The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops. Science of The Total Environment. 1987 nov;67(1):17–39.
- [DES00] Dessandier D, Bromblet P, Mertz J. Durability of tuffeau stone in buildings: Influence of mineralogical composition and microstructural properties. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Amsterdam, Elsevier Science B.V. (2000) 69-78.
- [DES09] Julie Desarnaud. Mécanisme de Croissance et de dissolution de cristaux de KCl sous Charge. Thèse (2009) Université Paul Cézanne Aix-Marseille III.
- [DES95] Dessandier D. Etude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de Touraine. (1995). Edition BRGM.
- [DIA95] Diakumaku E, Gorbushina AA, Krumbein WE, Panina L, Soukharjevski S. Black fungi in marble and limestones an aesthetical, chemical and physical problem for the

- conservation of monuments. Science of The Total Environment. 1995 mai 1;167(1-3):295–304.
- [DOR00] Dornieden T, Gorbushina AA, Krumbein WE. Biodecay of cultural heritage as a space/time-related ecological situation an evaluation of a series of studies. International Biodeterioration & Biodegradation. 2000 déc;46(4):261–70.
- [DRE04] Dreesen R, Dusar M. Historical building stones in the province of Limburg (NE Belgium): role of petrography in provenance and durability assessment. *Materials Characterization*. 2004 53(2-4) 273-287.
- [DUM1876] Statistique Géologique, Minéralogique, Métallurgique Et Paléontologique Du Département Du Gard par Emilien Dumas 1876, document fourni par l'association Geolalès sur http://www.geolales.net. (Chapitre 6)
- [DUN62] Dunham, R.J. (1962). "Classification of carbonate rocks according to depositional texture". In Ham, W.E. Classification of carbonate rocks. American Association of Petroleum Geologists Memoir. 1. pp. 108-121.
- [ESB03] Esbert R., Grossi C., Rojo A, Alonso F., Montoto M, Ordaz J, et al. Application limits of Q-switched Nd:YAG laser irradiation for stone cleaning based on colour measurements. Journal of Cultural Heritage. 2003 janv;4, Supplement 1(0):50–5.
- [FOL59] Folk, R.L., 1959, *Practical petrographic classification of limestones:* American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 43, p. 1-38.
- [GAR98] Garcia-Vallès M, Vendrell-Saz M, Molera J, Blazquez F. Interaction of rock and atmosphere: patinas on Mediterranean monuments. *Environmental Geology*. (1998) 36(1-2) 137-149.
- [GAU11] Gaudon P. Guide Durabilité et compatibilité des pierres régionales. BRGM. (2009). Avilable at http://pierresud.brgm.fr. (16/08/2011)
- [GIA07] Giavarini C, Santarelli M, Natalini R, Freddi F. A non-linear model of sulphation of porous stones: Numerical simulations and preliminary laboratory assessments. *Journal of Cultural Heritage*. (2007) 1 14-22.
- [GRI91] Griffin P, Indictor N, Koestler R. The biodeterioration of stone: a review of deterioration mechanisms, conservation case histories, and treatment. *International Biodeterioration*. (1991) 28(1-4) 187-207.

- [GRO99] Grossi CM, Murray M. Characteristics of carbonate building stones that influence the dry deposition of acidic gases. Construction and Building Materials. 1999 avr 1;13(3):101–8.
- [GUE07] Cécile Gueidan et Claude Roux. Verrucaria calciseda DC Néotypification, description et transfert dans le genre Bagliettoa. Bull. Soc. linn. Provence, t. 58, 2007 181. ISSN 0373–0875.
- [GUI95] O. Guillitte. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. Science of The Total Environment. 1995 mai 1;167(1–3):215–20.
- [HAR08] Matthew Hardy, The Venice Charter Revisited: Modernism, Conservation and Tradition in the 21st Century, *Cambridge Scholars Publishing*, 2008, ISBN-10: 1847186882
- [HEC24] Hecht S. the visual discrimination of intensity and the weber-fechner law. J Gen Physiol. 1924 nov 20;7(2):235–67.
- [ICO08] ICOMOS-ISCS, Illustrated glossary on stone deterioration patterns, *Monuments* and Sites: XV, 2008.
- [ICO64] The Venice Charter for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites, *International Council on Monuments and Sites* (ICOMOS), 1964.
- [ICO99] The Burra Charter: The Australia, ICOMOS Charter for Places of Cultural Significance (1999).
- [ISRU89] ICRU (1989), Tissue Substitutes in Radiation Dosimetry and Measurement, Report 44 of the International Commission on Radiation Units and Measurements (Bethesda, MD).
- [KOL95] N. Kollias, The spectroscopy of human melanin pigmentation, Melanin: Its Role in Human Photoprotection, pp. 31 38. Valdenmar Publishing Co. (1995).
- [KUR01] Kurtz HD, Netoff DI. Stabilization of friable sandstone surfaces in a desiccating, wind-abraded environment of south-central Utah by rock surface microorganisms. *Journal of Arid Environments*. (2001) 48(1) 89-100.
- [LAF98] Laflaquiere P, Lafon D, Eterradossi O, Slangen P, Characterization of color texture: CIEL*a*b* calibration of CCD device. Proc. SPIE 3409, 118 (1998); doi:10.1117/12.324103

- [LAN07] Landy MS. Visual perception: A gloss on surface properties. *Nature* (2007) 447(7141): 158-159.
- [LAN11] Landy MS. http://www.cns.nyu.edu/~msl/courses/0044/handouts/Weber.pdf date of access: 08/10/2011
- [LEF07] Lefèvre R-A, Ionescu A, Ausset P, et al. Modelling of the calcareous stone sulphation in polluted atmosphere after exposure in the field. *Geological Society, London, Special Publications*. (2007) 271(1) 131-137.
- [LEO06] Leon K, Mery D, Pedreschi F, Leon J. Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. *Food Research International.* (2006) 39(10):1084-1091.
- [LER11] Dossier technique du LERM. Problèmes et méthodes de la substitution de la pierre sur les chantiers de restauration. Newsletter15.
- [MAR03] Martínez-Verdú F., J. Pujol and P. Capilla. Characterization of a Digital Camera as an Absolute Tristimulus Colorimeter. *J. Imaging Sci. Technol.* (2003) 47: 279-295.
- [MAT08] MATLAB version 7.7.0.471 (R2008b), Natick, Massachusetts: (2008) The MathWorks Inc.
- [MAT11] Georges Mathon et Philippe Ritter. http://www.nemausensis.com/ date d'accès : 01/03/2011
- [MCEJ11] La Maison Carrée, éternelle jeunesse, plaquette éditée par la ville de Nîmes.
- [MON11] Monumat (BRGM), base de donnés en ligne. http://monumat.brgm.fr. Date of Access: 19/05/2011
- [MOT07] Motoyoshi I, Nishida S, Sharan L, Adelson EH. Image statistics and the perception of surface qualities. *Nature*. (2007) 447(7141): 206-209.
- [NAY02] Naylor LA, Viles HA, Carter NEA. Biogeomorphology revisited: looking towards the future. *Geomorphology*. (2002) 47(1) 3-14.
- [NIST-MAC] US Department of Commerce N. NIST: X-Ray Mass Attenuation Coefficients. Available at: http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm. Consulté août 26, 2011.
- [OHT06] Ohta, N. and Robertson, A. R. (2006) Measurement and Calculation of Colorimetric Values, in Colorimetry: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. doi: 10.1002/0470094745.ch5

- [PER09] Alain Charles Perrot, Comm. Pers.
- [PIE11] Pierre Sud (BRGM), base de données en ligne. http://pierresud.brgm.fr. Date of Access: 19/05/2011
- [POP02] Pope GA, Meierding TC, Paradise TR. Geomorphology's role in the study of weathering of cultural stone. *Geomorphology*. (2002) 47(2-4) 211-225.
- [PRI04] Prieto B, Silva B, Lantes O. Biofilm quantification on stone surfaces: comparison of various methods. Science of The Total Environment. 2004 oct 15;333(1-3):1–7.
- [PRI10] Prieto, B., Sanmartín, P., Silva, B. and Martínez-Verdú, F., Measuring the color of granite rocks: A proposed procedure. Color Research & Application. (2010) 35: 368–375
- [PRI11] Prieto B, Ferrer P, Sanmartín P, Cárdenes V, Silva B. Color characterization of roofing slates from the Iberian Peninsula for restoration purposes, *Journal of Cultural Heritage* (2011), doi:10.1016/j.culher.2011.02.001
- [QUI09] Quist W. Replacement of natural stone in conservation of historic buildings, Evaluation of replacement of natural stone at the church of Our Lady in Breda. *Heron.* (2009) 54 (4): 251-278.
- [RIE07] Jennifer Riesz. The spectroscopic properties of melanin. Thesis. University of Queensland. November 2007.
- [ROC11] Fiche technique de la pierre des Lens. Accessible en ligne sur http://www.rocamat.fr, consulté le 05/10/2009.
- [ROD03] Rodieck RW. La vision. Editor: De Boeck Supérieur (2003) 576 p. ISBN 274450095X, 9782744500954.
- [ROD07] Rodrigues JD, Grossi A. Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *Journal of Cultural Heritage*. (2007) 8(1): 32-43.
- [ROZ08] Rozenbaum O, Barbanson L, Muller F, et Bruand A. Significance of a combined approach for replacement stones in the heritage buildings' conservation frame, Comptes Rendus Geosciences, (2008) 340 (6): 345-355.
- [SAI95] Saiz-Jimenez C. Microbial melanins in stone monuments. Science of The Total Environment. 1995 mai 1;167(1-3):273–86.

- [SAN08] Sanjurjo Sánchez, J., Vidal Romaní, J. R., Fernández Mosquera, D. and Alves, C. A. (2008), Study of origin and composition of coatings in a monument built with granitic rocks, by SEM, XRD, XRF and DTA-TGA. X-Ray Spectrometry, 37: 346–354. doi: 10.1002/xrs.1019
- [SAN10] P. Sanmartín, F. Villa, B. Silva, F. Cappitelli and B. Prieto. Color measurements as a reliable method for estimating chlorophyll degradation to phaeopigments. *Biodegradation*. (2010) 22 (4), 763-771
- [SAN11] Sanmartín P, Silva B, Prieto B. Effect of Surface Finish on Roughness, Color, and Gloss of Ornamental Granites. *Journal of Materials in Civil Engineering*. (2011) 23:1239.
- [SEV09] Robert Sève, Science de la couleur Aspects physiques et perceptifs, Chalagam éditions, ISBN : 2-951-9607-5-1
- [SMY74] Smykatz-Kloss W. Diferential Thermal Analysis: Application and results in Mineralogy. Springer-Verlag 1974. ISBN 3540069062.
- [STI59] Stiles, W. S. & Burch, J. M. (1959). NPL colour-matching investigation: Final report. *Optica Acta*, *6*, 1-26.
- [STO00] Stockman, A., & Sharpe, L. T. (2000). Spectral sensitivities of the middle- and long-wavelength sensitive cones derived from measurements in observers of known genotype. *Vision Research*, *40*, 1711-1737.
- [STO96] Stokes M, Anderson M, Chandrasekar S, and Motta R. A standard default color space for the internet sRGB. http://www.w3.org/Graphics/Color/sRGB, 1996.
- [STO99] Stockman, A., Sharpe, L. T., & Fach, C. C. (1999). The spectral sensitivity of the human short-wavelength cones. *Vision Research*, *39*, 2901-2927.
- [THO02] C. Thomachot. Modifications des propriétés pétrophysiques de grès soumis au gel ou recouverts "d'encroûtements noirs vernissés". Thèses de doctorat (2002), Université Louis Pasteur.
- [THO04] Thomachot C, Jeannette D. Effects of iron black varnish on petrophysical properties of building sandstone. *Environmental Geology*. (2004) 47(1):119-131.

- [THO08a] Thornbush MJ. Grayscale calibration of outdoor photographic surveys of historical Stone Walls in Oxford, England. *Color Research & Application*. (2008) 33(1):61-67.
- [THO08b] Thornbush MJ, Viles HA. Photographic monitoring of soiling and decay of roadside walls in central Oxford, England. *Environ Geology*. (2008) 56(3-4):777-787.
- [TOR03] Török Á. Surface strength and mineralogy of weathering crusts on limestone buildings in Budapest. *Building and Environment*. (2003) (9-10) 1185-1192.
- [TOR10] Török Å, Prikryl R. Current methods and future trends in testing, durability analyses and provenance studies of natural stones used in historical monuments. *Engineering Geology*. (2010) 115 (3-4): 139-142.
- [VAZ07] Vazquez-Calvo C, Alvarez de Buergo M, Fort R, Varas M. Characterization of patinas by means of microscopic techniques. *Materials Characterization*. (2007) 58(11-12) 1119-1132.
- [VIE05] Viénot F, Mahler E, Serreault L, Harrar M, Ezrati J-J, Pérignon P, Bricoune A. Discriminating colours under LED illumination, *in Proceedings of 10th Congress of the International Colour Association*, Granada (2005), pp. 33-36.
- [VIE07] Viénot, F. and Walraven, P. Color-Matching Functions: Physiological Basis, in Colorimetry: Understanding the CIE System (ed J. Schanda), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. (2007) doi: 10.1002/9780470175637.ch9
- [VLD1854] Eugène Viollet-le-Duc, Dictionnaire raisonné de l'architecture Française du XIème au XVIème (1854-1868)
- [WAR00] Warscheid T, Braams J. Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. (2000) 46(4) 343-368.
- [WOR86] Worthey JA, Brill MH. Heuristic analysis of von Kries color constancy. J. Opt. Soc. Am. A. 1986 oct 1; 3(10):1708–12.
- [YAM02] Yamaguchi M, Teraji T, Ohsawa K, Uchiyama T, Motomura H, Murakami Y, and Ohyama N. Color image reproduction based on the multispectral and multiprimary imaging: Experimental evaluation. *Color Imaging: Device-Independent Color, Color Hardcopy, and Applications VII*, Proc. SPIE 4663, 15-26 (2002).

- [ZAF03] Zafiropulos V. Yellowing effect and discoloration of pigments: experimental and theoretical studies. *Journal of Cultural Heritage*. (2003) 4 249-256.
- [ZEH09] Zehnder K, Schoch O. Efflorescence of mirabilite, epsomite and gypsum traced by automated monitoring on-site. Journal of Cultural Heritage. 2009 sept;10(3):319–30.

ANNEXES

1. Chartes Internationales

1.1. La charte de Venise de 1964

.....

Charte Internationale
Sur la Conservation et la Restauration
des Monuments et des Sites

Ile Congrès international des architectes et des techniciens des monuments historiques, Venise, 1964. Adoptée par ICOMOS en 1965.

Chargées d'un message spirituel du passé, les œuvres monumentales des peuples demeurent dans la vie présente le témoignage vivant de leurs traditions séculaires. L'humanité, qui prend chaque jour conscience de l'unité des valeurs humaines, les considère comme un patrimoine commun, et, vis-à-vis des générations futures, se reconnaît solidairement responsable de leur sauvegarde. Elle se doit de les leur transmettre dans toute la richesse de leur authenticité.

Il est dès lors essentiel que les principes qui doivent présider à la conservation et à la restauration des monuments soient dégagés en commun et formulés sur un plan international, tout en laissant à chaque nation le soin d'en assurer l'application dans le cadre de sa propre culture et de ses traditions.

En donnant une première forme à ces principes fondamentaux, la Charte d'Athènes de 1931 a contribué au développement d'un vaste mouvement international, qui s'est notamment traduit dans des documents nationaux, dans l'activité de l'ICOM et de l'UNESCO, et dans la création par cette dernière du Centre international d'études pour la conservation et la restauration des biens culturels. La sensibilité et l'esprit critique se sont portés sur des problèmes toujours plus complexes et plus nuancés; aussi l'heure semble venue de réexaminer les principes de la Charte afin de les approfondir et d'en élargir la portée dans un nouveau document.

En conséquence, le Ile Congrès International des Architectes et des Techniciens des Monuments Historiques, réuni, à Venise du 25 au 31 mai 1964, a approuvé le texte suivant:

DEFINITIONS

Article 1.

La notion de monument historique comprend la création architecturale isolée aussi bien que le site urbain ou rural qui porte témoignage d'une civilisation particulière, d'une évolution significative ou d'un événement historique. Elle s'étend non seulement aux grandes créations mais aussi aux œuvres modestes qui ont acquis avec le temps une signification culturelle.

Article 2.

La conservation et la restauration des monuments constituent une discipline qui fait appel à toutes les sciences et à toutes les techniques qui peuvent contribuer à l'étude et à la sauvegarde du patrimoine monumental.

Article 3.

La conservation et la restauration des monuments visent à sauvegarder tout autant l'œuvre d'art que le témoin d'histoire.

CONSERVATION

Article 4.

La conservation des monuments impose d'abord la permanence de leur entretien.

Article 5.

La conservation des monuments est toujours favorisée par l'affectation de ceux-ci à une fonction utile à la société; une telle affectation est donc souhaitable mais elle ne peut altérer l'ordonnance ou le décor des édifices. C'est dans ces limites qu'il faut concevoir et que l'on peut autoriser les aménagements exigés par l'évolution des usages et des coutumes.

Article 6.

La conservation d'un monument implique celle d'un cadre à son échelle. Lorsque le cadre traditionnel subsiste, celui-ci sera conservé, et toute construction nouvelle,

toute destruction et tout aménagement qui pourrait altérer les rapports de volumes et de couleurs seront proscrits.

Article 7.

Le monument est inséparable de l'histoire dont il est le témoin et du milieu où il se situe. En conséquence le déplacement de tout ou partie d'un monument ne peut être toléré que lorsque la sauvegarde du monument l'exige ou que des raisons d'un grand intérêt national ou international le justifient.

Article 8.

Les éléments de sculpture, de peinture ou de décoration qui font partie intégrante du monument ne peuvent en être séparés que lorsque cette mesure est la seule susceptible d'assurer leur conservation.

RESTAURATION

Article 9.

La restauration est une opération qui doit garder un caractère exceptionnel. Elle a pour but de conserver et de révéler les valeurs esthétiques et historiques du monument et se fonde sur le respect de la substance ancienne et de documents authentiques. Elle s'arrête là où commence l'hypothèse, sur le plan des reconstitutions conjecturales, tout travail de complément reconnu indispensable pour raisons esthétiques ou techniques relève de la composition architecturale et portera la marque de notre temps. La restauration sera toujours précédée et accompagnée d'une étude archéologique et historique du monument.

Article 10.

Lorsque les techniques traditionnelles se révèlent inadéquates, la consolidation d'un monument peut être assurée en faisant appel à toutes les techniques modernes de conservation et de construction dont l'efficacité aura été démontrée par des données scientifiques et garantie par l'expérience.

Article 11.

Les apports valables de toutes les époques à l'édification d'un monument doivent être respectés, l'unité de style n'étant pas un but à atteindre au cours d'une restauration. Lorsqu'un édifice comporte plusieurs états superposés, le dégagement

d'un état sous-jacent ne se justifie qu'exceptionnellement et à condition que les éléments enlevés ne présentent que peu d'intérêt, que la composition mise au jour constitue un témoignage de haute valeur historique, archéologique ou esthétique, et que son état de conservation soit jugé suffisant. Le jugement sur la valeur des éléments en question et la décision sur les éliminations à opérer ne peuvent dépendre du seul auteur du projet.

Article 12.

Les éléments destinés à remplacer les parties manquantes doivent s'intégrer harmonieusement à l'ensemble, tout en se distinguant des parties originales, afin que la restauration ne falsifie pas le document d'art et d'histoire.

Article 13.

Les adjonctions ne peuvent être tolérées que pour autant qu'elles respectent toutes les parties intéressantes de l'édifice, son cadre traditionnel, l'équilibre de sa composition et ses relations avec le milieu environnant.

SITES MONUMENTAUX

Article 14.

Les sites monumentaux doivent faire l'objet de soins spéciaux afin de sauvegarder leur intégrité et d'assurer leur assainissement, leur aménagement et leur mise en valeur. Les travaux de conservation et de restauration qui y sont exécutés doivent s'inspirer des principes énoncés aux articles précédents.

FOUILLES

Article 15.

Les travaux de fouilles doivent s'exécuter conformément à des normes scientifiques et à la "Recommandation définissant les principes internationaux à appliquer en matière de fouilles archéologiques" adoptée par l'UNESCO en 1956.

L'aménagement des ruines et les mesures nécessaires à la conservation et à la protection permanente des éléments architecturaux et des objets découverts seront assurés. En outre, toutes initiatives seront prises en vue de faciliter la compréhension du monument mis au jour sans jamais en dénaturer la signification.

Tout travail de reconstruction devra cependant être exclu à priori, seule l'anastylose peut être envisagée, c'est-à-dire la recomposition des parties existantes mais démembrées. Les éléments d'intégration seront toujours reconnaissables et représenteront le minimum nécessaire pour assurer les conditions de conservation du monument et rétablir la continuité de ses formes.

DOCUMENTATION ET PUBLICATION

Article 16.

Les travaux de conservation, de restauration et de fouilles seront toujours accompagnés de la constitution d'une documentation précise sous forme de rapports analytiques et critiques illustrés de dessins et de photographies. Toutes les phases de travaux de dégagement, de consolidation, de recomposition et d'intégration, ainsi que les éléments techniques et formels identifiés au cours des travaux y seront consignés. Cette documentation sera déposée dans les archives d'un organisme public et mise à la disposition des chercheurs; sa publication est recommandée.

.....

Ont participé à la commission pour la rédaction de la charte internationale pour la conservation et la restauration des monuments:

- M. Piero Gazzola (Italie), président
- M. Rymond Lemaire (Belgique), Rapporteur
- M. José Bassegoda-Nonell (Espagne)
- M. Luis Benavente (Portugal)
- M. Djurdje Boskovic (Yougoslavie)
- M. Hiroshi Daifuku (U.N.E.S.C.O.)
- M. P.L. de Vrieze (Pays-Bas)
- M. Harald Langberg (Danemark)
- M. Mario Matteucci (Italie)
- M. Jean Merlet (France)
- M. Carlos Flores Marini (Mexique)
- M. Roberto Pane (Italie)
- M. S.C.J. Pavel (Tchékoslovaquie)
- M. Paul Philippot (Centre international d'études pour la conservation et la restauration des biens culturels)

- M. Victor Pimentel (Pérou)
- M. Deoclecio Redig de Campos (Vatican)
- M. Jean Sonnier (France)
- M. François Sorlin (France)
- M. Eustathios Stikas (Grèce)
- Mrs. Gertrud Tripp (Austriche)
- M. Jan Zachwatovicz (Pologne)
- M. Mustafa S. Zbiss (Tunisie)

1.2. La Charte d'Athènes de 1931

La Charte d'Athènes pour la Restauration des Monuments Historiques

Adoptée lors du premier congrès international des architectes et techniciens des monuments historiques, Athènes 1931

Sept résolutions importantes furent présentées au congrès d'Athènes et appelées "Carta del Restauro":

Des organisations internationales prodiguant des conseils et agissant à un niveau opérationnel dans le domaine de la restauration des monuments historiques doivent être créées.

Les projets de restauration doivent être soumis à une critique éclairée pour éviter les erreurs entrainant la perte du caractère et des valeurs historiques des monuments.

Dans chaque État, les problèmes relatifs à la conservation des sites historiques doivent être résolus par une législation nationale.

Les sites archéologiques excavés ne faisant pas l'objet d'une restauration immédiate devraient être enfouis de nouveau pour assurer leur protection.

Les techniques et matériaux modernes peuvent être utilisés pour les travaux de restauration.

Les sites historiques doivent être protégés par un système de gardiennage strict.

La protection du voisinage des sites historiques devrait faire l'objet d'une attention particulière.

Conclusions de la Conférence d'Athènes, 21-30 Octobre 1931

Conclusions générales

I. - Doctrines. Principes généraux

La Conférence a entendu l'exposé des principes généraux et des doctrines concernant la protection des Monuments.

Quelle que soit la diversité des cas d'espèces dont chacun peut comporter une solution, elle a constaté que dans les divers États représentés prédomine une tendance générale à abandonner les restitutions intégrales et à en éviter les risques par l'institution d'un entretien régulier et permanent propre à assurer la conservation des édifices.

Au cas où une restauration apparaît indispensable par suite de dégradations ou de destruction, elle recommande de respecter l'oeuvre historique et artistique du passé, sans proscrire le style d'aucune époque.

La Conférence recommande de maintenir l'occupation des monuments qui assure la continuité de leur vie en les consacrant toutefois à des affectations qui respectent leur caractère historique ou artistique.

II. - Administration et législation des monuments historiques

La Conférence a entendu l'exposé des législations dont le but est de protéger les monuments d'intérêt historique, artistique ou scientifique appartenant aux différentes nations.

Elle en a unanimement approuvé la tendance générale qui consacre en cette matière un certain droit de la collectivité vis-à-vis de la propriété privée.

Elle a constaté que les différences entre ces législations provenaient des difficultés de concilier le droit public et les droits des particuliers.

En conséquence, tout en approuvant la tendance générale de ces législations, elle estime qu'elles doivent être appropriées aux circonstances locales et à l'état de l'opinion publique, de façon à rencontrer le moins d'opposition possible, en tenant compte aux propriétaires des sacrifices qu'ils sont appelés à subir dans l'intérêt général.

Elle émet le vœu que dans chaque État l'autorité publique soit investie du pouvoir de prendre, en cas d'urgence, des mesures conservatoires.

Elle souhaite vivement que l'Office international des Musées publie un recueil et un tableau comparé des législations en vigueur dans les différents États et les tienne à jour.

III. - La mise en valeur des monuments

La Conférence recommande de respecter, dans la construction des édifices le caractère et la physionomie des villes, surtout dans le voisinage des monuments anciens dont l'entourage doit être l'objet de soins particuliers. Même certains ensembles, certaines perspectives particulièrement pittoresques, doivent être préservés. Il y a lieu aussi d'étudier les plantations et ornementations végétales convenant à certains monuments ou ensembles de monuments pour leur conserver leur caractère ancien.

Elle recommande surtout la suppression de toute publicité, de toute présence abusive de poteaux ou fils télégraphiques, de toute industrie bruyante, même des hautes cheminées, dans le voisinage des monuments d'art ou d'histoire.

IV. - Les matériaux de restauration

Les experts ont entendu diverses communications relatives à l'emploi des matériaux modernes pour la consolidation des édifices anciens.

Ils approuvent l'emploi judicieux de toutes les ressources de la technique moderne et plus spécialement du ciment armé.

Ils spécifient que ces moyens confortatifs doivent être dissimulés sauf impossibilité, afin de ne pas altérer l'aspect et le caractère de l'édifice à restaurer.

Ils les recommandent plus spécialement dans les cas où ils permettent d'éviter les risques de dépose et de repose des éléments à conserver.

V. - Les dégradations des monuments

La Conférence constate que, dans les conditions de la vie moderne, les monuments du monde entier se trouvent de plus en plus menacés par les agents atmosphériques.

En dehors des précautions habituelles et des solutions heureuses obtenues dans la conservation de la statuaire monumentale par les méthodes courantes, on ne saurait,

étant donné la complexité des cas, dans l'état actuel des connaissances, formuler des règles générales.

La Conférence recommande:

La collaboration dans chaque pays des conservateurs de monuments et des architectes avec les représentants des sciences physiques, chimiques et naturelles, pour parvenir à des méthodes applicables aux cas différents.

Elle recommande à l'Office international des Musées de se tenir au courant des travaux entrepris dans chaque pays sur ces matières et leur faire une place dans ses publications.

La Conférence, en ce qui concerne la conservation de la sculpture monumentale, considère que l'enlèvement des œuvres du cadre pour lequel elles avaient été créées est "un principe" regrettable.

Elle recommande, à titre de précaution, la conservation, lorsqu'ils existent encore, des modèles originaux et à défaut, l'exécution de moulages.

VI. - La technique de la conservation

La Conférence constate avec satisfaction que les principes et les techniques exposés dans les diverses communications de détail s'inspirent d'une commune tendance, à savoir:

Lorsqu'il s'agit de ruines, une conservation scrupuleuse s'impose, avec remise en place des éléments originaux retrouvés (anastylose) chaque fois que le cas le permet; les matériaux nouveaux nécessaires à cet effet devraient être toujours reconnaissables. Quand la conservation des ruines mises au jour au cours d'une fouille sera reconnue impossible, il est conseillé de les ensevelir à nouveau, après bien entendu avoir pris des relevés précis.

Il va sans dire que la technique et la conservation d'une fouille imposent la collaboration étroite de l'archéologue et de l'architecte.

Quant aux autres monuments, les experts ont été unanimement d'accord pour conseiller, avant toute consolidation ou restauration partielle, l'analyse scrupuleuse des maladies de ces monuments. Ils ont reconnu en fait que chaque cas constituait un cas d'espèce.

VII. La conservation des monuments et la collaboration internationale

a) Coopération technique et morale

La Conférence convaincue que la conservation du patrimoine artistique et archéologique de l'humanité intéresse la communauté des États, gardien de la civilisation:

Souhaite que les États, agissant dans l'esprit du Pacte de la Société des Nations, se prêtent une collaboration toujours plus étendue et plus concrète en vue de favoriser la conservation des monuments d'art et d'histoire;

Estime hautement désirable que les institutions et groupements qualifiés puissent, sans porter aucunement atteinte au droit public international, manifester leur intérêt pour la sauvegarde de chefs-d'œuvre dans lesquels la civilisation s'est exprimée au plus haut degré et qui paraîtraient menacés;

Émet le voeu que les requêtes à cet effet, soumises à l'organisation de Coopération intellectuelle de la Société des Nations, puissent être recommandées à la bienveillante attention des États.

Il appartiendrait à la Commission internationale de Coopération intellectuelle, après enquête de l'Office international des Musées et après avoir recueilli toute information utile, notamment auprès de la Commission nationale de Coopération intellectuelle intéressée, de se prononcer sur l'opportunité des démarches à entreprendre et sur la procédure à suivre dans chaque cas particulier.

Les membres de la Conférence, après avoir visité, au cours de leurs travaux et de la croisière d'études qu'ils ont pu faire à cette occasion, plusieurs parmi les principaux champs de fouilles et les monuments antiques de la Grèce, ont été unanimes à rendre hommage au gouvernement Hellénique qui, depuis de longues années, en même temps qu'il assurait lui-même des travaux considérables, a accepté la collaboration des archéologues et des spécialistes de tous les pays.

Ils y ont vu un exemple qui ne peut que contribuer à la réalisation des buts de coopération intellectuelle dont la nécessité leur était apparue au cours de leurs travaux.

b) Le rôle de l'éducation dans le respect des monuments

La Conférence, profondément convaincue que la meilleure garantie de conservation des monuments et œuvres d'art leur vient du respect et de l'attachement des peuples eux-mêmes.

Considérant que ces sentiments peuvent être grandement favorisés par une action appropriée des pouvoirs publics.

Émet le voeu que les éducateurs habituent l'enfance et la jeunesse à s'abstenir de dégrader les monuments quels qu'ils soient, et leur apprennent à se mieux intéresser, d'une manière générale, à la protection des témoignages de toute civilisation.

c) Utilité d'une documentation internationale

La Conférence émet le vœu que:

Chaque État, ou les institutions créées ou reconnues compétentes à cet effet, publient un inventaire des monuments historiques nationaux, accompagné de photographies et de notices;

Chaque État constitue des archives où seront réunis tous les documents concernant ses monuments historiques;

Chaque État dépose à l'Office international des Musées ses publications;

L'Office consacre dans ses publications des articles relatifs aux procédés et aux méthodes générales de conservation des monuments historiques;

L'Office	étudie la	meilleure	utilisation	des	renseignements	ainsi	centralisés.

2. Les courbes colorimétriques LMS et XYZ

λ L M S x(λ) y(λ) z(λ) 384 0,0001 0,0002 0,0335 0,0014 0,0000 0,0062 388 0,0003 0,0002 0,0059 0,0033 0,0001 0,0158 392 0,0006 0,0005 0,0138 0,0053 0,0002 0,0253 396 0,0013 0,0012 0,0256 0,0143 0,0004 0,0674 400 0,0024 0,0023 0,0566 0,0143 0,0006 0,0986 404 0,0042 0,0061 0,1600 0,0228 0,0006 0,0986 408 0,0070 0,0069 0,1830 0,0338 0,0009 0,1610 412 0,0164 0,01199 0,4140 0,0868 0,0024 0,4154 420 0,0184 0,0217 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0235 0,7530 0,2590 0,0098 <t>1,2590 428</t>		Technical i	report CIE 170	-1:2006	CIE 1936		
380 0,0009 0,0002 0,0335 0,0014 0,0001 0,0055 384 0,0001 0,0001 0,0059 0,0033 0,0001 0,0093 392 0,0006 0,0005 0,0138 0,0053 0,0002 0,0416 396 0,0013 0,0012 0,0285 0,0088 0,0002 0,0416 400 0,0024 0,0023 0,0566 0,0143 0,0004 0,0734 404 0,0042 0,0021 0,1610 0,0238 0,0006 0,0986 412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 0,2633 412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 0,2633 412 0,0184 0,0277 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0069 1,2590 432 0,0352 0,7530 0,2900 0,0542 0,3414 0,0414 1,64944 <	λ		=		x(λ)	y(λ)	z(λ)
384 0,0001 0,0001 0,0057 0,0020 0,0001 0,0018 388 0,0003 0,0002 0,0059 0,0033 0,0001 0,0158 396 0,0013 0,0012 0,0285 0,0088 0,0002 0,0416 400 0,0024 0,0021 0,0256 0,0143 0,0004 0,0679 404 0,0042 0,0041 0,1060 0,0238 0,0006 0,0986 408 0,0070 0,0069 0,1830 0,0338 0,0009 0,1610 412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 2,633 416 0,0144 0,0159 0,4140 0,0868 0,0024 0,4144 420 0,0184 0,0217 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0260 0,0252 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2594	380	0,0009	0,0002	0,0335			
388 0,0003 0,0002 0,0059 0,0033 0,0001 0,0153 392 0,0006 0,0005 0,0138 0,0053 0,0002 0,0250 396 0,0013 0,0012 0,0285 0,0088 0,0002 0,04416 400 0,0024 0,0023 0,0566 0,0143 0,0006 0,0986 408 0,0070 0,0699 0,1830 0,0338 0,0009 0,1610 412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 0,2630 416 0,0144 0,0159 0,4140 0,0868 0,0024 0,4154 420 0,1844 0,0217 0,5440 0,1344 0,0004 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 9,9588 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0988 1,2590 432 0,0305 0,0442 0,8450 0,3483 0,0130 1,47471 <		-		=	0.0020		
392 0,0006 0,0015 0,0138 0,0003 0,0002 0,0416 400 0,0013 0,0012 0,0285 0,0088 0,0002 0,0416 400 0,0024 0,0041 0,1060 0,0208 0,0006 0,9986 408 0,0070 0,0069 0,1830 0,0338 0,0009 1,610 412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 0,2633 416 0,0144 0,0159 0,4140 0,0868 0,0024 0,4140 420 0,0184 0,0217 0,5440 0,1384 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 0,958 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0352 0,7530 0,2304 0,3414 0,444 0,444 0,444 0,444 0,444 0,444 0,444 0,444 0,444 0,444 0,444 <td< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td>•</td><td></td><td></td><td></td></td<>			-	•			
396		•	•			-	
400 0,0024 0,0023 0,0566 0,0143 0,0006 0,0986 404 0,0042 0,0041 0,1060 0,0208 0,0006 0,0986 408 0,0070 0,0069 0,1830 0,0338 0,0009 0,1610 412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 0,2633 416 0,0144 0,0127 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 0,9584 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0354 0,0545 0,9240 0,3433 0,0180 1,6564 440 0,0433 0,0648 0,9910 0,3483 0,0234 1,7806 4440 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 4444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 <		•	-	•			
404		•	•			-	
408 0,0070 0,0069 0,1830 0,0338 0,0009 0,1610 412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 0,2633 416 0,0144 0,0124 0,4154 0,0268 0,0024 0,4154 420 0,0184 0,0217 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 0,9589 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0354 0,0545 0,9240 0,3343 0,0180 1,6564 440 0,0430 0,0648 0,9910 0,3483 0,0180 1,6564 4440 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3417 0,0341 1,642 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>-</td><td></td></td<>						-	
412 0,0105 0,0109 0,2890 0,0552 0,0015 0,2633 416 0,01144 0,0159 0,4140 0,0868 0,0024 0,4154 420 0,0124 0,0217 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 0,9589 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0305 0,0442 0,8450 0,3483 0,0136 1,4944 436 0,0354 0,0548 0,9910 0,3483 0,0230 1,7471 444 0,0403 0,0648 0,9910 0,3483 0,0230 1,7471 444 0,0447 0,0626 0,9760 0,3417 0,9345 1,789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0412 1,7325 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 <td< td=""><td></td><td></td><td>•</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>			•				
416 0,0144 0,0159 0,4140 0,0868 0,0024 0,4154 420 0,0184 0,0217 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 0,9589 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0305 0,0442 0,8450 0,3048 0,0136 1,4944 436 0,0354 0,0545 0,9240 0,3343 0,0180 1,6564 440 0,0403 0,0648 0,9910 0,3483 0,0230 1,7471 444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7896 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0664 0,1627 0,6521 488 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0044 0,0242 0,2268 0,4603 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0044 0,0022 0,3893 0,2234 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,03230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 506 0,2890 0,4500 0,0150 0,0162 0,3855 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0054 0,0052 0,4635 0,1793 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0688 525 0,7930 0,9500 0,0160 0,1822 0,8850 0,0399 526 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 526 0,6390 0,9500 0,0016 0,1882 0,8850 0,0369 526 0,9810 0,9800 0,0010 0,0161 0,4643 0,9991 0,0074 528 0,7460 0,9180 0,0015 0,0014 0,0598 0,0039 526 0,9810 0,9950 0,0016 0,4643 0,9991 0,0035 526 0,9810 0,9950 0,0016 0,4643 0,9991 0,0035 527 0,9990 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 528 0,7960 0,8330 0,0005 0,6616 0,9827 0,0039 527 0,9990 0,8830 0,0002 0,8579 0,9070 0,0016 528 0,7960 0,8300 0,0002 0,8579 0,9070 0,0016 528 0,9990 0,8830 0,0002 0,8579 0,9070 0,0015 526 0,9990 0,8830 0,0002 0,8579 0,9070 0,0015 528 0,9990 0,8830 0,0002 0,8579 0,9070 0,0015		•	-	•			
420 0,0184 0,0217 0,5440 0,1344 0,0040 0,6456 424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 0,0065 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0305 0,0442 0,8450 0,3448 0,0136 1,4944 436 0,0354 0,0545 0,9240 0,3343 0,0180 1,6564 440 0,0403 0,0648 0,9910 0,3483 0,0231 1,7471 444 0,0403 0,06826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,837 1,3902 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>•</td><td></td><td></td><td>-</td><td></td></td<>		•	•			-	
424 0,0220 0,0279 0,6500 0,1985 0,0065 0,9589 428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0305 0,0442 0,8450 0,3048 0,0136 1,4944 436 0,0354 0,0545 0,9240 0,3343 0,0180 1,6564 440 0,0403 0,0648 0,9910 0,3483 0,0230 1,7471 444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3443 0,0284 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,6600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>-</td><td>•</td><td></td><td></td><td></td></td<>		•	-	•			
428 0,0260 0,0352 0,7530 0,2590 0,0098 1,2590 432 0,0305 0,0442 0,8450 0,3488 0,0136 1,6564 436 0,0354 0,0545 0,9240 0,3433 0,0230 1,7471 444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,5900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,099 1,1871 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0656 0,1390 0,8130		•	-	•			•
432 0,0305 0,0442 0,8450 0,3048 0,0136 1,4944 436 0,0354 0,0545 0,9240 0,3343 0,0180 1,6564 440 0,0403 0,0648 0,9910 0,3483 0,0230 1,7471 444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3417 0,0345 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1680 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>•</td><td></td><td></td><td>-</td><td></td></td<>		•	•			-	
436 0,0354 0,0545 0,9240 0,3343 0,0180 1,6564 440 0,0403 0,0648 0,9910 0,3483 0,0230 1,7471 444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6562 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>•</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>		•	•				
440 0,0403 0,0648 0,9910 0,3483 0,0230 1,7471 444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,6600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,9990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 <td< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td></td><td></td><td></td><td>•</td></td<>			-				•
444 0,0440 0,0737 0,9960 0,3493 0,0284 1,7806 448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>-</td><td>•</td><td></td><td></td><td>•</td></td<>		•	-	•			•
448 0,0478 0,0826 0,9760 0,3417 0,0345 1,7789 452 0,0519 0,9913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>•</td><td></td><td>•</td><td>-</td><td></td></td<>		•	•		•	-	
452 0,0519 0,0913 0,9210 0,3301 0,0418 1,7642 456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>•</td></td<>							•
456 0,0568 0,1010 0,8420 0,3140 0,0502 1,7335 460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,01122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 <t< td=""><td></td><td>•</td><td>•</td><td>•</td><td></td><td></td><td>•</td></t<>		•	•	•			•
460 0,0647 0,1160 0,7870 0,2908 0,0600 1,6692 464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2880 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,954 0,0022 0,3893 0,2234			•			-	•
464 0,0771 0,1380 0,7500 0,2605 0,0709 1,5648 468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0646 0,1627 0,6521 484 0,1590 0,2620 0,3090 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>							
468 0,0919 0,1630 0,6900 0,2185 0,0837 1,3902 472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0664 0,1627 0,6521 484 0,1590 0,2620 0,3090 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2660 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0768 0,0552 0,4635 0,1793 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>							
472 0,1070 0,1880 0,5970 0,1732 0,0990 1,1871 476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0956 0,1390 0,8130 484 0,1590 0,2620 0,3090 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0111 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0552 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 <td< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>			-				
476 0,1230 0,2110 0,4900 0,1323 0,1176 0,9945 480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0956 0,1390 0,8130 484 0,1590 0,2620 0,3090 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,04348 0,6295 0,1039 <t< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></t<>							
480 0,1400 0,2360 0,3900 0,0956 0,1390 0,8130 484 0,1590 0,2620 0,3090 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2880 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 <th< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></th<>							
484 0,1590 0,2620 0,3090 0,0646 0,1627 0,6521 488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0522 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td>•</td><td></td><td></td><td>-</td></td<>				•			-
488 0,1790 0,2880 0,2400 0,0411 0,1912 0,5203 492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8850 0,0369		•	-	•			•
492 0,2060 0,3230 0,1890 0,0242 0,2268 0,4163 496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>							
496 0,2430 0,3700 0,1520 0,0122 0,2701 0,3348 500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>-</td><td>•</td><td></td><td></td><td>•</td></td<>		•	-	•			•
500 0,2890 0,4280 0,1230 0,0049 0,3230 0,2720 504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>							
504 0,3440 0,4970 0,0954 0,0022 0,3893 0,2234 508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>-</td><td></td><td></td><td>•</td><td>•</td></td<>		•	-			•	•
508 0,4090 0,5750 0,0708 0,0052 0,4635 0,1793 512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9991 0,0074 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td>•</td><td></td><td></td><td></td></td<>				•			
512 0,4800 0,6570 0,0528 0,0155 0,5444 0,1383 516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0223 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 <td< td=""><td></td><td>-</td><td>-</td><td>•</td><td></td><td></td><td></td></td<>		-	-	•			
516 0,5550 0,7400 0,0398 0,0348 0,6295 0,1039 520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 <td< td=""><td></td><td>•</td><td>•</td><td>•</td><td></td><td></td><td>•</td></td<>		•	•	•			•
520 0,6290 0,8170 0,0292 0,0633 0,7100 0,0783 524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 <td< td=""><td></td><td>•</td><td></td><td></td><td></td><td>-</td><td></td></td<>		•				-	
524 0,6910 0,8740 0,0211 0,0994 0,7779 0,0608 528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8390 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>							
528 0,7460 0,9180 0,0150 0,1424 0,8362 0,0478 532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 <td< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>							
532 0,7930 0,9500 0,0106 0,1892 0,8850 0,0369 536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 <td< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td></td><td></td><td></td><td></td></td<>			-				
536 0,8370 0,9750 0,0074 0,2383 0,9237 0,0277 540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017							
540 0,8810 0,9950 0,0051 0,2904 0,9540 0,0203 544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017				•		-	
544 0,9130 0,9990 0,0035 0,3455 0,9760 0,0146 548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017			-				
548 0,9320 0,9860 0,0024 0,4034 0,9903 0,0104 552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017							
552 0,9500 0,9700 0,0016 0,4643 0,9981 0,0074 556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017							
556 0,9700 0,9500 0,0011 0,5283 0,9999 0,0053 560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017			-	•			
560 0,9810 0,9180 0,0007 0,5945 0,9950 0,0039 564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017							•
564 0,9920 0,8830 0,0005 0,6616 0,9827 0,0029 568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017				•			
568 0,9990 0,8390 0,0003 0,7288 0,9639 0,0023 572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017							
572 0,9990 0,7860 0,0002 0,7948 0,9385 0,0019 576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017							
576 0,9880 0,7230 0,0002 0,8579 0,9070 0,0018 580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017					0,7288	0,9639	0,0023
580 0,9690 0,6530 0,0001 0,9163 0,8700 0,0017	572	0,9990	0,7860	0,0002	0,7948	0,9385	0,0019
	576	0,9880	0,7230	0,0002	0,8579	0,9070	0,0018
	580	0,9690	0,6530	0,0001	0,9163	0,8700	0,0017
	584	0,9590	0,5880	0,0001	0,9673	0,8276	0,0015

588	0,9410	0,5250	0,0001	1,0090	0,7812	0,0012
592	0,9120	0,4600	0,0000	1,0410	0,7324	0,0010
596	0,8760	0,3950	0,0000	1,0598	0,6822	0,0010
600	0,8340	0,3340	0,0000	1,0622	0,6310	0,0008
604	0,7880	0,2780	0,0000	1,0510	0,5796	0,0006
608	0,7340	0,2280	0,0000	1,0227	0,5284	0,0004
612	0,6760	0,1840	0,0000	0,9792	0,4780	0,0003
616	0,6150	0,1480	0,0000	0,9232	0,4291	0,0002
620	0,5540	0,1170	0,0000	0,8545	0,3810	0,0002
624	0,4950	0,0911	0,0000	0,7730	0,3329	0,0001
628	0,4320	0,0707	0,0000	0,6855	0,2866	0,0001
632	0,3700	0,0544	0,0000	0,6011	0,2449	0,0000
636	0,3150	0,0416	0,0000	0,5227	0,2082	0,0000
640	0,2660	0,0314	0,0000	0,4479	0,1750	0,0000
644	0,2230	0,0234	0,0000	0,3775	0,1451	0,0000
648	0,1840	0,0177	0,0000	0,3130	0,1188	0,0000
652	0,1480	0,0134	0,0000	0,2561	0,0962	0,0000
656	0,1180	0,0099	0,0000	0,2071	0,0771	0,0000
660	0,0930	0,0073	0,0000	0,1649	0,0610	0,0000
664	0,0729	0,0054	0,0000	0,1292	0,0476	0,0000
668	0,0567	0,0040	0,0000	0,0997	0,0366	0,0000
672	0,0438	0,0030	0,0000	0,0768	0,0281	0,0000
676	0,0335	0,0022	0,0000	0,0598	0,0218	0,0000
680	0,0254	0,0016	0,0000	0,0468	0,0170	0,0000
684	0,0191	0,0012	0,0000	0,0354	0,0128	0,0000
688	0,0141	0,0009	0,0000	0,0263	0,0095	0,0000
692	0,0105	0,0007	0,0000	0,0196	0,0071	0,0000
696	0,0079	0,0005	0,0000	0,0148	0,0053	0,0000
700	0,0059	0,0004	0,0000	0,0114	0,0041	0,0000
704	0,0044	0,0003	0,0000	0,0087	0,0031	0,0000
708	0,0033	0,0002	0,0000	0,0066	0,0024	0,0000
712	0,0024	0,0002	0,0000	0,0051	0,0018	0,0000
716	0,0018	0,0001	0,0000	0,0038	0,0014	0,0000
720	0,0013	0,0001	0,0000	0,0029	0,0010	0,0000
724	0,0010	0,0001	0,0000	0,0022	0,0008	0,0000
728	0,0007	0,0000	0,0000	0,0017	0,0006	0,0000
732	0,0006	0,0000	0,0000	0,0012	0,0004	0,0000
736	0,0004	0,0000	0,0000	0,0009	0,0003	0,0000
740	0,0003	0,0000	0,0000	0,0007	0,0002	0,0000
744	0,0002	0,0000	0,0000	0,0005	0,0002	0,0000
748	0,0002	0,0000	0,0000	0,0004	0,0001	0,0000
752	0,0001	0,000	0,0000	0,0003	0,0001	0,0000
756	0,0001	0,0000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0000
760	0,0001	0,000	0,0000	0,0002	0,0001	0,0000
	•	•	,	•	•	•

3. Simulations Phreeqc

3.1. Eau pure saturée vis-à-vis de la calcite

```
-----Solution composition-----
                    Molality
     1.227e-004 1.227e-004
1.227e-004 1.227e-004
           -----Description of solution-----
       Adjusted to redox equilibrium
                                                    3.848e-004
                          Mass of water (kg) =
                                                    1.000e+000
                   Total CO2 (mol/kg) = 1.227e-004

Temperature (deg C) = 2.5.000
Temperature (deg C) = 25.000
Electrical balance (eq) = -1.082e-010
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
Iterations = 16
Iterations = 16
Total H = 1.110124e+002
Total 0 = 5.550658e+001
  -----Distribution of species----
                            Log Log
Molality Activity Molality Activity
   Species
                            8.316e-005 8.131e-005
1.258e-010 1.231e-010
5.551e+001 1.000e+000
                                                         -4.080
                                                                    -4.090
   OH-
                                                                                  -0.010
                                                           -9.900
                                                                      -9.910
                                                                                  -0.009
                                                                    -0.000
   H20
                                                          1.744
                                                                                  0.000
                 1.751e-034
1.751e-034
1.751e-034
                                                         -33.757
                                                                    -33.757
                                                                                   0.000
   CH4
                 1.227e-004

8.315e-005

3.386e-005

5.564e-006

8.315e-005

3.098e-005

5.565e-006
C(4)
HCO3-
   CO3-2
                                                          -4.470
-5.255
                                                                      -4.509
-5.255
                                                                                  -0.039
0.000
   CaCO3
   CaHCO3+
                           1.134e-007
                                          1 109e-007
                                                          -6 945
                                                                      -6 955
                                                                                  -0 010
                             2.251e-008 2.251e-008
               1.227e-004
Ca
                              .169e-004 1.069e-004
                            5.564e-006 5.565e-006
1.474e-007 1.441e-007
1.134e-007 1.109e-007
                                                          -5.255
-6.831
-6.945
   CaCO3
                                                                     -5.255
                                                                                   0.000
                                                                    -6.841
-6.955
   CaOH+
   CaHCO3+
                                                                                  -0.010
H(0)
H2
                 3.359e-016
                             1.679e-016 1.679e-016 -15.775 -15.775
             0.000e+000
0(0)
                            0.000e+000 0.000e+000 -60.830 -60.830
                                                                                   0.000
-----Saturation indices-----
                     SI log IAP log KT
                  -0.14
Aragonite
                            -8.48
                                      -8.34
                                             CaCO3
                 -0.14 -8.48

-0.00 -8.48

-30.90 -33.76

-6.18 -7.65

-12.62 -15.77

-1.51 -0.00
                                     -8.48
-2.86
-1.47
-3.15
                                              CaCO3
CH4 (q)
                                              CH4
                                              CO2
H2
H2(g)
H2O(q)
                                       1.51
                                              H20
                          -60.83
```

3.2. Eau pure saturée vis à vis de la calcite et du gypse

```
-----Phase assemblage-----
                                                                                                                         Moles in assemblage
                                                                                                   Initial Final
                                               SI log IAP log KT
                                            0.00 -8.48 -8.48 1.000e+001 1.000e+001 -2.193e-005 
0.00 -4.58 -4.58 1.000e+001 9.984e+000 -1.564e-002
 Calcite
 -----Solution composition-----
 Elements
                                         Molality
                                                                            Moles
                                  2.192e-005 2.193e-005
                                  1.565e-002 1.566e-002
1.563e-002 1.564e-002
  ------Description of solution-----
                                                                                       {
m pH} = 9.060 Charge balance {
m pe} = -2.704 Adjusted to redox equilibrium
  | Specific Conductance (uS/cm, 25 oc) | Property | Specific Conductance | Specific
 -----Distribution of species-----
                                                           Molality Activity Molality Activity
                                                      1.395e-005 1.149e-005 -4.855
1.011e-009 8.707e-010 -8.995
5.551e+001 9.996e-001 1.744
                                                                                                                                     -4.940
       OH-
                                                                                                                                                              -0 084
                                                                                                                                                          -0.05
-0.065
0.000
                                                                                                                                     -9.060
-0.000
        H20
                                   8.043e-035
                                                         8.043e-035 8.121e-035 -34.095
        CH4
                                                                                                                                     -34.090
                                                                                                                                                             0.004
                                  8.0436 00.

2.192e-005

1.416e-005 1.187e-005

5.512e-006 5.565e-006

1.293e-006 6.395e-007

9.357e-007 7.847e-007
       HCO3-
                                                                                                                   -4.849
       CaCO3
CO3-2
                                                                                                                  -5.259
-5.888
                                                                                                                                       -5.255
-6.194
                                                                                                                                                              0.004
-0.306
-0.076
       CaHCO3+
                                                                                                                   -6.029
                                                                                                                                       -6.105
                          1.565e-002
                                                         1.045e-002 5.180e-003
        Ca+2
                                                                                                                  -1.981
                                                                                                                                       -2.286
                                                                                                                                                              -0.305
                                   1.045e-002 5.105
5.191e-003 5.242e-003
       CaSO4
                                                                                                                   -2.285
        CaCO3
                                                        5.512e-006 5.565e-006
1.187e-006 9.869e-007
                                                                                                                  -5.259
                                                                                                                                       -5.255
                                                                                                                                                                  0.004
        CaOH+
                                                                                                                  -5.926
       CaHCO3+
CaHSO4+
                                                         9.357e-007
                                                                                   7.847e-007
                                                                                                                   -6.029
                                                         3.215e-011 2.674e-011 -10.493
                               2.722e-016
 H(0)
        H2
                                                         1.361e-016 1.374e-016 -15.866 -15.862 0.004
                              0.000e+000
 0(0)
       02
-2)
HS-
                                                                                                                                                           0.004
                                                         0.000e+000 0.000e+000 -60.661
                                                                                                                                     -60.657
                                   3.430e-029
                                     3.408e-029 2.807e-029 -28.467
2.116e-031 2.137e-031 -30.674
7.984e-033 3.894e-033 -32.098
                                                                                                                                      -28.552
                                                                                                                                                              -0.084
        H2S
                                                                                                                                       -30.670
                                                                                                                                                                  0.004
                                                                                                                                                          -0.312
        S-2
                                   1.563e-002

1.044e-002 5.072e-003

5.191e-003 5.242e-003
        SO4-2
                                                                                                                 -2.285
-9.287
       CaSO4
                                                                                                                                     -2.281
                                                                                                                                                                 0.004
                                                     5.163e-010 4.293e-010
3.215e-011 2.674e-011
                                                                                                                -10.493
                                                                                                                                     -10.573
       CaHSO4+
                                                                                                                                                              -0.080
                        -----Saturation indices----
                                         SI log IAP log KT
                                 -0.22
-0.14
0.00
                                                     -4.58
-8.48
-8.48
 Anhydrite
 Aragonite
                                                                           -8.34 CaCO3
 Calcite
                                                                          -8.48
                                                                                        CaCO3
                                    -31.23 -34.09
                                                                           -2.86
 CH4 (g)
                                                                                          CH4
CH4 (5)
CO2 (g)
Gypsum
H2 (g)
H2O (g)
                                                       -7.63
-4.58
                                    -6.17
                                                                          -1 47
                                                                                          CO2
                                   -12.71 -15.86
-1.51 -0.00
-29.67 -30.67
-57.76 -60.66
-22.84 -17.96
                                                                          -3.15 H2
                                                                             1.51 H2O
                                                                          -1.00 H2S
```

4. Fiche technique Rocamat pour la pierre des Lens



Nature

Calcaire oolithique miliaire. Crétacé inférieur, étage Barrémien.

Aspect

Fond blanc crème à grain fin et fines lamelles cristallines

Origine

Moulezan (Gard)

18 km au nord-ouest de Nîmes

Emplois Préconisés

Revêtement mince: Elévation, Rejaillissement, Bandeau, Appui, Soubassement,

Couronnement d'acrotère

Mur massif: Elévation, Rejaillissement, Corniche, Bandeau, Appui, Soubassement

Revêtement de sol : Intérieur/Extérieur, Trafic collectif modéré

Décoration : Escalier, Cheminée

Finitions Possibles: Adouci, Egrisé, Brossé, Bouchardé, Ciselé, Poli, Brossé

Caractéristiques:

Masse Volumique apparente : 2200 à 2300 kg/m3 (NF EN 1936)

Porosité: 13 à 17 % (NF EN 1936)

Vitesse de propagation du son : 4000 à 4300 m/s (NF B 10-505)

Résistance aux attaches (3cm) TYPE I: 110 à 140 daN (NF B 10-514)

Résistance à la compression : 40 à 50 MPa (NF EN 1926)

Résistance à la flexion (charge centrée) : 4 à 8 MPa (NF EN 12372)

Usure au disque métallique : <37 mm (NF B 10-508)

Capillarité C1 : 4 à 6 g.cm-2.mn-0.5 (NF B 10-502)

5. Evaluation de la calibration

5.1. Calibration de l'APN avec un espace de référence LMS

		LMS mesurés		LMS Calc	ulés		Erreur	s relativ	es (%)			
N°	Nom	L	М	S	L	М	S	L	M	S	RMS	Class.
1	peau foncée	2,36E-02	2,13E-02	1,28E-02	2,14E-02	1,94E-02	1,16E-02	9,08	9,16	9,49	16,01	22
2	peau claire	8,06E-02	7,57E-02	5,00E-02	8,01E-02	7,54E-02	5,09E-02	0,53	0,34	1,86	1,96	2
3	ciel bleu	3,65E-02	3,99E-02	6,55E-02	3,86E-02	4,23E-02	6,81E-02	5,76	5,94	3,96	9,17	19
4	feuillage	2,33E-02	2,91E-02	1,52E-02	2,32E-02	2,89E-02	1,52E-02	0,42	0,67	0,35	0,87	1
5	bleu fleur	5,30E-02	5,13E-02	8,37E-02	5,38E-02	5,24E-02	8,39E-02	1,46	2,10	0,22	2,57	3
6	bleu vert	6,27E-02	8,55E-02	8,23E-02	6,06E-02	8,19E-02	8,01E-02	3,22	4,18	2,69	5,92	11
7	orange	7,23E-02	5,85E-02	1,08E-02	6,75E-02	5,43E-02	9,34E-03	6,73	7,24	13,89	17,05	23
8	violet bleu	2,63E-02	2,40E-02	6,80E-02	2,79E-02	2,60E-02	6,99E-02	6,36	8,35	2,70	10,84	20
9	rouge modéré	5,81E-02	4,05E-02	2,78E-02	6,05E-02	4,22E-02	2,90E-02	4,22	4,17	4,37	7,37	16
10	violet bleu	1,82E-02	1,45E-02	2,75E-02	1,89E-02	1,52E-02	2,79E-02	3,59	4,57	1,34	5,96	13
11	jaune vert	6,91E-02	8,86E-02	2,28E-02	6,99E-02	8,95E-02	2,38E-02	1,22	1,06	4,62	4,89	8
12	orange jaune	8,71E-02	8,05E-02	1,61E-02	8,10E-02	7,47E-02	1,44E-02	6,98	7,11	10,72	14,63	21
13	bleu	1,59E-02	1,22E-02	5,37E-02	1,55E-02	1,23E-02	5,08E-02	2,50	0,96	5,28	5,92	10
14	vert	2,85E-02	4,50E-02	1,76E-02	2,94E-02	4,59E-02	1,90E-02	3,05	1,91	7,62	8,43	17
15	rouge	3,91E-02	2,32E-02	9,87E-03	4,07E-02	2,37E-02	9,73E-03	3,90	2,25	1,41	4,72	7
16	jaune vert	1,08E-01	1,13E-01	1,77E-02	1,13E-01	1,19E-01	1,86E-02	5,01	4,87	4,94	8,56	18
17	magenta	5,64E-02	3,82E-02	5,63E-02	5,78E-02	3,95E-02	5,67E-02	2,47	3,55	0,75	4,39	6
18	cyan	2,65E-02	3,62E-02	6,61E-02	2,74E-02	3,68E-02	6,55E-02	3,57	1,80	0,83	4,08	5
19	blanc	1,53E-01	1,62E-01	1,54E-01	1,47E-01	1,56E-01	1,49E-01	3,80	3,64	3,04	6,07	14
20	neutre 8	9,97E-02	1,06E-01	1,06E-01	1,01E-01	1,08E-01	1,08E-01	1,41	1,63	2,12	3,02	4
21	neutre 6,5	6,31E-02	6,68E-02	6,71E-02	6,53E-02	6,93E-02	6,96E-02	3,43	3,77	3,72	6,31	15
22	neutre 5	3,48E-02	3,72E-02	3,77E-02	3,59E-02	3,84E-02	3,87E-02	3,13	3,35	2,77	5,36	9
23	neutre 3,5	1,63E-02	1,74E-02	1,78E-02	1,58E-02	1,69E-02	1,71E-02	3,35	3,00	3,87	5,93	12
24	noir	6,55E-03	6,93E-03	7,28E-03	5,62E-03	6,02E-03	6,29E-03	14,22	13,09	13,62	23,64	24
	RMS moyen (%)										7,7	

5.2. Calibration de l'APN avec un espace de référence XYZ

		XYZ mesur	XYZ mesurés (cd.m2)		XYZ calcule	lculés (cd.m2)			Erreurs relatives (%)			
N°	Nom	X	Υ	z	X	Y	z	X	Y	Z	RMS	Class.
1	peau foncée	8,099	7,325	4,4	9,23	8,07	4,94	13,98	10,21	12,28	21,23	22
2	peau claire	27,66	25,99	17,15	30,14	26,31	15,48	8,97	1,22	9,72	13,28	8
3	ciel bleu	12,54	13,7	22,48	12,26	11,67	21,42	2,25	14,79	4,72	15,69	20
4	feuillage	7,994	9,997	5,225	7,83	10,05	4,90	2,09	0,51	6,31	6,67	2
5	bleu fleur	18,2	17,63	28,74	16,24	16,98	28,32	10,79	3,68	1,47	11,50	5
6	bleu vert	21,52	29,35	28,28	20,57	27,65	28,27	4,43	5,80	0,02	7,30	9
7	orange	24,84	20,09	3,725	27,64	21,90	3,93	11,27	9,03	5,38	15,41	21
8	violet bleu	9,021	8,236	23,36	7,75	8,10	20,87	14,11	1,69	10,66	17,76	19
9	rouge modéré	19,94	13,92	9,532	20,88	14,64	8,27	4,72	5,15	13,28	15,01	18
10	violet bleu	6,261	4,991	9,44	5,74	4,31	9,47	8,29	13,62	0,28	15,94	14
11	jaune vert	23,72	30,41	7,815	23,11	30,75	7,72	2,58	1,10	1,24	3,06	1
12	orange jaune	29,91	27,63	5,536	34,48	32,46	6,40	15,27	17,47	15,65	27,99	23
13	bleu	5,457	4,175	18,42	5,24	3,95	19,35	4,03	5,38	5,05	8,41	12
14	vert	9,802	15,46	6,047	9,36	14,38	5,89	4,56	6,97	2,52	8,70	17
15	rouge	13,44	7,953	3,389	13,87	8,10	3,40	3,21	1,88	0,40	3,74	4
16	jaune vert	37,09	38,94	6,079	38,55	34,57	6,09	3,95	11,22	0,18	11,90	16
17	magenta	19,37	13,11	19,32	19,84	13,62	17,28	2,43	3,88	10,56	11,51	6
18	cyan	9,091	12,42	22,69	8,35	12,16	24,38	8,14	2,08	7,43	11,21	3
19	blanc	52,49	55,75	52,8	58,35	56,23	54,81	11,17	0,86	3,80	11,83	11
20	neutre 8	34,25	36,38	36,27	30,74	36,92	33,23	10,24	1,47	8,39	13,32	10
21	neutre 6,5	21,68	22,92	23,06	20,98	20,57	24,37	3,21	10,25	5,69	12,15	15
22	neutre 5	11,96	12,76	12,94	11,12	11,53	13,59	7,06	9,64	5,01	12,96	13
23	neutre 3,5	5,609	5,988	6,117	5,80	6,63	6,03	3,39	10,73	1,35	11,34	7
24	noir	2,249	2,379	2,501	2,66	2,84	2,81	18,36	19,58	12,46	29,59	24
	RMS moyen (%)										13,2	

5.3. Calibration de l'écran avec l'espace de référence LMS

		LMS mesurés		LMS Calc	S Calculés			Erreurs relatives (%)				
N°	Nom	L	M	S	L	M	S	L	M	S	RMS	Class.
1	peau foncée	3,32E-03	2,19E-03	6,62E-04	3,57E-03	2,49E-03	7,51E-04	7,57	13,60	13,35	20,50	23
2	peau claire	1,38E-02	9,48E-03	2,82E-03	1,40E-02	9,54E-03	3,03E-03	1,38	0,71	7,36	7,52	5
3	ciel bleu	5,84E-03	5,58E-03	3,68E-03	6,50E-03	5,84E-03	3,70E-03	11,33	4,64	0,71	12,26	20
4	feuillage	3,83E-03	3,41E-03	7,30E-04	4,35E-03	3,99E-03	8,72E-04	13,71	17,13	19,37	29,26	22
5	bleu fleur	8,12E-03	7,02E-03	5,15E-03	8,18E-03	7,04E-03	5,14E-03	0,69	0,29	0,02	0,75	2
6	bleu vert	1,39E-02	1,40E-02	5,17E-03	1,45E-02	1,42E-02	5,44E-03	4,20	1,78	5,20	6,92	6
7	orange	1,34E-02	7,33E-03	1,00E-03	1,35E-02	7,63E-03	9,95E-04	0,45	4,09	0,41	4,14	18
8	violet bleu	3,43E-03	3,47E-03	4,07E-03	3,97E-03	3,85E-03	4,13E-03	15,69	11,13	1,54	19,29	21
9	rouge modéré	9,09E-03	4,44E-03	1,49E-03	9,25E-03	4,48E-03	1,56E-03	1,69	0,82	4,95	5,29	16
10	violet bleu	1,60E-02	1,38E-02	1,69E-03	1,64E-02	1,40E-02	1,79E-03	2,74	1,39	5,72	6,49	9
11	jaune vert	2,10E-03	1,50E-03	1,40E-03	2,41E-03	1,52E-03	1,54E-03	14,93	1,73	10,64	18,42	15
12	orange jaune	1,85E-02	1,18E-02	1,41E-03	1,86E-02	1,19E-02	1,43E-03	0,50	1,25	1,44	1,97	19
13	bleu	1,64E-03	1,80E-03	3,01E-03	1,73E-03	1,95E-03	3,08E-03	5,32	8,32	2,26	10,13	10
14	vert	6,94E-03	6,98E-03	1,14E-03	7,27E-03	7,21E-03	1,17E-03	4,75	3,32	2,97	6,51	13
15	rouge	6,22E-03	2,44E-03	6,86E-04	6,29E-03	2,44E-03	6,77E-04	1,06	0,11	1,33	1,71	1
16	jaune vert	2,46E-02	1,77E-02	1,83E-03	2,46E-02	1,77E-02	1,85E-03	0,32	0,00	1,07	1,12	11
17	magenta	8,69E-03	4,64E-03	3,23E-03	8,89E-03	4,90E-03	3,28E-03	2,28	5,67	1,55	6,31	3
18	cyan	5,63E-03	6,29E-03	3,96E-03	5,94E-03	6,99E-03	4,19E-03	5,40	11,06	5,77	13,59	7
19	blanc	3,86E-02	3,20E-02	1,27E-02	3,73E-02	2,96E-02	1,24E-02	3,37	7,46	2,52	8,57	8
20	neutre 8	2,31E-02	1,91E-02	7,76E-03	2,29E-02	1,89E-02	7,74E-03	0,60	0,93	0,28	1,14	4
21	neutre 6,5	1,26E-02	1,04E-02	4,31E-03	1,36E-02	1,11E-02	4,43E-03	8,16	6,18	2,82	10,61	14
22	neutre 5	6,39E-03	5,31E-03	2,15E-03	7,31E-03	5,36E-03	2,19E-03	14,41	0,87	1,90	14,56	17
23	neutre 3,5	2,69E-03	2,24E-03	9,23E-04	2,78E-03	2,24E-03	1,07E-03	3,51	0,05	16,07	16,45	12
24	noir	8,03E-04	6,80E-04	3,10E-04	1,03E-03	7,63E-04	3,37E-04	28,03	12,20	8,51	31,74	24
	RMS moyen (%)										10,6	

5.4. Evaluation globale

		LMS mesurés scène		LMS mesu	MS mesurés écran			Erreurs relatives (%)				
N°	Nom	L	М	S	L	М	S	L	M	S	RMS	Class.
1	peau foncée	2,36E-02	2,13E-02	1,28E-02	2,47E-02	2,31E-02	1,33E-02	4,66	8,12	4,10	10,22	17
2	peau claire	8,06E-02	7,57E-02	5,00E-02	8,10E-02	8,12E-02	5,38E-02	0,60	7,32	7,71	10,65	4
3	ciel bleu	3,65E-02	3,99E-02	6,55E-02	4,06E-02	4,35E-02	6,55E-02	11,21	8,98	0,11	14,36	15
4	feuillage	2,33E-02	2,91E-02	1,52E-02	2,40E-02	3,19E-02	1,71E-02	3,11	9,68	12,06	15,78	22
5	bleu fleur	5,30E-02	5,13E-02	8,37E-02	5,44E-02	5,74E-02	9,14E-02	2,54	11,77	9,22	15,17	8
6	bleu vert	6,27E-02	8,55E-02	8,23E-02	6,77E-02	9,35E-02	8,44E-02	8,05	9,42	2,51	12,64	5
7	orange	7,23E-02	5,85E-02	1,08E-02	8,15E-02	6,33E-02	1,23E-02	12,61	8,12	13,30	20,05	23
8	violet bleu	2,63E-02	2,40E-02	6,80E-02	2,93E-02	2,46E-02	7,22E-02	11,36	2,67	6,13	13,18	18
9	rouge modéré	5,81E-02	4,05E-02	2,78E-02	6,23E-02	4,64E-02	3,13E-02	7,36	14,42	12,94	20,72	21
10	violet bleu	1,82E-02	1,45E-02	2,75E-02	1,83E-02	1,45E-02	3,01E-02	0,26	0,12	9,35	9,35	7
11	jaune vert	6,91E-02	8,86E-02	2,28E-02	7,67E-02	8,86E-02	2,43E-02	11,02	0,03	6,76	12,93	13
12	orange jaune	8,71E-02	8,05E-02	1,61E-02	9,77E-02	8,99E-02	1,62E-02	12,14	11,74	0,34	16,89	16
13	bleu	1,59E-02	1,22E-02	5,37E-02	1,64E-02	1,35E-02	6,06E-02	3,19	10,65	12,91	17,04	14
14	vert	2,85E-02	4,50E-02	1,76E-02	2,87E-02	4,58E-02	1,92E-02	0,48	1,81	8,78	8,98	10
15	rouge	3,91E-02	2,32E-02	9,87E-03	4,17E-02	2,53E-02	1,10E-02	6,52	9,10	11,69	16,19	11
16	jaune vert	1,08E-01	1,13E-01	1,77E-02	1,13E-01	1,14E-01	1,82E-02	4,38	0,69	2,78	5,23	1
17	magenta	5,64E-02	3,82E-02	5,63E-02	6,00E-02	4,17E-02	5,87E-02	6,41	9,32	4,43	12,15	2
18	cyan	2,65E-02	3,62E-02	6,61E-02	2,69E-02	3,98E-02	7,05E-02	1,51	9,94	6,71	12,09	6
19	blanc	1,53E-01	1,62E-01	1,54E-01	1,67E-01	1,69E-01	1,67E-01	9,40	3,92	8,82	13,48	9
20	neutre 8	9,97E-02	1,06E-01	1,06E-01	1,04E-01	1,10E-01	1,15E-01	4,40	4,25	8,40	10,39	3
21	neutre 6,5	6,31E-02	6,68E-02	6,71E-02	6,96E-02	7,44E-02	6,75E-02	10,27	11,42	0,55	15,37	12
22	neutre 5	3,48E-02	3,72E-02	3,77E-02	3,57E-02	4,23E-02	4,13E-02	2,49	13,87	9,69	17,10	19
23	neutre 3,5	1,63E-02	1,74E-02	1,78E-02	1,76E-02	1,96E-02	2,06E-02	7,47	12,16	15,51	21,08	20
24	noir	6,55E-03	6,93E-03	7,28E-03	7,25E-03	6,95E-03	8,42E-03	10,69	0,29	15,55	18,87	24
	RMS moyen (%)										14,2	

5.5. Composantes Lab et XYZ des images avant et après l'opération de correction d'éclairage

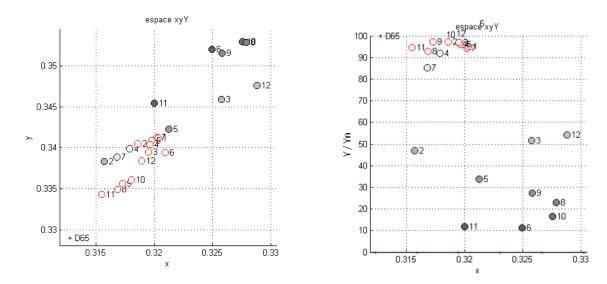
Composantes Lab et XYZ des images avant et après l'opération de correction d'éclairage.

	Images sans correction d'éclairage											
id	Blanc X	YZ		Blanc Lal	b		Moellon	XYZ		Moellon	Lab	<u>.</u>
	Χ	Υ	Z	L	а	b	X	Υ	Z	L	а	b
1	152,9	159,8*	216,9	100,0	0,0	0,0	143,0	152,3	151,1	98,2	-3,0	19,5
2	73,4	77,0	106,8	74,9	-0,4	-1,1	69,9	74,9	76,6	74,1	-3,3	14,0
3	81,5	85,0	109,1	78,0	0,2	3,0	77,7	82,5	78,3	77,1	-2,0	18,1
4	145,4	152,5	208,8	98,2	-0,6	-0,5	137,3	146,8	147,8	96,8	-3,7	18,4
5	53,5	56,0	75,1	65,8	0,0	0,5	50,5	53,8	52,9	64,7	-2,3	14,1
6	16,1	17,2	21,4	39,2	-1,8	2,7	16,8	18,2	16,7	40,2	-2,8	11,8
7	137,9	144,6	201,0	96,2	-0,5	-1,5	127,5	136,4	138,6	94,0	-3,6	17,5
8	37,1	39,5	46,7	56,8	-1,9	5,7	34,1	36,7	33,2	55,0	-3,0	15,5
9	42,2	44,9	54,2	60,0	-2,0	5,1	40,5	43,7	40,1	59,3	-3,3	15,9
10	24,7	26,3	31,3	47,6	-1,7	4,6	24,5	26,4	23,9	47,7	-2,7	13,9
11	18,8	20,1	25,2	42,1	-1,6	2,6	17,6	19,0	18,4	41,0	-2,7	10,5
12	82,4	85,9	107,2	78,3	0,4	4,5	82,0	86,7	80,7	78,6	-1,6	19,3
	Images	après corre	ection d'écla	airage								<u>.</u>
id	Blanc X	YZ corr.		Blanc Lal	b corr.		Moellon	XYZ corr.		Moellon	Lab corr	
	Χ	Υ	Z	L	а	b	Χ	Υ	Z	L	а	b
1	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	143,0	152,3	151,1	98,2	-3,0	19,5
2	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	145,5	155,5	155,7	99,0	-3,3	18,9
3	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	145,9	155,0	155,7	98,8	-3,5	18,4
4	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	144,3	153,7	153,5	98,5	-3,0	19,2
5	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	144,1	153,6	152,9	98,5	-3,3	18,8
6	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	159,5	168,7	168,8	101,8	-3,0	17,1
7	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	141,4	150,7	149,5	97,8	-2,9	19,5
8	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	140,3	148,3	154,2	97,3	-2,9	15,3
9	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	146,9	155,4	160,7	98,9	-3,1	16,1
10	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	151,9	160,5	165,2	100,1	-3,0	15,9
11	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	142,5	151,0	158,2	97,5	-2,7	19,6
12	152,9	159,8	216,9	100,0	0,0	0,0	152,0	161,3	163,3	100,3	-3,7	18,1

^{*} Yn utilisé dans la figure V.14b

Résultats de la correction d'éclairage au regard de la composition spectrale du l'éclairage (X/Y et Z/Y) et de la directivité de l'éclairage (S_{80}). Les Delta E ont été calculés à partir de l'image de référence (id = 1). Les coefficients de corrélation de chaque colonne ont été calculés par rapport à la colonne Delta E.

id	Delta E	X/Y	Z/Y	s80	
1	0,0	0,957	1,358	33,8	
2	1,1	0,954	1,387	27,3	
3	1,4	0,958	1,283	24,0	
4	0,5	0,953	1,369	41,0	
5	0,9	0,957	1,343	16,2	
6	4,4	0,935	1,246	8,3	
7	0,4	0,954	1,390	33,7	
8	4,3	0,939	1,182	10,6	
9	3,5	0,939	1,206	12,2	
10	4,2	0,939	1,192	9,4	
11	0,7	0,938	1,255	9,2	
12	2,7	0,960	1,248	28,6	
Corrélation	1,00	-0,65	-0,85	-0,70	



Couleur moyenne du moellon de Pierre de Beaulieu avant et après la correction d'éclairage dans l'espace xyY (Ronds entourés de noir) Les coordonnées de la couleur moyenne des moellons avant la correction d'éclairage. (Ronds entourés de rouge) Couleurs après la correction d'éclairage.

6. Article Virtual Archaeology Review

Assessment of real aging in selection process of replacement materials for stone monuments conservation

Résumé en français

La restauration des monuments nécessite souvent le dépôt et la substitution des pierres en œuvre. Cette intervention soulève souvent le problème de la sélection des pierres de remplacement. La pierre de substitution doit garantir une compatibilité physique et esthétique durable ce qui implique un vieillissement semblable à celui de la pierre d'origine. Cette étude présente une chaîne de traitement d'image, de l'acquisition jusqu'a l'affichage, qui permet de comparer des images de pierres à différents stades de vieillissement : à l'état neuf, à l'état vieilli sur des bâtiments dégradée et à l'état récemment restauré. Cet outil est basé sur : (1) une calibration d'un appareil de photo numérique, (2) une transformation d'adaptation chromatique (3) une étape de mise à l'échelle. Pour tester la méthode proposée, une étude de cas a été menée sur trois types de calcaire pour évaluer leu compatibilité. Cet outil graphique pourrait aider à la sélection des matériaux de remplacement ayant un vieillissement complexe tel que la pierre naturelle.

Mots-clés: compatibilité, pierre, calibration, couleur, patrimoine

Title: Assessment of real aging in selection process of replacement materials for stone monuments conservation

Journal: Virtual Archaeology Review

Article history:

Received 08 August 2010

Accepted 03 September 2011

Available online 05 September 2011

Authors:

surname	forename	affiliation	E-mail Phone Fax
Concha-Lozano*	Nicolas	1	nicolas.concha-lozano@mines-ales.fr +33(0)4 66 78 53 12 +33(0)4 66 78 53 65
Lafon	Dominique	1	Dominique.Lafon@mines-ales.fr +33(0)5 59 30 54 25 +33(0)4 66 78 53 65
Eterradossi	Olivier	1	Olivier.Eterradossi@mines-ales.fr +33(0)5 59 30 90 35 +33(0)4 66 78 53 65
Gaudon	Pierre	1	Pierre.Gaudon@mines-ales.fr +33(0)4 66 78 56 62 +33(0)4 66 78 53 65

^{*}Corresponding author

Affiliations:

1 - CMGD - Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, F-30319 Alès cedex, France

Abstract

Reconstruction of monuments often raises the question of stones replacement. It must be aesthetically durable, which means the stone must age like the original one. This study presents an image processing chain, from capture to visualization, to compare stones at different states of aging: recently extracted from quarry, weathered on old buildings, and cleaned on monuments recently restored. This tool includes: (1) a digital still camera calibration, (2) a chromatic adaptation transform and (3) a resizing process. To test it, a case study was conducted to assess the compatibility of three types of limestone. This graphical tool helps the selection of replacement materials by visual comparison between several possible stones in order to select them by aging properties and visual resemblance.

Key words: compatibility, stone, calibration, colour, cultural heritage

Resumen

En el ámbito de la sustitución de piedras en los monumentos, frecuentemente se plantea el problema de la selección de las piedras de reemplazo. De hecho, la reconstrucción debe ser estéticamente duradera, es decir, la piedra sustituida debe envejecer como la piedra original. Este estudio presenta una cadena de procesamiento de imágenes, desde la adquisición hasta la visualización, que permite comparar imágenes de piedras en varias etapas de su envejecimiento: recién extraída de la cantera, envejecida en edificios antiguos, y decapada con arena en monumentos recién restaurados. Esta herramienta incluye: (1) una calibración de cámara digital, (2) una transformación de adaptación cromática y (3) una etapa de redimensión. Para testear el método propuesto, un estudio de caso se llevó a cabo para evaluar la compatibilidad de tres tipos de caliza. Esta herramienta gráfica puede ayudar la selección de materiales de reemplazo con envejecimiento complejo como la piedra natural.

Palabras Clave: compatibilidad, piedra, calibración, color, patrimonio

1. Introduction

Monuments and other historical buildings built of stone deteriorate over time. When the level of stone decay threatens the survival of the monument, the deteriorated parts of the masonry need to be replaced with new stones. It is common that the quarry that provided the original stones is unknown or no longer in use, thus, the question of stone selection for replacement is raised.

Deterioration changes the appearance of stone, and may cause aesthetic incompatibility. To ensure a long-lasting restoration, stone replacement should remain consistent over time, even during the early stages of deterioration. Limestones develop a patina composed by biological colonization and soluble species which could precipitate inside the stone porosity. Whereas biological colonization can be cleaned by conventional methods such as sandblasting, hydro blasting or laser, precipitates forms thick indurate layer on the surface that cannot be removed easily.

An effective evaluation of compatibility for stone replacement requires a comparison stage that consists in observing the replacement stones in various states of aging with the same lighting conditions. It is also necessary to evaluate the effect of shooting distance in the visual perception of stone texture with respect to the original stone wall [CHO07].

Current selection methods rarely consider long term appearance change. It is mainly due to a lack of representative samples at various stages of deterioration. Furthermore, it is difficult to evaluate in-situ the lighting and observation distance effect: these are crucial in the visual perception of high specular reflective stones or multi-scale textures. A portable image acquisition of colorimetrically calibrated image would create an image collection of the same stone in different stages of aging e.g. new, old, or cleaned. Calibrated image coupled with a Color Adaptation Transform (CAT) can display images as if they were seen under the same lighting.

Deterioration of stones has already been monitored by photographs based on a relative grayscale calibration [THORNBUSH 2003, 2008]. In the same purpose, this study

uses an alternative method of image comparison based on an absolute calibration in XYZ tristimulus space.

This study presents an image processing chain, from capture to viewing, including: (1) a known in-situ colour measurement method based on calibrated Digital Still Camera (DSC), (2) a Chromatic Adaptations Transform (CAT), (3) and an algorithm to simulate the observation distance based on CIE XYZ tristimuli mixture. To evaluate the relevance of this graphical tool, measurements were made on three limestone historically used for construction and restoration of monuments in the region of Languedoc-Roussillon in southern France.

2. Materials and methods

2.1. In-situ measurements

The DSC that is used for this study is a CANON[®] D7 in raw mode with 60mm fixe focal lens, shutter speed and f-number. Photographs were taken under a slightly overcast sky for a diffuse illumination that avoids specular reflections. For each shot, a white reference is fixed on the stone surface (fig. 4). For each type of stone, three locations were chosen to find an unaltered surface, a weathered surface and a surface cleaned by sandblasting on old monuments recently restored (tab. 1).

2.2. DSC Calibration

To use the DSC as an in-situ measuring tool for the comparison of stones visual appearance in various lighting conditions, it is first necessary to calibrate and to transform RGB components according to the lighting reference. The calibration allows converting DSC sensor response in physical values (XYZ cd.m⁻²). The CAT provides simulated images as if they were seen in the same lighting condition.

Table 1, Location of photographs depending on the type of stone and aging conditions

	In quarry	Weathered	Sanded
Barutel (micritic)	Quarry, Nimes	Old quarry, Nimes	Maison carrée, Nimes
Pompignan (sparitic)	Quarry, Pompignan	Pompignan's church	Anduze's Temple
Lens (oolitic)	Quarry, Moulezan	St Perpetue church, Nimes	Maison carrée, Nimes

Calibration of the DSC uses a spectrophotometer (Photo Research® PR650 in CIEXYZ 1931 2° mode with spectral resolution of 8 nm between 380 à 780 nm) and a GretagMacbeth® color chart. An image of the color chart is taken with the DSC, and simultaneously the radiance spectrum of the 24 squares of the colors chart is measured with the SPR. In order to obtain diffuse natural day lighting, the scene is illuminated by indirect sun radiation under a slightly cloudy weather [THO03]. A linear transform model is used to fit 12 parameters of $M_{3\times4}$ matrix [LEO06].

Where {R, G, B} is the raw response of the camera and {X, Y, Z} the CIEXYZ 1931 tristimulus. In this study the solution is computed using direct least squares based linear regression method of the over determined system of equations with MATLAB (2008a, The MathWorks) software.

2.3. Chromatic adaptations transform (CAT)

The XYZ tristimulus is converted to LMS space by M_{CAT02} linear transform used the CIECAM02 model [FAI00]:

$$\begin{bmatrix} L \\ M \\ S \end{bmatrix} = \mathbf{M}_{CAT02}. \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.7328 & 0.4296 & -0.1624 \\ -0.7036 & 1.6975 & 0.0061 \\ 0.0030 & 0.0136 & 0.9834 \end{bmatrix}. \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$
(2)

Then a Von Kries–Ives CAT is applied on the LMS data. This colour transform is based on independent gain adaptation of each retinal cone [BRI95]. Each color component is then multiplied by the ratio between LMS components of a reference white $\{L_{wr}, M_{wr}, S_{wr}\}$ and the reference used for the photograph $\{L_w, M_w, S_w\}$:

$$\begin{bmatrix} L' \\ M' \\ S' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{L_{wr}}{L_w} & \frac{M_{wr}}{M_w} & \frac{S_{wr}}{S_w} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} L \\ M \\ S \end{bmatrix}$$
 (3)

Equation (2) is reversed to obtain the image in corrected {X_c, Y_c, Z_c} components:

The conversion to standard sRGB space for standard monitor display [STO96] is given by:

$$\begin{bmatrix} R_l \\ G_l \\ B_l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.2410 & -1.5374 & -0.4986 \\ -0.9692 & 1.8760 & 0.0416 \\ 0.0556 & -0.2040 & 1.0570 \end{bmatrix} \cdot \frac{1}{K} \cdot I \begin{bmatrix} X_c \\ Y_c \\ Z_c \end{bmatrix}$$
(5)

With K the normalization factor taken equal to Y_{WR} and I the unit matrix. The conversion between linear and standard is made according to following condition:

$$As = \begin{cases} 12,92 A_l & \text{if } A_l \le 0.0031308\\ (1+0.055)A_l^{1/2.4} - 0.055 & \text{if } A_l > 0.0031308 \end{cases}$$
 (6)

Where Al and As are respectively the $\{R_i, G_i, B_i\}$ and $\{R_s, G_s, B_s\}$ components. Four images of a reference limestone where taken under different natural illumination in order to estimate the CAT error. The error estimation used is ΔE CIELab distance.

2.4. Resize method

If two images have different shooting distances, a scale factor f can be calculated:

$$f = \frac{R}{R_{-}f} \tag{7}$$

Where R and R_r are respectively the spatial resolution of stone image and of a distance reference in [pixel.m⁻¹]. Each image is resized by XYZ tristimulus average of fxf pixels. Resizing using XYZ space is perceptually justified as opposed to

decimation or interpolation in RGB space [CHO07]. For non-integer values of f, the average is performed on pixels portions.

3. Results and discussion

The correlation coefficients obtained with the linear calibration model are close to 1 for each of the three components (fig. 2). However it is possible to achieve better performances using a quadratic model or neural networks [LEO06].

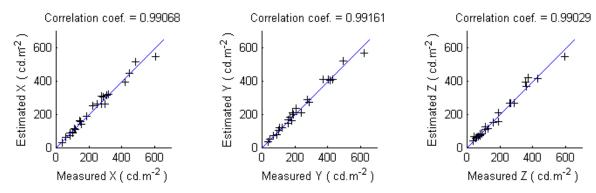


Figure 2, measured and estimated tristimuli values by the linear calibration model.

Images of the same limestone surface with and without CAT correction are show in figure 1. The corrected images should have a difference of color (ΔE) around zero. Here the maximum color difference is 2.50 ΔE . This value is higher than the theoretical color discrimination threshold (that is equal to 1) but the visual difference between these images seen on screen is hardly noticeable.

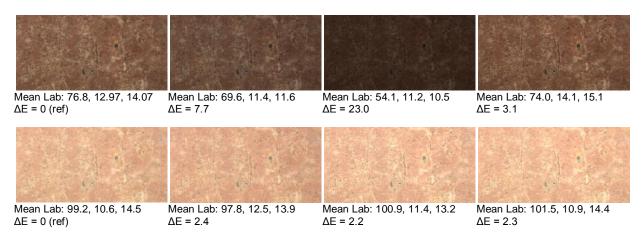


Figure 1, above images without CAT, below images with CAT correction

The images of the Barutel, Lens and Pompignan stone are shown in Figure 3. At the freshly extracted state, Barutel and Pompignan stone are visually closer. Nevertheless in sandblasted state Barutel stone is closer to the Lens stone. The radical change in appearance of the Barutel stone requires profound alteration that is retained after cleaning. This "memory effect" makes the stone a complex aging material. Indeed, Barutel and Lens stones develop a thick indurate layer at the surface that allows long-term homogenization of visual aspect. Weathered state images are more difficult to interpret because a single image is not representative of the diversity of alteration type observed on these stones.

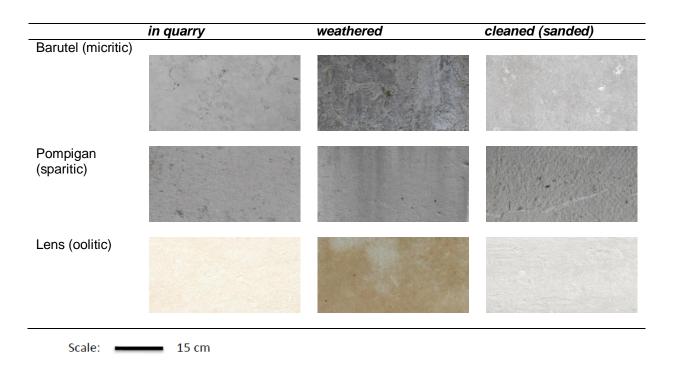


Figure 3, visual comparison of stones in different aging states after size and CAT correction

In the same way comparison can be achieved between a replacement stone and a building that needs to be restored. In the following example (fig. 4), the image of sandblasted Barutel stone surface has been scaled by taking the R_F (equ. 7) and white reference of the frontage image (equ. 3). This virtual replacement allows estimating the compatibility of a textured surface in its future environment.

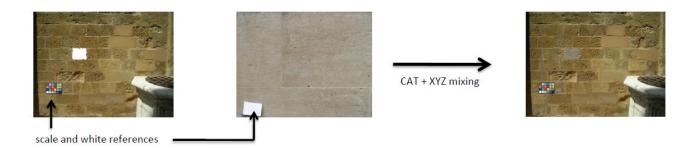


Figure 4, example of virtual stone substitution

Conclusion

This capture method has been tested in order to compare stones surfaces at different aging states. A simple linear calibration allows to convert raw sensor response to CIE 1931 XYZ component with a coefficient correlation higher than 0.99. Then a Von Kries colour adaptation transform correct lighting differences with an estimated error lower than 2.5ΔE. Comparison between recently extracted from quarry and old sanded stones reveal the "memory effect" of Barutel and Lens stones. Adapted resizing allows virtual replacement to be displayed on a computer screen. This graphical tool helps selection of replacement materials by visual comparison between several possible stones, in order to choose one as aging complex as the original. Also, this tool could build a database that would improve the research time for matching stones, thus simplifying the work of restorer.

Acknowledgment

I wish to thank J.S. Bidoret and R. Cres for their instrumental and technical support and P.E. Le-Marec and M. Lazaro for their editorial support.

Bibliography

- [BRI95] Brill MH. The relation between the color of the illuminant and the color of the illuminated object. *Color Research & Application*. (1995) 20: 70-5.
- [CHO07] Chorro E, Perales E, de Fez D, Luque MJ, and Martínez-Verdú FM, Application of the S-CIELAB color model to processed and calibrated images with a colorimetric dithering method. *Optics Express* 15, (2007) 12: 7810-7817.
- [FAI00] Fairchild MD. A Revision of CIECAM97s for Practical Applications. Color Research & Applications. (2000) 25: 260–266
- [ICO08] ICOMOS-ISCS. Illustrated glossary on stone deterioration patterns. ICOMOS International 2008

- [LEO06] Leon K, Mery D, Pedreschi F, Leon J. Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. *Food Research International.* (2006) 39(10):1084-1091.
- [THO07] Thornbush MJ and Viles HA. Photo-based decay mapping of replaced stone blocks on the boundary wall of Worcester College, Oxford. *Building stone decay: from diagnosis to conservation*. Geological Society Special Publication, (2007) 271: 69-75.
- [THO08] Thornbush MJ. Grayscale calibration of outdoor photographic surveys of historical Stone Walls in Oxford, England. *Color Research & Application* (2008) 33(1): 61-67.
- [STO96] Stokes M, Anderson M, Chandrasekar S, Motta R. A Standard Default Color Space for the Internet: sRGB. Version 1.10 (1996). http://www.color.org/sRGB.xalter [consult: 22-04-2010].

École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

NNT: 2012 EMSE 0654

Nicolas CONCHA-LOZANO

COMPATIBILITE ET DURABILITE DES PIERRES DE SUBSTITUTION DANS LES MONUMENTS. ASPECTS PHYSICOCHIMIQUES ET VISUELS

Spécialité: Sciences de la Terre

Résumé

La conservation des monuments implique fréquemment une étape de substitution des parties dégradées par des pierres de tailles neuves. Cependant, la pierre d'origine est souvent indisponible, ce qui soulève la question du choix d'une pierre de remplacement compatible. La question de la compatibilité de la pierre est abordée à travers une démarche transversale considérant à la fois des critères physicochimiques et des critères d'aspect visuels. Les objectifs principaux ont été d'une part l'identification les mécanismes d'altération les plus impactants en termes de changement de couleur et d'autre part, la prise en compte du contexte visuel sur la compatibilité esthétique des matériaux de remplacement. L'étude porte sur un calcaire oolitique échantillonnée en carrière et sur des monuments bâtis à différentes époques. Il résulte que les lichens endolithiques ont un effet déterminant sur la durabilité et l'aspect à long terme de la pierre via un mécanisme protecteur d'imperméabilisation de la surface. Concernant l'aspect visuel, une méthode est proposée pour mesurer la gamme de couleur acceptable dans un monument à l'aide d'un test psychovisuel. Pour cela, une chaine de traitement d'image depuis l'acquisition jusqu'à l'affichage a été mise au point pour simuler des remplacements virtuels à partir d'images colorimetriquement calibrées. A partir d'un panel d'observateurs, un protocole de test a été conçu pour identifier la gamme de couleur indiscernable au sein d'une façade de monument. La discussion s'appuie sur des résultats préliminaires concernant la muraille de la cité médiévale d'Aigues-Mortes.

Mots clefs: Pierre, Patrimoine Architectural, Compatibilité, Bio-Protection, Durabilité, Couleur, Vision

Abstract

The preservation of monuments frequently involves the replacement of deteriorated stones by new ones. However, the original stone is often unavailable, which raises the question of the selection of a compatible replacement stone. In this study, the compatibility of the stone is addressed through a transverse approach considering both physicochemical and aesthetic criteria. The main aims were firstly to identify the weathering mechanisms with the greatest impact in terms of colour change and secondly to study the effect of visual context on aesthetic compatibility of replacement materials. Regarding the weathering mechanisms, the study focuses on an oolitic limestone sampled on quarry and on monuments built at different periods. It results that endolithic biological colonization determines the long-lasting durability of the stone through a waterproofing protective effect. In a second step, a methodology is proposed in order to measure the acceptable colour range in a monument using psychovisual experimentation. An image processing chain from the acquisition to the display was developed to simulate realistic virtual replacements from colorimetrically calibrated images. Based on a panel of observers, a test protocol was designed to locate color thresholds that separate a perceptible from an imperceptible replaced stone. The discussion is based on preliminary results from the Aigues-Mortes medieval city walls.

Key-words: Stone, Cultural Heritage, Compatibility, Bio-Protection, Durability, Colour, Vision