Le rôle des minéraux argileux dans la dégradation de la pierre : application à la conservation de la "Pierre du Midi" en termes de durabilité et compatibilité des matériaux en oeuvre

Jérémie Berthonneau

▶ **To cite this version:**

Jérémie Berthonneau. Le rôle des minéraux argileux dans la dégradation de la pierre : application à la conservation de la "Pierre du Midi" en termes de durabilité et compatibilité des matériaux en oeuvre. Minéralogie. Aix-Marseille Université, 2013. Français. NNT : . tel-00958572

HAL Id: tel-00958572

https://theses.hal.science/tel-00958572

Submitted on 12 Mar 2014

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.

Région Provence-Alpes-Côte d'Azur

Géosciences pour une Terre durable brgm

CINaM

c!crp Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine

Aix*Marseille université

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

Ecole doctorale Sciences de l'Environnement

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université d'Aix-Marseille

Présentée par :

Jérémie BERTHONNEAU

Le rôle des minéraux argileux dans la dégradation de la pierre :

Application à la conservation de la « Pierre du Midi » en termes de durabilité et compatibilité des matériaux en œuvre

Soutenue le 5 décembre 2013

Devant le jury composé de :

M. Alain BARONNET (CINaM/CNRS)	Directeur de thèse
M. Alain MEUNIER (IC2MP/CNRS)	Rapporteur
M. Muzahim AL-MUKHTAR (CRMD/CNRS)	Rapporteur
M. Fabien CHERBLANC (LMGC/CNRS)	Examinateur
M. David DESSANDIER (BRGM)	Examinateur
M. Philippe BROMBLET (CICRP)	Examinateur
M. Jean-Marc VALLET (CICRP)	Examinateur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes profonds remerciements à messieurs Alain Baronnet et Olivier Grauby, respectivement Professeur des Universités et Maître de Conférences au Centre Interdisciplinaire de Nanonsciences de Marseille (CINaM), pour avoir assuré la direction de ma thèse et m'avoir guidé pas à pas au cours de ce travail. Leur franche camaraderie, leurs immenses connaissances ainsi que leur approche résolument expérimentale m'ont permis de m'épanouir au fur et à mesure de l'effort.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude envers David Dessandier, Ingénieur au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Philippe Bromblet, Ingénieur de Recherche au Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP) et Jean-Marc Vallet, Ingénieur de Recherche au CICRP. Leur suivi continu de ce projet et les nombreuses discussions qu'il a suscité ont eu un impact considérable.

Je remercie chaleureusement messieurs Alain Meunier, Professeur des Universités à l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), et Muzahim Al-Mukhtar, Professeur des universités au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD), pour avoir bien voulu accepter la tâche de rapporteur de ce manuscrit. Je remercie aussi Fabien Cherblanc, professeurs des Universités au Laboratoire de Mécanique et de Génie Civil (LMGC), d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je remercie également Damien Chaudanson et Serge Nietzsche, du service microscopie électronique du CINaM, ainsi que Eric Ferrage, Chargé de Recherche à l'IC2MP, sans lesquels ce travail n'aurait pas été possible.

Je remercie sincèrement Alexandre Habets (tonton) et Marie-Thérèse Berthonneau (maman) pour la bienveillance, les remarques constructives et les inestimables corrections qu'ils ont eu l'occasion de m'adresser au cours de leurs nombreuses relectures de ce manuscrit.

Je remercie vivement l'ensemble du personnel du CICRP, du CINaM et du BRGM pour leur accueil, leur bonne humeur et pour tous les moments partagés avec eux. J'adresse aussi une pensée toute particulière aux amis qui ont partagé mes instants extra-professionnels pour m'avoir soutenu et inspiré. Je pense tout spécialement à Ghislain, Mathieu, Thibault, Johanne, Benjamin, Laure, Manuel, Paul, Maxime, Pierre, et tous les autres…

J'offre enfin mes derniers remerciements à mes parents, Ariel et Marie-Thérèse Berthonneau, ainsi qu'à mes frères, Johan et Samuel.

TABLE DES MATIERES

INDEX DES FIGURES 7

INDEX DES TABLEAUX 17

INTRODUCTION GENERALE 21

PARTIE I : ETAT DE L'ART 25

PARTIE II : LA « PIERRE DU MIDI » ET SA DEGRADATION 75

PARTIE III : IDENTIFICATION, QUANTIFICATION ET LOCALISATION DES PHYLLOSILICATES 131

PARTIE IV : CARACTERISATION DU MILIEU PORAL ET COMPORTEMENT HYDROMECANIQUE 227

PARTIE V : DISCUSSION GENERALE 295

CONCLUSION GENERALE 327

ANNEXES 331

RESUME / ABSTRACT 375

INDEX DES FIGURES

Figure I-1. Morphologie de la desquamation en plaques touchant la pierre de Caromb (à gauche) et observable sur la façade Sud de l'église Saint Maurice de Caromb (Vaucluse, France). 30

Figure I-2. Modalités de transfert de l'eau dans les milieux poreux en fonction de l'augmentation du degré de saturation (modifié d'après Rose, 1963). 33

Figure I-3. Diagramme de Mollier (appelé aussi diagramme enthalpique) décrivant l'évolution de l'humidité absolue (et indirectement de l'humidité relative) en fonction de la température en degré Celsius (d'après Fort, 2011). 34

Figure I-4. Evolution du rayon de Kelvin (r_K) en fonction de l'humidité relative (P_v / $P_{v\ sat}$) (d'après Rousset-Tournier, 2001). 36

Figure I-5. Représentation schématique des pressions s'exerçant à l'interface eau-air lors de l'ascension capillaire de l'eau dans un tube cylindrique en verre de section circulaire (d'après Mertz, 1991). 38

Figure I-6. Relation entre la porosité totale (N_t) et le coefficient de capillarité (A) de plusieurs pierres de construction (d'après Dessandier, 2000 et Colas, 2011). 40

Figure I-7. Principaux mécanismes de piégeage d'air dans la porosité (d'après Bousquié, 1979). 41

Figure I-8. Caractéristiques du séchage dans les milieux poreux : a) en fonction du temps et b) en fonction de la racine carré du temps (d'après Hammecker, 1993). 44

Figure I-9. Représentation schématique de la distribution de l'eau au cours d'un épisode de séchage : a) stade capillaire ; b) stade funiculaire et c) stade pendulaire (d'après Rousset-Tournier, 2001). 45

Figure I-10. Modélisation de la distribution de l'eau en fonction de la profondeur d'imbibition lors d'un cycle d'imbibition (2 heures) / séchage (22 heures) du grès « Sander Schilf » (modifié d'après Wendler *et al.*, 1990). 46

Figure I-11. Modèle de répartition des déformations des pierres au cours des phases d'imbibition (*a* à *d*) puis de séchage (*e* à *h*) et des champs de contraintes mécaniques résultantes (d'après Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2012). 50

Figure I-12. Représentation de la déformation courbe d'une plaque de pierre (Portland Brownstone) sans contrainte externe et soumise à un apport d'eau (d'après Scherer & Jimenez-Gonzalez, 2005). 51

Figure I-13. Relation entre le coefficient de dilatation hydrique et le coefficient de ramollissement des pierres (d'après Félix, 1995). 53

Figure I-14. Définition des familles de plans (*hkl*), correspondants aux raies de diffraction de mêmes indices *hkl* (d'après Ferrage, 2004). 56

Figure I-15. Famille de plan (001) et définition de la distance basale d_{001}. 56

Figure I-16. Représentation schématique de la couche tétraédrique avec le tétraèdre SiO_4^{4-} (à gauche) et la structure hexagonale (à droite) du plan d'oxygène basaux de la couche (modifiée d'après Hubert, 2008). 57

Figure I-17. Représentation schématique des couches octaédriques di-octaédrique (à gauche) composée de cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}) et tri-octaédrique (à droite) composée de cation divalents (Mg^{2+}, Fe^{2+}) (d'après Hubert, 2008). 57

Figure I-18. Représentation schématique des quatre types de structure de phyllosilicates (d'après Hubert, 2008). 58

Figure I-19. Projections de la composition chimique des principaux phyllosilicates dans les diagrammes ternaires M^{+}-4Si-3R^{2+} (a) et M^{+}-4Si-R^{2+} (b) (d'après Meunier & Velde, 1989). 61

Figure I-20. Représentation schématique des modes d'empilement des phyllosilicates (d'après Grauby, 1993). 62

Figure I-21. Répartition des ions en bordure des phyllosilicates (a) et modalités d'interactions entre deux phyllosilicates séparés par une solution porale suivant leur espacement (b) d'après la théorie de la double couche diffuse (d'après Ruedrich *et al.*, 2010). 63

Figure I-22. Représentation schématique du gonflement intracristallin des phyllosilicates 2/1 (a) et évolution de la distance basale (d_{001}) en fonction de l'humidité relative (b). 64

Figure I-23. Schéma de principe de la localisation des phyllosilicates dans un assemblage de sphère isogranulaire avec a) enrobage uniforme et continu autour des grains, b) inclusions de comblement des espaces intergranulaires (d'après Scherer, 2008). 66

Figure II-1. Cartographie géologique du Bassin Molassique Rhodano-Provençal (modifiée d'après Besson, 2005) et répartition des dépôts d'âge miocène dans les différents sous-bassins. 79

Figure II-2. Cartographie des différents sous-bassins étudiés dont, a) le sous-bassin d'Avignon-Carpentras ; b) le sous-bassin d'Apt ; c) le sous-bassin des Alpilles et d) le sous-bassin d'Aix-en-Provence. 80

Figure II-3. Organisation des cortèges sédimentaires d'une séquence de dépôt (modifiée d'après Vail *et al.*, 1987 et Homewood *et al.*, 2012). 82

Figure II-4. La série Miocène du BMRP : faciès, séquences de dépôts et principales incisions (modifié d'après Parize & Rubino, 2005). 83

Figure II-5. Extension des transgressions marines des séquences (a) S0 et S1 ; (b) S2 ; (c) S4 et (d) S7 dans le BMRP (modifiée d'après Rubino *et al.*, 1990). 86

Figure II-6. Principaux environnement de dépôts carbonatés au sein du domaine continental, marin benthique et pélagique (modifié d'après Vennin, 2010). 87

Figure II-7. Cliché photographique d'un faciès d'accumulation de nodule d'algues rouges au sein de la carrière PROROCH exploitant la pierre de Cabéran (Ménerbes, 84). 91

Figure II-8. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin d'Avignon-Carpentras. 94

Figure II-9. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin d'Apt. 95

Figure II-10. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin des Alpilles. 97

Figure II-11. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin d'Aix-en-Provence. 98

Figure II-12. Clichés photographiques des monuments historiques illustratifs du degré de desquamation fort. 101

Figure II-13. Cliché photographique d'une assise touchée par le phénomène de desquamation en plaques sur la façade sud de l'église Notre Dame de Grace (XIIe, Barbentane, 13). 102

Figure II-14. Clichés photographiques des monuments historiques illustratifs du degré de desquamation intermédiaire. 103

Figure II-15. Clichés photographiques des monuments historiques illustratifs du degré de desquamation faible. 104

Figure II-16. Clichés photographiques des échantillons BARB, BIBE, CARO-G et CARO-J sélectionnés pour l'étude. 109

Figure II-17. Clichés photographiques des échantillons CRIL, ESTA, STGA et STSY sélectionnés pour l'étude. 110

Figure II-18. Clichés photographiques des lames minces sous le microscope photonique en lumière polarisée non analysée (grossissement x 25) appartenant aux échantillons BARB, BIBE, CARO-G et CARO-J. 112

Figure II-19. Clichés photographiques des lames minces sous le microscope photonique en lumière polarisée non analysée (grossissement x 25) appartenant aux échantillons CRIL, ESTA, STGA, STSY et VILL-G. 113

Figure II-20. Clichés photographiques de glauconie et de remplissage glauconieux sous le microscope photonique en lumière polarisée non analysée (grossissement x 40). 114

Figure II-21. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur un remplissage glauconieux de l'échantillon CARO-J avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg et Si). 115

Figure II-22. Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires (SE) des cristaux de calcite composant le ciment sparitique des échantillons (a) STGA et (b) BIBE. 116

Figure II-23. Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires (SE) des matrices microcristallines des échantillons (a) CARO-J et (b) STSY. 116

Figure II-24. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur la matrice de l'échantillon BARB avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces différents éléments. 117

Figure II-25. Représentation schématique des vibrations en phase d'une famille de plans réticulaires équidistants séparés par une distance *d* constante et vérifiant la loi de Bragg (d'après Bouchet *et al.*, 2000). 120

Figure II-26. Diffractogrammes de rayons X sur poudre totale des échantillons. 121

Figure II-27. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de la fraction insoluble à l'acide acétique des échantillons. 122

Figure III-1. Fonction d'interférence calculée pour des d_{001} de 15,5 Å (en vert) et 9,97 Å (en bleu). Dans chaque cas le nombre de feuillets participant à la diffraction cohérente N est égal à 7. 142

Figure III-2. Influence de la taille de domaine cohérent N sur le calcul de la fonction d'interférence. Le paramètre d_{001} a été fixé à 9,97 Å. 143

Figure III-3. Facteurs de diffusion de quelques ions fréquents dans les phyllosilicates. 144

Figure III-4. Carrés des facteurs de structure d'une sudoïte ferrique (en bleu) et d'une sudoïte alumineuse (en rouge). 145

Figure III-5. Influence du paramètre σ* sur la forme du facteur de Lorentz-Polarisation pour des fentes de Soller de 2,5°. 146

Figure III-6. Intensité diffractée en fonction de l'angle θ tenant compte des trois fonctions calculées pour une glauconite (d_{001} = 9,97 Å, N = 60, σ* = 12°) de formule structurale $[Si_{3,24}Al_{0,76}]\ O_{10}\ (Al_{1,59}Fe_{0,18}Mg_{0,29})\ OH_4\ K_{0,72}\ Ca_{0,04}\ Na_{0,05}$. 147

Figure III-7. Phénomène d'adsorption des rayons X incidents dans l'échantillon aux petits (a) et aux grands (b) angles. 148

Figure III-8. Influence de l'inclinaison de l'échantillon sur la surface irradiée. 148

Figure III-9. Diagramme de probabilité de succession de feuillets de type A (P_{AA}) en fonction de leur proportion relative (W_A) dans l'interstratifié AB (modifié d'après Bethke & Altaner, 1986). 150

Figure III-10. Intensité diffractée calculée pour une structure interstratifiée glauconite / Fe-montmorillonite 2W (d_{001} = 9,97 Å et 15,5 Å respectivement). Cas du degré d'ordre maximal (P_{AA} = 0) dit R1-MPDO avec 50% de feuillets de glauconite et 50 % de feuillets Fe-montmorillonite 2W. Position sur le diagramme de probabilité donnée en vignette. 151

Figure III-11. Intensité diffractée calculée pour une structure interstratifiée glauconite / Fe-montmorillonite 2W (N = 20). Cas de l'empilement aléatoire (ou désordre $P_{AA} = W_A$) dit R0 avec des proportions relatives variables entre les deux composants (50-50 en rouge et 30-70 en bleu). Position sur le diagramme de probabilité donnée en vignette. 152

Figure III-12. Intensité diffractée calculée pour une structure interstratifiée glauconite / Fe-montmorillonite 2W. Cas du mélange physique (P_{AA} = 1) avec 50% de feuillets glauconite et 50% de feuillets Fe-montmorillonite 2W. Position sur le diagramme de probabilité donnée en vignette. 152

Figure III-13. Intensités diffractées calculées pour des structures interstratifiées kaolinite / Al-montmorillonite 0i / Al-montmorillonite 1i. Cas de l'empilement aléatoire (R0) avec des proportions variables de feuillets smectitiques (WS0i = 0,3 / WS1i = 0 : en bleu ; WS0i = 0,15 / WS1i = 0,15 : en rouge et WS0i = 0 / WS1i = 0,3 : en vert). Les proportions de kaolinite ont été fixées à 70%. 154

Figure III-14. Intensités diffractées calculées pour une structure interstratifiée à trois composants (glauconite / Al-montmorillonite 1i / Al-montmorillonite 2i). Cas d'un R1 ségrégé avec un taux de ségrégation ≈ 0,36 avec des proportions variables (WS1i = 0,5 / WS2i = 0 : en bleu ; WS1i = 0,25 / WS2i = 0,25 : en rouge ; WS1i = 0,2 / WS2i = 0,3 : en vert et WS1i = 0,1 / WS2i = 0,4 : en orange) de feuillets mono-hydratés (1i) et bi-hydratés (2i). 155

Figure III-15. Intensités diffractées calculées pour une structure interstratifiée à trois composants (glauconite / Al-montmorillonite 1i / Al-montmorillonite 2i) dont les proportions ont été fixées. Influence du taux de ségrégation des feuillets bi-hydratés ($P_{2i\text{-}2i}$ = W2i : en bleu ; $P_{2i\text{-}2i}$ = 0,4 : en rouge ; $P_{2i\text{-}2i}$ = 0,6 : en vert et $P_{2i\text{-}2i}$ = 0,7 : en orange). 155

Figure III-16. Cliché photographique d'une zone d'intérêt (ici une glauconie) de l'échantillon CARO-G en microscopie photonique en LPNA (a). La même zone (avec une rotation d'environ 80°) observée à la loupe binoculaire après collage d'un *slot* de cuivre (b). 160

Figure III-17. Cliché photographique de l'ensemble *slot* de cuivre – matériau (ici une zone d'intérêt de l'échantillon CARO-G) sous loupe binoculaire avant (à gauche) et après (à droite) amincissement ionique. 161

Figure III-18. Evolution du pourcentage massique relatif de la fraction < 4 µm récupérée au cours des différents cycles de séparation granulométrique. 163

Figure III-19. Pourcentages massiques absolus des fractions < 4 µm des différents échantillons. 164

Figure III-20. Diffractogrammes expérimentaux des fractions < 4 µm des échantillons appartenant au groupe I (BARB, STSY et CARO-G). Les courbes noires représentent les diffractogrammes enregistrés à l'état AD alors que les courbes rouges correspondent à ceux enregistrés après saturation d'EG. Les triangles indiquent les pics de diffraction appartenant à des minéraux accessoires. 167

Figure III-21. Diffractogrammes expérimentaux des fractions < 4 µm des échantillons appartenant au groupe II (STGA, VILL-G, CRIL et CARO-J). Les couleurs et symboles sont les mêmes que ceux utilisés dans la figure III-20. 168

Figure III-22. Diffractogrammes expérimentaux des fractions < 4 µm des échantillons appartenant au groupe III (BIBE). Les couleurs et symboles sont les mêmes que ceux utilisés dans la figure III-20. 169

Figure III-23. Comparaison de la composition chimique de l'échantillon de céladonite Sp8 définie à partir de l'analyse au MET-EDS avec les résultats obtenus en microsonde WDS et en ICP-MS. Les compositions chimiques sont placées dans les diagrammes ternaires M^{+}-4Si-R^{2+} (a) et Mg-Al^{VI}-Fe^{3+} (b) (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). 171

Figure III-24. Composition chimique de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe I avec (a) : BARB ; (b) : STSY et (c) : CARO-G placés dans les diagrammes M^{+}-4Si-R^{2+} (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates ont aussi été placés dans les diagrammes Mg-Al^{VI}-Fe^{3+} (à droite). 173

Figure III-25. Composition chimique de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe II avec (a) : STGA et (b) : VILL-G placés dans les diagrammes M^{+}-4Si-R^{2+} (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates ont aussi été placés dans les diagrammes Mg-Al^{VI}-Fe^{3+} (à droite). 174

Figure III-26. Composition chimique de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe II avec (a) : CRIL et (b) : CARO-J placés dans les diagrammes M^{+}-4Si-R^{2+} (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates ont aussi été placés dans les diagrammes Mg-Al^{VI}-Fe^{3+} (à droite). 175

Figure III-27. Composition chimique de la fraction < 4 µm de l'échantillon BIBE appartenant au groupe III placé dans le diagramme M^{+}-4Si-R^{2+} (adapté d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates ont aussi été placés dans les diagrammes Mg-Al^{VI}-Fe^{3+} (à droite). 176

Figure III-28. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (noir) et calculés (bleu) de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe I étudiés : (a) BARB, (b) STSY, (c) CARO-G. Les diffractogrammes présentés ont été obtenus après séchage à l'air (AD, à gauche) et après exposition à l'éthylène glycol (EG, à droite). 179

Figure III-29. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (noir) et calculés (bleu) de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe II étudiés : (a) STGA, (b) VILL-G, (c) CRIL et (d) CARO-J. Les diffractogrammes présentés ont été obtenus après séchage à l'air (AD, à gauche) et après exposition à l'éthylène glycol (EG, à droite). 180

Figure III-30. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (noir) et calculés (bleu) de la fraction < 4 µm de l'échantillon du groupe III (BIBE). Les diffractogrammes présentés ont été obtenus après séchage à l'air (AD, à gauche) et après exposition à l'éthylène glycol (EG, à droite). 181

Figure III-31. Contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon BARB (groupe I) à l'état AD (à gauche) et après saturation EG (à droite). Les courbes représentent : (a) la somme des micas bien cristallisés (BC) et faiblement cristallisés (FC, mica déficitaire) ; (b) l'IS R1-ségrégé mica déficitaire / Fe-montmorillonite ; (c) la somme de Fe-sudoïte et kaolinite et (d) l'IS R1-MPDO mica déficitaire / Fe-sudoïte. 184

Figure III-32. Détails des contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon BARB (groupe I) à l'état AD entre (à gauche) 9 et 11°2θ et (à droite) 14 et 15°2θ. Les courbes représentent les contributions de : (à gauche) la somme (en gris) des micas bien cristallisés (BC, muscovite en rouge) et faiblement cristallisés (FC, glauconite en vert) ; (à droite) la somme (en gris) de la Fe-sudoïte (en violet) et de la kaolinite (en orange). La courbe en bleu foncé représente le tracé du diffractogramme calculé. 185

Figure III-33. Contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon VILL-G (groupe II) à l'état AD (à gauche) et après saturation EG (à droite). Les courbes représentent : (a) la somme des micas bien cristallisés (BC) et faiblement cristallisés (FC, mica déficitaire) ; (b) l'IS R1-ségrégé mica déficitaire / Fe-montmorillonite ; (c) la kaolinite et (d) l'IS R1-MPDO mica déficitaire / Fe-sudoïte. 187

Figure III-34. Contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon BIBE (groupe III) à l'état AD (à gauche) et après saturation EG (à droite). Les courbes représentent : (a) la somme des micas bien cristallisés (BC) et faiblement cristallisés (FC, mica déficitaire) ; (b) l'IS R&-ségrégé mica déficitaire / Fe-montmorillonite ; (c) l'IS R0 kaolinite / mica déficitaire ; (d) l'IS R1-MPDO kaolinite / Al-montmorillonite et (e) l'IS R0 kaolinite / Al-montmorillonite 189

Figure III-35. Proportions relatives des différentes phases de phyllosilicates présentes dans les échantillons du groupe I. 191

Figure III-36. Proportions relatives des différentes phases de phyllosilicates présentes dans les échantillons du groupe II. 191

Figure III-37. Proportions relatives des différentes phases de phyllosilicates présentes dans les échantillons du groupe III. 192

Figure III-38. Contribution de la phase interstratifiée R1-ségrégé glauconite/Al-montmorillonite (formule structurale théorique) à l'intensité calculée pour la simulation des diffractogrammes de rayons X de l'échantillon BARB à l'état AD (en haut) et EG (en bas). 194

Figure III-39. Contribution des phases discrètes de type chlorite à l'intensité calculée pour la simulation des diffractogrammes de rayons X de l'échantillon BARB à l'état AD (en haut) et EG (en bas). Les contributions respectives (a) d'une sudoïte et (b) d'un clinochlore de formules structurales théoriques sont présentées. 196

Figure III-40. Répartition des phases interstratifiées des échantillons (a) BARB et (b) BIBE dans les diagrammes ternaires M^{+}-4Si-R^{2+} basée sur les résultats de la simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. 198

Figure III-41. Diffractogramme expérimental AD d'un mélange aux proportions massiques connues de quartz (2 wt. %) et de montmorillonite du Wyoming (Swy 2, 98 wt. %). 199

Figure III-42. Proportions absolues (% massique de la roche totale) des cinq types de feuillets identifiés dans les différents échantillons. 201

Figure III-43. Cliché au microscope photonique (LPNA) des zones d'intérêt pour la localisation des phyllosilicates au sein des échantillons BARB, CARO-G zone 1, CARO-G zone 2 et CARO-J. 202

Figure III-44. Détail au microscope photonique (LPNA) des zones d'intérêt des échantillons BARB et CARO-J illustrant les variations de coloration des remplissages glauconieux. 203

Figure III-45. Aspect de la zone d'intérêt 1 (Z1) de l'échantillon CARO-G au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires. Le cadre blanc délimite la zone sur laquelle la cartographie élémentaire a été réalisée. 204

Figure III-46. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur la zone 1 de l'échantillon CARO-G avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg et Si). 205

Figure III-47. Répartition des points d'analyses A1 à A4 sur la zone 1 de l'échantillon CARO-G. 206

Figure III-48. Spectres EDS A1 à A4 acquis sur la zone 1 de l'échantillon CARO-G. 207

Figure III-49. Aspect de la zone d'intérêt 2 (Z2) de l'échantillon CARO-G au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires. Le cadre blanc délimite la zone sur laquelle la cartographie élémentaire a été réalisée. 207

Figure III-50. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur la zone 2 de l'échantillon CARO-G avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg et Si). 208

Figure III-51. Photographies macroscopiques des ensembles « *slot* de cuivre – échantillons » avant amincissement ionique. Avec (a) BARB, (b) CARO-G zone 1, (c) CARO-G zone 2 et (d) CARO-J. 209

Figure III-52. Photographies macroscopiques des ensembles « *slot* de cuivre – échantillons » après amincissement ionique. Avec (a) BARB, (b) CARO-G zone 1, (c) CARO-G zone 2 et (d) CARO-J. 210

Figure III-53. (a) Cartographie élémentaire au MET-EDS de l'échantillon CARO-G Z2 et (b) répartition des aires de quantifications élémentaires réalisées. 211

Figure III-54. Cristallochimie des 8 aires analysées au sein du diagramme ternaire M^{+}-4Si-R^{2+}. 212

Figure III-55. Photographie macroscopique de l'ensemble « *slot* de cuivre – échantillon » de la zone 2 de CARO-G accompagnée de la recomposition des clichés MET du pourtour d'un trou. 213

Figure III-56. Clichés photographiques de la nanostructure de la zone 2 de l'échantillon CARO-G au MET-HR. 213

Figure III-57. Clichés photographiques de la nanostructure de la zone 2 de l'échantillon CARO-G au MET-HR. 214

Figure III-58. Clichés photographiques de la nanostructure de la zone 2 de l'échantillon CARO-G au MET-HR. 215

Figure III-59. Relation entre le pourcentage massique de la fraction argileuse et le degré de desquamation (- : 1 ; + : 2 et ++ : 3) des différents échantillons de « Pierre du Midi ». 217

Figure III-60. Relation entre le pourcentage massique des feuillets expansifs et le degré de desquamation (- : 1 ; + : 2 et ++ : 3) des différents échantillons de « Pierre du Midi ». 219

Figure III-61. Relation entre le pourcentage massique de la fraction argileuse et des feuillets expansifs des différents échantillons de « Pierre du Midi ». 220

Figure IV-1. Exemple de courbe obtenue après un essai de porosimétrie mercure. a) première injection de mercure (drainage) ; b) retrait du mercure (imbibition). 235

Figure IV-2. Exemple de courbe obtenue après un essai de porosimétrie mercure avec R_M : le mode de la distribution de la taille d'accès aux pores. 236

Figure IV-3. Courbes théoriques d'imbibition capillaire de deux réseaux poreux différents. L'un (a) est unimodal et l'autre (b) est bimodal (d'après Mertz, 1991). 239

Figure IV-4. Schéma explicatif de la mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques. 244

Figure IV-5. Suivi des conditions ambiantes de température (en rouge) et d'humidité relative (en bleu) au sein de l'enceinte climatique à l'aide d'un capteur hygrobouton. 249

Figure IV-6. Exemple de la courbe dilatométrique de l'échantillon CARO-J (carrés rouges) en fonction de la variation de l'humidité relative (trait gris) et définition graphique des paramètres ε_1 et ε_2 utilisée pour le calcul de *Z*. 250

Figure IV-7. Relation entre la porosité totale N_t et la porosité à 48 heures N_{48} des échantillons de « Pierre du Midi ». 253

Figure IV-8. Relation entre la porosité totale accessible à l'eau N_t et au mercure N_{Hg} des échantillons de « Pierre du Midi ». 254

Figure IV-9. Courbes porosimétriques des échantillons de « Pierre du Midi » représentant le volume cumulé exprimé en porosité en fonction du rayon d'accès aux pores. 256

Figure IV-10. Courbes porosimétriques des échantillons BARB, CARO-G et CRIL représentant la variation du volume incrémental (*dV/dlog(r)*) en fonction du rayon d'accès aux pores. 257

Figure IV-11. Courbes porosimétriques des échantillons BIBE, CARO-J, ESTA, STGA, STSY et VILL-G représentant la variation du volume incrémental (*dV/dlog(r)*) en fonction du rayon d'accès aux pores. 257

Figure IV-12. Répartition de la porosité au mercure suivant les classes définies d'après Yu & Oguchi (2010). 258

Figure IV-13. Courbes d'imbibition capillaire de deux éprouvettes (BIBE-4, à gauche et ESTA-2, à droite) avec la variation de la prise d'eau massique (losanges et carrés bleu) et la migration de la frange capillaire (cercles rouges). 260

Figure IV-14. Relation entre le coefficient de prise d'eau massique A_{moy} et le coefficient de migration capillaire B_{moy}. 262

Figure IV-15. Courbes brutes du suivi massique de l'échantillon STSY au cours de l'évaporation en fonction du temps (à gauche) et en fonction de la racine carrée du temps (à droite). 263

Figure IV-16. Relation entre la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques V_{moy} mesurée à l'état sec et la porosité totale accessible à l'eau N_t. 266

Figure IV-17. Comparaison des résistances à la compression uniaxiale à l'état sec (R_{sec}) et saturé en eau (R_{sat}). 267

Figure IV-18. Courbes dilatométriques des échantillons de « Pierre du Midi ». L'évolution de l'allongement linéaire $\Delta l/l_0$ a été mesurée pour des humidités relatives de 70% (en bleu clair) et 95% (en bleu foncé). 269

Figure IV-19. Suivi dilatométrique (points rouges) des échantillons au cours des cycles d'adsorption/désorption imposés par la variation d'humidité relative (trait gris). 272

Figure IV-20. Dilatation hygrique et hydrique maximales des échantillons. 273

Figure IV-21. Courbes dilatométriques des échantillons au cours du temps après imbibition des éprouvettes par de l'eau liquide (dilatation hydrique). Les mesures ont été réalisées sur trois éprouvettes par échantillon. 274

Figure IV-22. Relation entre le coefficient de ramollissement hydraulique (*R*) et le coefficient de dilatation hydrique ε_{hyd}. Les qualificatifs définissant les pierres sont tirés des travaux de Félix (1995). 275

Figure IV-23. Relation entre la porosité totale (N_t) et le coefficient de résistance mécanique à la compression (R_{sec}) des différents types de « Pierre du Midi ». 279

Figure IV-24. Relation entre le coefficient de capillarité (*A*) et la porosité à 48 heures (N_{48}) des différents types de « Pierre du Midi ». 280

Figure IV-25. Relation entre la porosité totale (N_t) et le coefficient de prise d'eau massique (*A*) des grandes familles des pierres sédimentaires françaises. 283

Figure IV-26. Relation entre la porosité libre (N_{48}) et le coefficient de dilatation hydrique (ε_{hyd}) des grandes familles de pierres sédimentaires françaises. 285

Figure IV-27. Relation entre le coefficient de résistance à la compression à l'état saturé en eau (R_{sat}) et le coefficient de dilatation hydrique (ε_{hyd}) des grandes familles de pierres sédimentaires françaises. 285

Figure V-1. Positions remarquables des points représentatifs des variables au sein d'un disque de corrélation. 300

Figure V-2. Projection des 22 variables expérimentales mesurées sur les 8 échantillons au sein du disque de corrélation défini par les deux premiers axes factoriels. 301

Figure V-3. Projection des 8 échantillons (individus) au sein du disque de corrélation défini par les deux premiers axes factoriels. 304

Figure V-4. Relation entre le coefficient d'Hirschwald et le coefficient de ramollissement hydraulique. 308

Figure V-5. Relation entre la microporosité et le coefficient de dilatation hygrique (ε) mesuré à 70% d'humidité relative. 309

Figure V-6. Relation entre la proportion massique de feuillets expansifs et le coefficient de dilatation hygrique (ε_{95}). 312

Figure V-7. Relation entre la proportion massique de feuillets expansifs et le coefficient de dilatation hydrique (ε_{hyd}). 312

Figure V-8. Diagramme ternaire « feuillets expansifs-coefficient d'Hirschwald-coefficient de dilatation hydrique ». 313

Figure V-9. Relation entre la valeur au bleu (*VBS*) et la proportion massique de feuillets expansifs (*Exp*). 315

Figure V-10. Relation entre la valeur au bleu (VBS) et le coefficient de dilatation hygrique à 95% d'humidité relative. 315

Figure V-11. Relation entre la valeur au bleu (*VBS*) et le coefficient de dilatation hydrique ε_{hyd}. 316

Figure V-12. Domaines de composition des phases de phyllosilicates riches en fer dans le diagramme binaire de coordonnées M^+ / 4Si versus Fe / Somme octaèdre (d'après Meunier & El Albani, 2006). 320

Figure V-13. Domaines de composition des phases de phyllosilicates Md/Fe-Mo des échantillons CARO-G (groupe I) et CARO-J (groupe II) dans le diagramme binaire de coordonnées M^+ / 4Si versus Fe / Somme octaèdre (d'après Meunier & El Albani, 2006). 320

Figure V-14. Recomposition de quatre diagrammes ternaires des échantillons CARO-G et CARO-J montrant la différence du degré de maturation des glauconies de ces deux échantillons. 321

Figure V-15. Détail au microscope photonique (LPNA) des amas glauconieux de l'échantillon BIBE. 322

INDEX DES TABLEAUX

Tableau I-1. Les trois types de porosité définis par Yu & Oguchi (2010) et les rayons d'accès aux vides correspondant. 32

Tableau I-2. Dénomination des sept systèmes cristallins et paramètres de réseau correspondants. 55

Tableau I-3. Composition chimique de la demi-maille des principaux phyllosilicates (d'après Velde & Meunier, 2008). 60

Tableau I-4. Ordre de grandeur des capacités d'échange cationique des principaux phyllosilicates et surfaces spécifiques externes, internes et totales correspondantes (d'après Hubert, 2008). 65

Tableau II-1. Echelle stratigraphiques des étages géologiques utilisés. 81

Tableau II-2. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin d'Avignon-Carpentras. 94

Tableau II-3. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin d'Apt. 96

Tableau II-4. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin des Alpilles. 97

Tableau II-5. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin d'Aix-en-Provence. 98

Tableau II-6. Tableau récapitulatif des monuments historiques étudiés lors de la campagne de terrain ainsi que les types de « Pierre du Midi » mis en œuvre sur les façades de ceux-ci. 100

Tableau II-7. Classement des types de « Pierre du Midi » en fonction de leur degré de desquamation en plaques évalué *in situ*. 105

Tableau II-8. Différents échantillons de « Pierre du Midi » sélectionnés dans le cadre de ce travail. 108

Tableau II-9. Description pétrographique des lames minces de « Pierre du Midi ». 118

Tableau II-10. Composition minéralogique globale des échantillons étudiés d'après les résultats de calcimétrie Bernard et de DRX sur poudre de la fraction insoluble. 123

Tableau III-1. Liste des échantillons standards utilisés pour la définition des « *k* facteurs » ainsi que leurs origines et leurs formules structurales. 138

Tableau III-2. Composition chimique des phyllosilicates de référence placés dans les diagrammes ternaires M^{+}-4Si-R^{2+}. 140

Tableau III-3. Récapitulatif des positions en Å des pics de diffraction répertoriés dans les diffractogrammes expérimentaux (AD, EG et 500) ainsi que les phases de phyllosilicates et de minéraux accessoires correspondantes. Les tirets témoignent de la présence d'un pic de diffraction à la même position en Å que sur le diffractogramme AD. 165

Tableau III-4. Résultats du calcul des « *k* facteurs » des éléments sélectionnés (O, F, Na, Mg, Al, K, Ca et Fe) à partir des différents standards. 170

Tableau III-5. Différentes phases de phyllosilicates (discrètes ou interstratifiées) identifiées dans les groupes I, II et III avec les formules structurales moyennes des feuillets calculées sur les particules correspondantes. 177

Tableau III-6. Paramètres structuraux (N, $P_{(x-x)}$, $S_{(x)}$) et proportions relatives des feuillets des différentes phases de phyllosilicates définies lors de la simulation des diffractogrammes expérimentaux à l'état AD et EG. 182

Tableau III-7. Proportions relatives (en pourcent) des différentes phases participant aux intensités diffractées des diffractogrammes calculés pour simuler les diffractogrammes expérimentaux obtenus à l'état AD et EG. Les paramètres de qualité des simulations R_p sont aussi donnés. 190

Tableau III-8. Proportions des différentes phases de phyllosilicates ainsi que des feuillets les composant. Les proportions sont exprimées par rapport à la fraction < 4 µm, d'une part, et en pourcentage massique de l'échantillon total, d'autre part. 200

Tableau IV-1. Classification I.S.R.M. des roches basée sur la résistance à la compression uniaxiale R_c (d'après Dobereiner & De Freitas, 1986). 245

Tableau IV-2. Classes d'identification des pierres calcaires (d'après Bigas *et al.*, 2009). 246

Tableau IV-3. Récapitulatif des principales propriétés de stockage de l'eau des échantillons avec ρ_a : la masse volumique apparente, ρ_r : la masse volumique réelle, N_t : la porosité totale accessible à l'eau, N_{48} : la porosité libre et S_{48} : le coefficient de saturation d'Hirschwald. Essais réalisés sur 6 carottes (h = 80mm, d = 40mm) pour chaque échantillon. 252

Tableau IV-4. Récapitulatif des résultats des essais de porosité au mercure avec : N_{Hg} et $N_{p\ (Hg),}$ les porosités totale et piégée au mercure ; R_a et $R_{M,}$ le rayon d'accès aux pores et le rayon modal d'injection et Cd, le coefficient de distribution porale. 254

Tableau IV-5. Proportions relatives des différentes classes de porosité des échantillons de « Pierre du Midi » calculées à partir de la porosimétrie mercure. Avec μN : la microporosité ; mN : la mésoporosité et MN : la macroporosité. 258

Tableau IV-6. Surfaces spécifiques des échantillons de « Pierre du Midi » calculées à partir de la porosimétrie mercure (S_s) et capacité d'adsorption au bleu de méthylène (VBS). 259

Tableau IV-7. Coefficient de hauteur d'imbibition capillaire B des échantillons étudiés perpendiculairement (B_1) et parallèlement (B_2) au litage stratigraphique. 260

Tableau IV-8. Coefficients de prise d'eau massique A des échantillons de « Pierre du Midi ». 261

Tableau IV-9. Degré de saturation des échantillons à la fin de l'imbibition capillaire et rayon théorique équivalent. 263

Tableau IV-10. Paramètres caractéristiques de la cinétique de séchage par évaporation des différents échantillons de « Pierre du Midi ». 264

Tableau IV-11. Vitesse de propagation des ondes P sur éprouvettes sèches (V_{sec}) et saturées après imbibition sous vide (V_{sat}) des échantillons de « Pierre du Midi ». 265

Tableau IV-12. Résistance en compression des échantillons de « Pierre du Midi » définis sur éprouvettes sèches (R_{sec}) et saturées après imbibition sous vide (R_{sat}). Le coefficient de ramollissement hydraulique R a été calculé à partir de l'équation proposée par Félix (1995). 267

Tableau IV-13. Coefficients de dilatation hygrique des échantillons de « Pierre du Midi » en conditions isothermes (23°C) et avec une humidité relative de 70 et 95%. 268

Tableau IV-14. Résultats du calcul de la fraction de porosité inférieure au rayon de Kelvin défini pour une humidité relative de 95%. 270

Tableau IV-15. Coefficients de dilatation hygrique des échantillons de « Pierre du Midi » mesurés après chaque phase d'adsorption. L'écart *Z* entre ces deux coefficients est aussi présenté. 271

Tableau IV-16. Coefficients de dilatation hydrique et vitesse d'expansion au cours des deux premières heures des échantillons de « Pierre du Midi ». 273

Tableau IV-17. Anisotropie des propriétés pétrophysiques des échantillons de « Pierre du Midi ». 276

Tableau IV-18. Principales propriétés pétrophysiques de la « Pierre du Midi ». 278

Tableau IV-19. Liste des principales pierres de construction d'origine sédimentaire utilisées pour la comparaison avec la « Pierre du Midi ». 281

Tableau IV-20. Propriétés de stockage des fluides des principales pierres de construction d'origine sédimentaire. 282

Tableau IV-21. Propriétés de transfert des fluides des principales pierres de construction d'origine sédimentaire. 283

Tableau IV-22. Comportement hydromécanique des principales pierres de construction d'origine sédimentaire. 284

Tableau IV-23. Principaux indices de durabilité et degré de desquamation en plaques des différents types de « Pierre du Midi ». 288

Tableau V-1. Liste des paramètres expérimentaux (variables) traités dans l'analyse en composantes principales (ACP). 299

Tableau V-2. Matrice des corrélations entre les 22 variables expérimentales mesurées sur les 8 échantillons de « Pierre du Midi ». 302

Tableau V-3. Coordonnées des 22 variables expérimentales sur les axes factoriels 1 et 2. 303

Tableau V-4. Coordonnées (à gauche) et contribution (à droite) des 8 individus aux axes factoriels 1 et 2. 305

Tableau V-5. Valeurs absolues des contraintes mécaniques (σ) développées lors des épisodes de dilatations hygriques et hydriques selon l'équation de Duffus *et al.* (2008) modifiée. 306

INTRODUCTION GENERALE

L'usage de la **pierre** comme **matériau de construction** remonte à l'époque préhistorique depuis laquelle l'homme a su tirer profit de ce matériau naturellement disponible et constituant un rempart contre l'**environnement extérieur**. Il l'a toujours considérée comme noble car **durable**, dans le sens « qui résiste au temps ».

En France, la grande diversité des formations géologiques a fourni jusqu'à une époque récente de nombreuses variétés pétrographiques de pierres de construction. Parmi celles-ci, les **calcaires** montrent la plus grande extension géographique et se retrouvent, de fait, le mieux **représentés dans le patrimoine bâti national**. Au sein de ces calcaires, une autre particularité française est l'existence de nombreuses formations de **pierres tendres** (craies, tuffeaux, molasses, etc.), lesquelles ont été largement exploitées et mises en œuvre en raison de leur facilité d'extraction et de taille. Elles sont, par ailleurs, **moins résistantes dans le temps** et plus sensibles au développement de **dégradation** que d'autres pierres calcaires ou d'autres types pétrographiques. Les édifices bâtis à l'aide de ces matériaux nécessitent donc régulièrement des **travaux de restauration**, pouvant aller jusqu'à la dépose des blocs les plus dégradés et à leur remplacement par de la pierre fraîchement extraite de carrière.

Les principaux **mécanismes** identifiés comme **entraînant ces dégradations**, sont de nature physico-chimique et classiquement attribués à des problèmes de statique (surcharge), à des contraintes d'origine thermique (thermoclastie) ou à l'action des sels solubles dont la présence est liée à l'environnement, la pollution atmosphérique ou à des remontées capillaires. Parmi les **formes de dégradation** les plus dommageables, la **desquamation en plaques** est un exemple dont le **facteur déclencheur** demeure **inconnu** dans certains cas. Ainsi, des assises de pierres sont affectées par cette pathologie alors qu'elles sont situées en dehors des zones d'impacts de remontée capillaire, de sel soluble, de colonisation biologique, de polluant atmosphérique, ou de surcharge mécanique. Ceci semble ici suggérer que certaines **propriétés intrinsèques** à la pierre conditionnent le déclenchement du mécanisme de dégradation.

Cependant, certaines études récentes appliquées à des **grès** sujets à une desquamation en plaque « inexpliquée » ont établi le lien entre les **variations dimensionnelles** du matériau en fonction de la teneur en eau, et le développement de fractures conduisant à la formation de plaques. L'origine de ces variations dimensionnelles est elle-même discutée et est régulièrement attribuée à la présence de **minéraux argileux** (gonflement intracristallin) et / ou à une **microporosité** importante (pression capillaire).

A l'instar de ces grès, la **Pierre du Midi** est un autre exemple de matériau pouvant présenter des desquamations en plaques non reliées aux facteurs classiques de dégradation susmentionnés. Sous cette appellation sont rassemblés différents **calcaires biodétritiques tendres (« molasses »)** extraits de formations sédimentaires de l'époque **Miocène**, le long de la basse vallée du Rhône. Ce matériau a été largement mis en œuvre dans le **patrimoine bâti historique et traditionnel de la région provençale**. D'un site à l'autre, l'ampleur des

desquamations s'avère très variable suivant le type de molasse mise en œuvre. En position comparable au sein d'édifices de même période de construction, certains blocs ne montrent aucune dégradation tandis que d'autres présentent des plaques de plusieurs centimètres d'épaisseur se désolidarisant des façades. Cette différence de comportement dans le temps semble indiquer le rôle joué par les **propriétés intrinsèques** de chaque type de molasse.

Le présent travail de recherche a pour objet d'étudier les **facteurs internes** à l'origine du mécanisme de desquamation en plaques. En particulier, il vise à appréhender les rôles spécifiques du comportement hydromécanique et des minéraux argileux de la « Pierre du Midi », tout en étudiant leur relation.

Dans l'état de l'art, les principaux **mécanismes physico-chimiques de dégradation** des pierres, dont celui conduisant à la desquamation en plaques, sont passés en revue. Les propriétés des milieux poreux (stockage et transfert), le comportement hydromécanique, la minéralogie des phyllosilicates et leurs propriétés de gonflement sont successivement examinés. Le rôle attribué dans la littérature à ces différents facteurs est rappelé.

Le matériau étudié, la molasse miocène, est ensuite décrit depuis ses **conditions géologiques de formation** et de répartition géographique des bassins de dépôt, jusqu'aux gisements de « Pierre du Midi » en Provence. Le **degré de susceptibilité à la desquamation en plaques** des principaux faciès de ce matériau est évalué par des observations sur une vingtaine de monuments contemporains. Cette campagne *in situ* a permis d'affiner la stratégie d'**échantillonnage** et de prélever en carrière **neuf faciès** jugés plus ou moins sensibles à la desquamation en plaques. Une description pétrographique et une caractérisation minéralogique classique autorisent ensuite l'étude de l'hétérogénéité de ce matériau en lien avec les conditions locales de dépôts des gisements.

Dans la troisième partie, une **identification** précise des différents **phyllosilicates** présents dans les neuf faciès étudiés est menée par le biais de méthodes conventionnelles. Les différentes **phases discrètes ou interstratifiées** identifiées sont ensuite **quantifiées** à l'aide d'une méthodologie développée spécifiquement et croisant la caractérisation cristallochimique (MET-EDS) à la simulation des raies 00ℓ des diffractogrammes de rayons X. La **localisation de ces phases de phyllosilicates**, et en particulier des feuillets gonflants, est abordée par une étude microscopique multi-échelle (photonique, électronique).

Chaque échantillon fait ensuite l'objet d'essais visant à caractériser son **milieu poral** en termes de **capacité de stockage** (porosité totale, libre, porosimétrie) et de **transfert des fluides** (cinétique de capillarité et d'évaporation). Enfin, le **comportement mécanique** (vitesse de propagation des ondes ultrasoniques, résistances mécaniques) ainsi que les **variations dimensionnelles** (dilatations hygrique et hydrique) des faciès en fonction de la teneur en eau sont testés.

L'**impact** du cortège de phyllosilicates, des propriétés du milieu poral et du comportement hydromécanique sur la durabilité en général des faciès étudiés, et leur **rôle dans la desquamation en plaques** en particulier sont enfin discutés. *In fine*, la compréhension du phénomène et l'identification des facteurs le contrôlant visent à fournir des

éléments de réponse appropriés aux problématiques de restauration en termes de **durabilité** et de **compatibilité** des pierres utilisées en remplacement.

PARTIE I : ETAT DE L'ART

INTRODUCTION 27

I. LA DEGRADATION DE LA PIERRE EN ŒUVRE 28
1. La notion de processus de dégradation naturelle 28
2. Les principaux facteurs de dégradation 29
2.1 Les facteurs internes 29
2.2 Les facteurs externes 29
2.3 Orientations scientifiques 29
3. Morphologie de desquamation en plaques 30

II. MECANISMES DE TRANSFERT DES FLUIDES DANS LA PIERRE 32
1. Milieux poreux et degré de saturation 32
2. Les interactions hygriques 33
2.1 L'adsorption 34
2.2 La condensation capillaire 35
2.3 La désorption 37
3. Les interactions hydriques 37
3.1 Le phénomène d'imbibition capillaire 37
3.2 Le drainage 39
3.2.1 Paramètres cinétiques 40
3.2.2 Le piégeage de l'air 41
3.3 Le phénomène d'évaporation 42
3.3.1 Concepts théoriques 42
3.3.2 Paramètres cinétiques 44
4. Distribution de l'eau lors des cycles d'imbibition-séchage 46

III. COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA PIERRE EN FONCTION DU DEGRE DE SATURATION 47
1. Déformation par dilatation 47
1.1 Déformation normale des corps solides 47
1.2 Variations dimensionnelles des pierres 47
2. Contraintes mécaniques résultantes 48
2.1 Contrainte normale et coefficients élastiques des solides 48
2.2 Contraintes générées par les variations dimensionnelles 49
2.2.1 L'imbibition 50
2.2.2 Le séchage 52
2.3 La pression de gonflement 52
3. Modification des propriétés mécaniques 53

IV. MINERALOGIE ET PROPRIETES DES PHYLLOSILICATES 54
1. Minéralogie des phyllosilicates 54
1.1 Notions fondamentales de cristallographie 54
1.1.1 Définition d'un cristal 54
1.1.2 Réseau direct, réseau réciproque 55
1.1.3 Indices de Miller et plans réticulaires 55
1.2 Structure cristalline des phyllosilicates 56
1.3 Substitution isomorphique et charge permanente 59
1.4 Classification des phyllosilicates 59
1.5 Empilement des feuillets et interstratification 61
2. Propriétés des phyllosilicates 62
2.1 Le gonflement osmotique 62
2.2 Le gonflement intracristallin 63
2.3 Modalités d'attraction des cations 64
2.4 Capacité d'échange ionique et surface spécifique 65
2.5 Pressions générées par le gonflement des phyllosilicates 65
2.6 Influence de l'organisation et de la localisation des phyllosilicates 66

BIBLIOGRAPHIE 68

INTRODUCTION

L'évolution des pierres de construction au cours du temps répond globalement aux mêmes principes d'altération naturelle que les roches dans leur contexte géologique. De plus, de par leur mise en œuvre et l'environnement anthropique qui les entourent, certains paramètres additionnels interviennent. Il est ainsi nécessaire de bien appréhender la notion de dégradation des pierres afin d'apporter des éléments de réponse appropriés aux problématiques de conservation et de restauration de ce matériau. Cette notion sera introduite par le biais de la définition des processus de dégradation naturelle actuellement reconnus et de leurs principaux facteurs déclencheurs.

Une morphologie de dégradation observable sur les façades de certains monuments historiques et inexpliquée par les facteurs communs de dégradation sera ensuite décrite. Il s'agit de la desquamation en plaques, laquelle touche des pierres uniquement soumises aux variations climatiques. Cette morphologie de dégradation semble donc être le produit de l'interaction entre la variation du degré de saturation en eau (facteur externe), et les propriétés intrinsèques du matériau.

Une pierre est constituée d'une partie solide composée de minéraux et d'un ensemble de vide (milieu poral) délimitant leurs surfaces. Lors de la circulation de fluides au sein du milieu poral, un certain nombre d'interactions physico-chimiques se produisent au contact des surfaces minérales. Dans le but d'appréhender ces interactions d'un point de vue théorique, les mécanismes physiques qui régissent le stockage et le transfert des fluides tels que l'eau dans les milieux poreux vont être exposés. La répartition de l'eau au cours d'un cycle d'humidification / séchage subi par une assise de pierre en sera déduite. A l'issue de ces rappels, le comportement hydromécanique des pierres, consécutif aux variations du degré de saturation, en termes d'allongement linéaire (dilatation) et de diminution de la résistance mécanique (ramollissement), sera décrit. Ces propriétés comportementales sont actuellement reconnues pour expliquer la formation des plaques à l'échelle macroscopique.

Parmi les minéraux constituant les pierres, certains présentent un comportement spécifique en présence d'eau. Il s'agit notamment des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates. Leur minéralogie ainsi que leur classification spécifique seront donc définies. Enfin, l'origine physico-chimique des propriétés de gonflement intracristallin et osmotique des différents phyllosilicates et les pressions générées par ces mécanismes feront l'objet d'un dernier chapitre. Le rôle de la nature, de la quantité et de la localisation structurale des phyllosilicates dans le processus de dégradation par desquamation en plaques constitueront la problématique générale de l'étude.

I. LA DEGRADATION DE LA PIERRE EN ŒUVRE

D'après le « glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre », édité par le Conseil International des Monuments et des Sites (ICOMOS, Vergès-Belmin *et al.*, 2008), toute modification d'un matériau pierreux mis en œuvre sur un monument est définie comme une altération. Lorsque la modification, de nature chimique ou physique, touche les propriétés intrinsèques de ce matériau et conduit à une perte de sa valeur, de sa qualité ou à une entrave à son utilisation, on parle de dégradation. Dans ce cas de figure, la conservation du matériau original est remise en cause, ce qui suscite une réflexion quant à sa restauration. Celle-ci peut s'effectuer selon trois approches distinctes. La première consiste en l'application d'un traitement (hydrofugation, dessalement, etc.) visant à contenir le phénomène de dégradation. La deuxième approche envisageable tend à limiter l'impact des conditions environnementales (variations climatiques) par le biais de la protection du matériau (toit, corniche, etc.). Enfin, le remplacement du matériau dégradé par un substitut à l'identique dans l'idéal ou, à défaut, le plus compatible possible constitue une troisième approche. Afin d'apporter une contribution au choix de l'approche et des techniques de restauration de la pierre, les processus conduisant aux morphologies de dégradation observables *in situ* sont étudiés par les scientifiques de la conservation depuis une cinquantaine d'années (Bromblet, 2009). Cette démarche s'inscrit dans l'héritage des réflexions du traité de Vitruve (*De Architectura*, I^{er} siècle av. J.-C.) et des travaux de restauration d'Eugène Viollet-le-Duc (1814-1879).

1. La notion de processus de dégradation naturelle

Les processus conduisant à la dégradation des pierres mises en œuvre sur les monuments sont déclenchés par les conditions d'expositions environnementales (facteurs externes) différentes du contexte géologique originel et déterminés par leurs caractéristiques intrinsèques (facteurs internes) (Dessandier *et al.*, 2002). De plus, le monument, de par sa forme architecturale, impacte sur la localisation et l'intensité de ces processus. Les pierres vont par exemple présenter des dégradations différentes lorsqu'elles sont directement exposées aux pluies ou bien, abritées par une corniche (Vergès-Belmin, 2010). En fonction de la nature des modifications qu'ils induisent, ces processus peuvent être classés en trois groupes (Philippon *et al.*, 1991) :

- les processus physiques, provoquant une dislocation partielle de la matière sans en modifier la composition minéralogique. On y regroupe les phénomènes de ravinement, de dilatation hygrique, hydrique et thermique, et de gélifraction ;
- les processus physico-chimiques, faisant intervenir une modification chimique des composants minéralogiques des pierres. Les phénomènes de dissolution, de dépôt de polluants atmosphériques et d'alternance entre dissolution et cristallisation des sels solubles sont inclus dans ce groupe ;

- enfin, les processus biologiques, liés à la présence d'organismes vivants à la surface des pierres.

2. Les principaux facteurs de dégradation

Les différents processus de dégradation résultent de la combinaison de facteurs de dégradation internes et externes à la pierre (Dessandier, 2000). Parmi ceux-ci, l'eau est considérée comme le principal catalyseur de leur développement.

2.1 Les facteurs internes

Sous la dénomination de facteurs de dégradations internes se regroupent toutes les caractéristiques intrinsèques des pierres. Parmi ces caractéristiques intrinsèques, on distingue les paramètres minéralogiques (minéraux constitutifs), pétrophysiques (relatifs aux milieux poreux) et structuraux (agencement entre les minéraux et le milieu poral, compétence mécanique). Les propriétés comportementales (hygrique, hydrique et thermique) qui découlent des variations des conditions externes (humidité relative, teneur en eau, température) sont aussi rassemblées sous cette appellation.

2.2 Les facteurs externes

A l'inverse des précédents, les facteurs externes sont inhérents à l'environnement alentour. En effet, la nature du processus de dégradation est influencée initialement par l'orientation et la situation de la pierre sur l'édifice (Dessandier, 2000). Ceci correspond, d'une part, aux conditions d'exposition aux variations climatiques de l'environnement (humidité relative, teneur en eau, température) et d'autre part, à l'alimentation du matériau en eau liquide et en éléments dissous (sels solubles, polluants atmosphériques, acides d'origine biologique).

2.3 Orientations scientifiques

Après s'être concentrée successivement sur l'influence de la répartition des charges mécaniques, sur l'action des cycles gel-dégel (gélifraction), sur le rôle des polluants atmosphériques, puis sur l'impact de la migration de sels solubles dans le réseau poral, la recherche dans le domaine de la dégradation de la pierre s'est orientée ces dernières années vers l'étude des variations dimensionnelles du matériau en fonction des conditions

climatiques (humidité relative, température). Cette orientation scientifique découle du constat sur monuments historiques, que certaines morphologies de dégradation se développent indépendamment des facteurs de dégradation classiquement étudiés, et peuvent entraîner des pertes de matière considérables.

Dans le cadre de ce travail de recherche, le processus de dégradation des pierres lié à leurs variations dimensionnelles en fonction de la teneur en eau est étudié au travers de la desquamation en plaques de la « Pierre du Midi ». Cet ensemble de pierre a été choisi pour l'importance de son utilisation dans le patrimoine bâti provençal.

3. Morphologie de desquamation en plaques

La « désolidarisation d'écailles de pierres individuelles ou en paquets de la surface d'une façade » (Vergès-Belmin *et al.*, 2008) correspond à une morphologie de dégradation spécifique appelée desquamation en plaques. Cette dégradation se développe indépendamment de toute structure géologique orientée (litage, stratification, schistosité) du matériau, et touche des assises de pierres réparties dans diverses situations sur les façades des monuments historiques. A l'échelle de l'assise touchée par le processus de desquamation en plaques, un profil horizontal de dégradation peut être réalisé (Wendler *et al.*, 1990). Au sein de ce profil, trois zones sont distinguées (**figure I-1**) :

- une plaque en formation d'une épaisseur comprise entre quelques millimètres et plusieurs centimètres (**a**) ;
- une zone non affectée (**c**) mise au jour à la suite de la chute d'une partie de la plaque ;
- et une zone de fracturation pulvérulente (**b**) entre les deux.

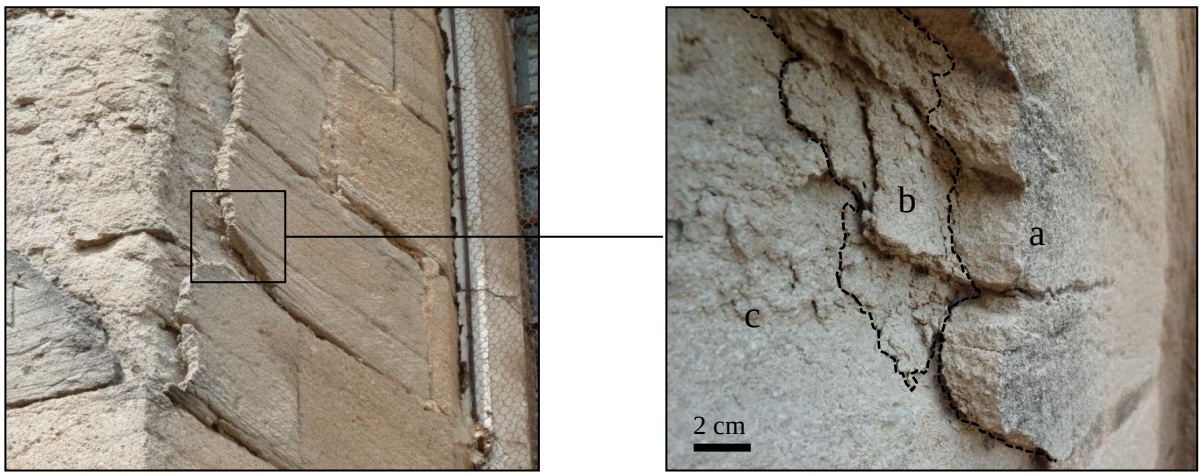


FIGURE I-1. Morphologie de la desquamation en plaques touchant la pierre de Caromb (à gauche) et observable sur la façade Sud de l'église Saint Maurice de Caromb (Vaucluse, France). Détail (à droite) des trois zones distinguables à la surface d'une assise affectée. Les traits pointillés délimitent la plaque en formation (a) de la zone fracturée (b). Une zone non affectée (c) apparait à la suite de la chute d'une partie de la plaque.

Les plaques en formation ainsi que les dépressions consécutives à leur chute sont observées en l'absence de sels solubles (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989), de colonisation biologique, de polluant atmosphérique, d'amplitude thermique drastique ou d'une mauvaise répartition des charges mécaniques. De plus, ce phénomène se développe en dehors des zones de remontées capillaires. De ce fait, le processus conduisant à la formation de ces plaques est uniquement déclenché par les conditions climatiques. Par ailleurs, il semble que certaines conditions environnementales tendent à le favoriser. En effet, la combinaison d'un fort ensoleillement et d'une exposition au vent et à la pluie entraînent une alternance rapide des phases d'imbibition et de séchage (cycles) des surfaces de pierres exposées (Wendler *et al.*, 1990). Ces conditions sont régulièrement rencontrées sur les façades externes des monuments historiques et plus particulièrement sur celles exposées au sud. Les pierres de construction en grès semblent majoritairement affectées par ce processus de dégradation (Wendler *et al.*, 1990 ; Weiss *et al.*, 2004 ; Franzini *et al.*, 2007 ; Sebastian *et al.*, 2008 ; Benavente *et al.*, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas *et al.*, 2011 et Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2012) même si les calcaires ne sont pas épargnés (**figure I-1**).

La formation des plaques ne peut donc être expliquée que par la réactivité des composants internes du matériau vis-à-vis des changements d'humidité relative et de teneur en eau liquide (Weiss *et al.*, 2004 ; Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas *et al.*, 2011). Les minéraux constitutifs des pierres d'une part, et les structures de porosité qu'ils délimitent d'autre part, définissent leur évolution en général et leur propension à se desquamer en particulier.

II. MECANISMES DE TRANSFERT DES FLUIDES DANS LA PIERRE

1. Milieux poreux et degré de saturation

Le milieu poral d'un matériau est défini par l'ensemble des espaces vides présents entre (libres) ou au sein (piégés) des grains constitutifs. La grandeur physique appelée porosité (*N*, adimensionnelle et exprimée en %) représente le rapport entre le volume de ces vides et le volume total apparent. La complexité structurale des milieux poreux a suscité une classification des vides en termes morphologique (porosité de fissure ou de pore), qualitatif (forme, localisation, origine) et quantitatif. Ce dernier critère permet de faire la distinction entre différents types de porosité en fonction de la taille des rayons d'accès aux vides (**tableau I-1**).

Type de porosité	Rayon d'accès aux vides
Macroporosité	$r > 5$ µm
Mésoporosité	0,1 µm $> r > 5$ µm
Microporosité	$r < 0{,}1$ µm

TABLEAU I-1. Les trois types de porosité définis par Yu & Oguchi (2010) et les rayons d'accès aux vides correspondant.

Le milieu poral dans son ensemble constitue le site de transfert des fluides à travers la structure. Ce transfert est guidé par des mécanismes physiques qui évoluent en fonction, d'une part de l'état de phase du fluide (gazeux ou liquide), et d'autre part de la fraction volumique qu'il occupe : c'est-à-dire du degré de saturation. En 1963, Rose a développé un modèle bidimensionnel décrivant les principales modalités de transfert d'eau au travers des surfaces solides d'un réseau poral, et ce, en fonction du degré de saturation (**figure I-2**). Malgré le fait qu'il s'affranchisse des propriétés surfaciques des pores ainsi que des propriétés hygroscopiques de certains minéraux, ce modèle permet d'appréhender les changements de régime, consécutifs au changement d'état de l'eau en migration (Colas, 2011).

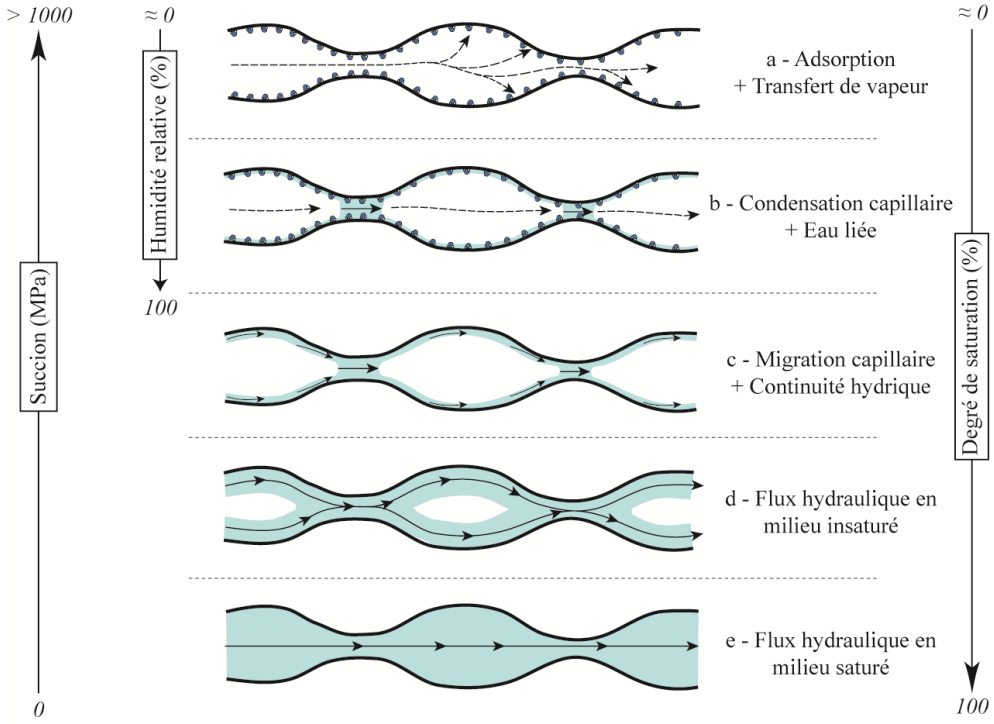


FIGURE I-2. Modalités de transfert de l'eau dans les milieux poreux en fonction de l'augmentation du degré de saturation (modifié d'après Rose, 1963). Les flèches évoquent les transferts de l'eau en phase vapeur (traits pointillés) ainsi qu'en phase liquide (traits pleins).

Afin de comprendre les différentes modalités de transfert décrites par ce modèle, il convient de faire le point sur les lois physiques qui gouvernent les interactions entre le fluide migrant et le milieu poral. Ces interactions sont qualifiées d'hygriques lorsque le fluide est à l'état gazeux, puis d'hydriques lorsqu'il se trouve à l'état liquide.

2. Les interactions hygriques

Les modalités de transfert de l'eau en phase gazeuse dépendent de la pression de vapeur d'eau dans l'air, P_v. La valeur maximale de cette grandeur est définie par la pression de vapeur d'eau dite saturante, $P_{v\,sat}$, déterminant le point de condensation dans les conditions de pression (atmosphérique) et de température locales. Le rapport entre ces deux paramètres (**équation I-1**) constitue un moyen de calcul de l'humidité relative (*HR* en %) :

$$HR\ (\%) = \frac{P_v}{P_{vsat}} \qquad (I\text{-}1)$$

La masse d'eau à l'état gazeux contenue dans un volume d'air sec correspond, quant à elle, à l'humidité absolue. Etant donné que la pression de vapeur saturante évolue en fonction de la température du volume d'air considéré, la masse d'eau à l'état gazeux pouvant être contenue dans ce volume est variable. La lecture du diagramme de Mollier (**figure I-3**) permet de comprendre que l'augmentation de la température d'un volume d'air à humidité absolue constante entraînera une diminution de l'humidité relative.

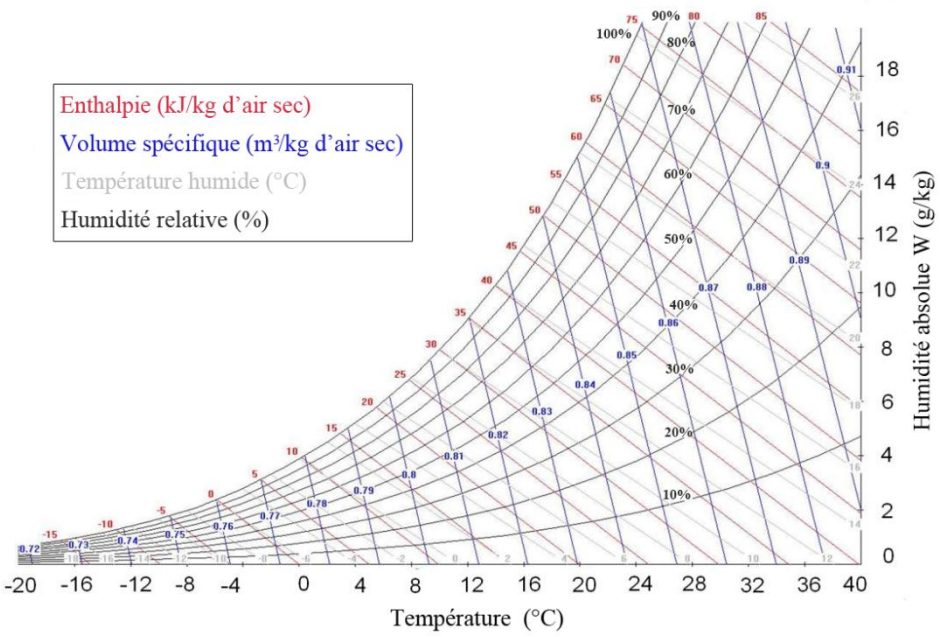


FIGURE I-3. Diagramme de Mollier (appelé aussi diagramme enthalpique) décrivant l'évolution de l'humidité absolue (et indirectement de l'humidité relative) en fonction de la température en degré Celsius (d'après Fort, 2011).

2.1 L'adsorption

Au cours de l'augmentation de l'humidité relative de l'air environnant un matériau pierreux, le milieu poral devient un site de transit des molécules d'eau à l'état vapeur. Ces molécules (adsorbats) peuvent être amenées à se fixer de manière spontanée (Fripiat *et al.*, 1971) sur les surfaces solides (adsorbants), c'est le phénomène d'adsorption (**figure I-2a**). Les forces d'interactions retenant l'adsorbat à la surface de l'adsorbant peuvent être de deux natures différentes :

- l'adsorption dite physique (ou physisorption) qui correspond à l'accrétion de couches successives de molécules d'eau (adsorption pluri-moléculaire) sur la surface par le biais de liaisons faibles de type Van Der Waals (≈ 2 kJ.mol^{-1}). Ce processus d'adsorption est favorisé par la microrugosité des surfaces disponibles ;
- l'adsorption dite chimique (ou chimisorption) provoquée par certaines surfaces chargées électriquement telles que celles des minéraux dits hygroscopiques (phyllosilicates à feuillets expansifs par exemple). Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaisons importantes (> 41,8 kJ.mol^{-1}), impliquant une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Celles-ci forment une couche mono-moléculaire difficilement mobilisable.

La cinétique du phénomène d'adsorption et la quantité d'eau adsorbée dépendent donc de la nature physico-chimique des surfaces solides et de l'aire de la surface disponible.

2.2 La condensation capillaire

Lorsque l'augmentation de l'humidité relative se poursuit, un recouvrement progressif de l'eau adsorbée par physisorption est réalisé par des films d'eau capillaire libre de circuler (Colas, 2011). La présence de rétrécissements dans la structure du réseau poral induit le phénomène de condensation capillaire (**figure I-2b**). Cette modalité de transfert a été étudiée par Lord Kelvin Thomson (1870) qui a mis en évidence le fait que la pression de vapeur d'équilibre au-dessus d'une surface courbe diffère de celle au-dessus d'une surface plane. Il en a déduit une relation (**équation I-2**) entre l'humidité relative de l'atmosphère et le rayon des pores dans lesquels l'eau peut condenser :

$$HR = \frac{P_v}{P_{v\,sat}} = exp\left(\frac{-2\gamma_{lg}V_M \cos\theta}{rRT}\right) \qquad (I\text{-}2)$$

avec γ_{lg} : la tension superficielle (à l'interface liquide-gaz), V_M : le volume molaire, θ : l'angle de contact, r : le rayon de pore, R : la constante universelle des gaz parfaits, et T : la température absolue (en kelvin, K). De cette expression découle la valeur du « rayon de Kelvin » (r_K) correspondant à la taille du plus grand rayon de pore dans lequel la condensation peut se produire (**équation I-3**) :

$$r_K = \frac{-2\gamma_{lg}V_M \cos\theta}{RT} \times \frac{1}{\ln(HR)} \qquad (I\text{-}3)$$

Dans des conditions naturelles de pression et de température, T = 298 K, R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, et si l'on considère l'eau, γ_{lg} = 71,99.10^{-3} $N.m^{-1}$, θ = 0° et V_M = 1,807.10^{-5} $m^3.mol^{-1}$, l'**équation I-3** peut être réduite en (**équation I-4**) :

$$r_K[\mu m] = \frac{-1{,}05007.10^{-3}}{\ln(HR)} \qquad (I\text{-}4)$$

Dans le cas de l'eau, le « rayon de Kelvin » est donc uniquement dépendant de l'humidité relative. Dans les milieux poreux naturels tels que les pierres, les mécanismes d'adsorption et de condensation capillaires sont conjoints (**figure I-4**) mais la condensation capillaire domine progressivement lorsque l'humidité relative dépasse les 90 % (Camuffo, 1998).

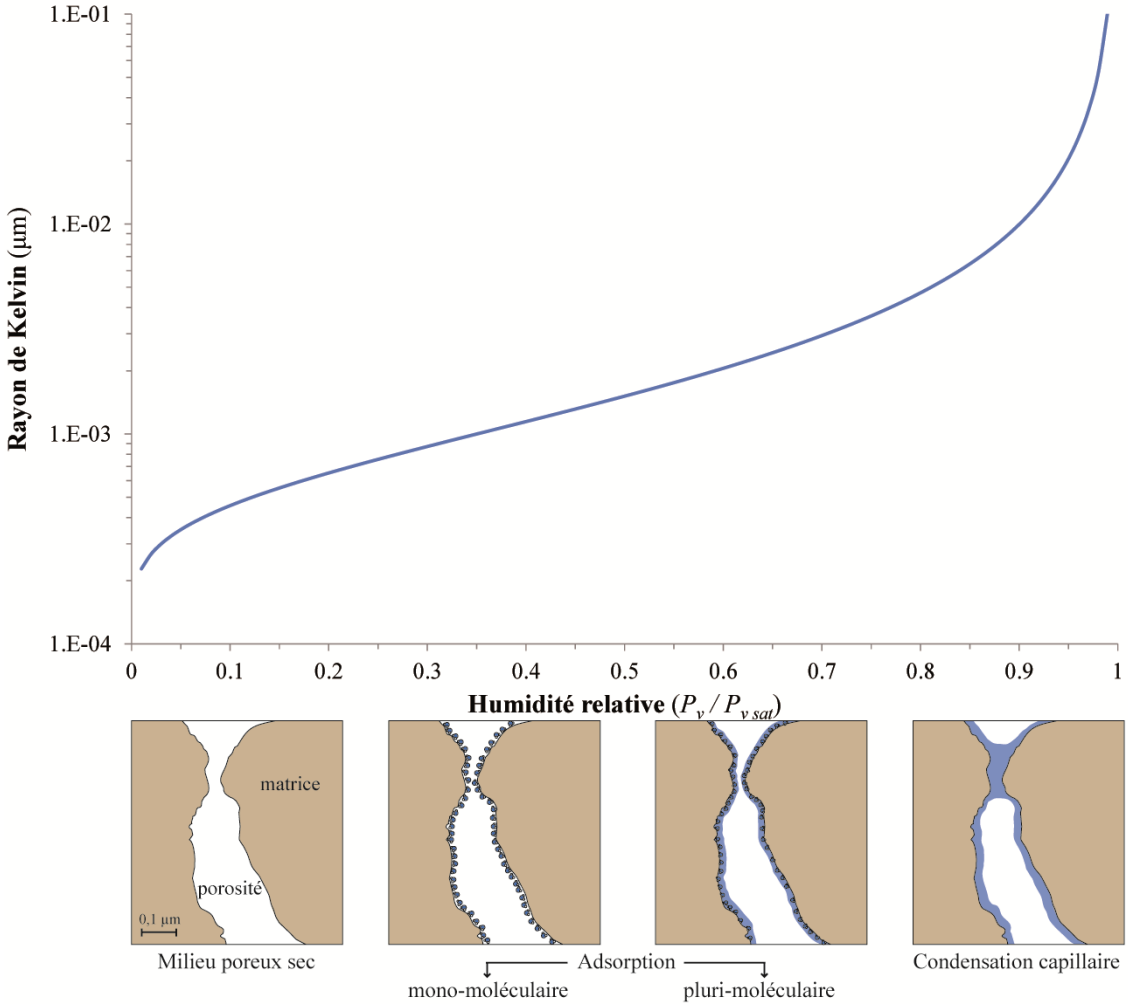


FIGURE I-4. Evolution du rayon de Kelvin (r_K) en fonction de l'humidité relative (P_v / $P_{v\,sat}$). Dans les vignettes, la répartition de l'eau dans le réseau poral est schématisée en fonction de la modalité de transfert (d'après Rousset-Tournier, 2001).

La condensation capillaire dans le réseau poral participe à l'accélération de la cinétique de transport des molécules d'eau selon deux phénomènes distincts (Meng, 1992 ; Rousset-Tournier, 2001) :

- les gradients de pression à faible distance (« site hoppin ») entre les ménisques d'eau présents à l'étranglement des pores et l'air au centre, qui favorisent la diffusion des molécules d'eau dans l'air ;
- et l'augmentation de l'épaisseur des films d'eau sur les parois permettant une plus grande liberté de circulation des molécules les plus distantes de la paroi (modèle hydrodynamique).

A partir du moment où l'humidité relative atteint 100% dans le milieu poral et que l'apport en eau est continu, le régime de transfert des molécules d'eau se fait à l'état liquide et les interactions avec le milieu poral sont d'ordre hydrique (cf. § II.*3*). A l'inverse, lorsque l'humidité relative diminue, les molécules d'eau sont progressivement remobilisées et transitent vers l'extérieur du réseau poral : c'est le processus de désorption (cf. § II.*2.3*).

2.3 La désorption

Lors du suivi massique d'un échantillon au cours d'un cycle d'adsorption/désorption, une hystérésis liée à la condensation capillaire est observée. Ainsi, la perte massique progressive qui accompagne la désorption ne suit pas strictement la prise de masse consécutive à l'adsorption. Deux causes sont évoquées (Fripiat *et al.*, 1971) pour expliquer ce phénomène :

- la différence de l'angle de contact liquide/gaz entre l'adsorption et la désorption : lors de cette dernière, la surface peut être considérée comme totalement mouillante (Zsigmondy, 1911) ;
- et la présence de microcavités dont les accès sont saturés (effet « bouteille d'encre », Fitzner, 1993 ; Camuffo, 1998).

Pour que les sites condensés se désorbent, le rayon des étranglements doit être supérieur au « rayon de Kelvin ». Cette condition n'est vérifiée que lorsque la pression partielle de vapeur d'eau dans l'étranglement considéré devient suffisamment faible. De ce fait, la distribution des accès aux pores et l'aire des surfaces disponibles (autrement dit la surface spécifique des minéraux constitutifs de la pierre) contrôlent le phénomène de désorption.

3. Les interactions hydriques

Le phénomène d'invasion du réseau poral par de l'eau liquide se produit progressivement à la suite de l'adsorption (**figure I-2c**). Il est guidé par les lois physiques de l'imbibition capillaire et du drainage. Il est à noter que dans le cas des assises de pierre placées au-dessus de la zone de remontée capillaire, ce phénomène se produit uniquement lors des épisodes de pluie.

3.1 Le phénomène d'imbibition capillaire

Lorsque l'on introduit la base d'un capillaire dans l'eau, la migration du fluide est spontanée, c'est le phénomène d'imbibition capillaire. Un ménisque se forme à l'interface entre le fluide mouillant et le fluide non-mouillant, c'est-à-dire entre l'eau et l'air, respectivement (**figure I-5**). De part et d'autre de ce ménisque, la différence de pression qui s'exerce à l'interface séparant les deux fluides non-miscibles correspond à la pression capillaire, P_C, définie par l'**équation I-5** :

$$P_C = P_0 - P_l \qquad (I\text{-}5)$$

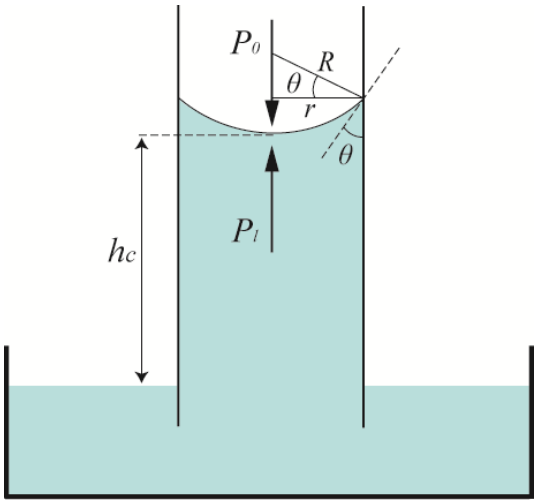


FIGURE I-5. Représentation schématique des pressions s'exerçant à l'interface eau-air lors de l'ascension capillaire de l'eau dans un tube cylindrique en verre de section circulaire, r : rayon du tube ; θ : l'angle de contact eau-verre ; P_0 : la pression de l'air (pression atmosphérique) ; P_l : la pression de l'eau liquide ; h_C : la hauteur maximale d'ascension capillaire et R : le rayon de courbure du ménisque (d'après Mertz, 1991).

La pression du fluide non-mouillant (air) n'est que très peu affectée au cours de l'ascension tandis que la pression du fluide mouillant diminue avec la hauteur jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. La pression capillaire peut donc être exprimée en fonction de la hauteur maximale d'ascension capillaire (**équation I-6**) :

$$P_C = g h_C \Delta\rho \qquad (I\text{-}6)$$

avec g : l'accélération de la pesanteur (9,81 m.s^{-1}), h_C : la hauteur maximale d'ascension capillaire (m) et $\Delta\rho$: la différence de masse volumique entre les deux fluides ($\Delta\rho \approx \rho_{eau}$ = 1.10^3 kg.m^{-3}). L'équation de Laplace (1806) établit la relation entre la pression capillaire et les rayons de courbure du ménisque, R_1 et R_2, en considérant comme négligeable les effets de la gravité à l'interface (**équation I-7**) :

$$P_C = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \qquad (I\text{-}7)$$

En considérant un capillaire cylindrique de faible diamètre, le ménisque prend une forme quasiment sphérique ($R = R_1 = R_2 = r / \cos\theta$). L'équation de Laplace (**équation I-8**) s'écrit donc :

$$P_C = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \qquad (I\text{-}8)$$

avec γ : la tension superficielle de l'eau (72,8 mN.m^{-1} à 20°C), θ : l'angle de contact de l'eau (θ = 0°) et r : le rayon du capillaire considéré. La combinaison de l'**équation I-6** et de l'équation de Laplace (**équation I-8**) conduit à l'expression de la loi de Jurin. Cette dernière établit la relation entre la hauteur maximale d'ascension capillaire, h_C, et le rayon r du capillaire (**équation I-9**) :

$$h_C = \frac{2\gamma \cos\theta}{g r \Delta\rho} \qquad (I\text{-}9)$$

Il existe donc une relation inversement proportionnelle entre ces deux grandeurs. Ainsi, plus un capillaire sera fin, plus la hauteur maximale de remontée capillaire sera importante. De cette relation découle une augmentation de la pression capillaire consécutive à la diminution du rayon du capillaire considéré. Outre ces considérations, cette relation intègre plusieurs simplifications (Mertz, 1991) :

- les approximations dites de Rayleigh (1925) faites sur les rayons de courbures du ménisque. Elles montrent que les corrections relatives à l'écart de sphéricité sont importantes pour des rayons capillaires supérieurs à 1 mm mais négligeables pour des rayons inférieurs à 100 µm ;
- de plus, l'angle de contact θ entre l'eau et le tube (considéré égal à 0°) est, en réalité, modifié par les propriétés du liquide, l'état et la nature de la surface autant que par le sens d'écoulement du liquide (De Gennes, 1985). La valeur de cet angle de contact n'est une constante que pour un équilibre hydrostatique donné.

3.2 Le drainage

L'imbibition capillaire dépend non seulement des caractéristiques dimensionnelles du milieu, mais aussi de la nature et des propriétés physico-chimiques du liquide d'imbibition. Le drainage correspond, plus simplement, au déplacement du fluide le plus mouillant par le fluide le moins mouillant, et se produit consécutivement à l'application d'une force externe (Colas, 2011). La loi de Hagen-Poiseuille décrit le débit Q d'un fluide, visqueux et incompressible, dans un tube cylindrique horizontal. Pour un écoulement stationnaire, où les conditions de potentiels sont invariables dans le temps, l'écoulement s'organise selon un champ de vitesse parabolique dû au frottement du fluide sur les parois. La vitesse maximale, v_{max}, atteinte par le liquide en mouvement au centre du tube cylindrique s'exprime selon l'**équation I-10** et le débit Q selon l'**équation I-11** :

$$v_{max} = \frac{r^2 \Delta P}{4\eta L} \qquad (I\text{-}10)$$

$$Q = \frac{\pi r^2 \Delta P}{8\eta L} \qquad (I\text{-}11)$$

avec r : le rayon du tube cylindrique, ΔP : le gradient de pression, η : la viscosité dynamique du liquide (η_{eau} = 1,079.10^{-2} Pl) et L : la longueur du tube. Dans les conditions naturelles d'imbibition et en considérant qu'un milieu poral puisse être représenté par une succession de tubes capillaires droits, la longueur du tube est assimilée à la hauteur de l'ascension capillaire ($L = h_C$) et le gradient de pression est considéré comme exclusivement imputé à la pression capillaire ($\Delta P = P_C$).

3.2.1 *Paramètres cinétiques*

Au cours de l'imbibition de l'eau dans le tube capillaire, le gradient de pression diminue avec l'ascension du front capillaire et l'écoulement diminue avec le temps. En substituant P_c par sa valeur définie dans l'**équation I-8** au sein de l'équation de Hagen-Poiseuille, on obtient la formulation de Washburn (1921). Cette dernière permet de définir deux paramètres cinétiques, A et B, traduisant respectivement la prise de masse en eau et l'ascension du front capillaire d'un milieu poral soumis à une imbibition (Jeannette, 1994) (**équations I-12**, **I-13** et **I-14**) :

$$Q = \frac{\pi r \gamma \cos\theta}{4\eta h_C} = \frac{dV}{dt} = \pi r^2 \frac{dh_C}{dt} \qquad (I\text{-}12)$$

$$V = A\sqrt{t} \; avec \; A = \pi \sqrt{\frac{r^5 \gamma \cos\theta}{2\eta}} \qquad (I\text{-}13)$$

$$h_C = B\sqrt{t} \; avec \; B = \sqrt{\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta}} \qquad (I\text{-}14)$$

Lors d'une imbibition capillaire où les forces gravitaires sont négligées dans le calcul du débit, les forces motrices se localisent au niveau de l'interface eau-solide contrairement à ce qu'il se produit lors de l'écoulement dans un tube cylindrique (Mertz, 1991). Malgré ces différences d'ordre hydrodynamique, Dussan & Davis (1974) ont montré que l'emploi des **équations I-13** et **I-14** était justifié pour caractériser les phénomènes de capillarité dans les milieux poreux naturels. Afin d'illustrer les liens entre le volume du milieu poral et la cinétique d'imbibition capillaire, la relation entre la porosité totale (N_t) et la prise d'eau massique (A) de plusieurs types de pierres de construction est présentée dans la **figure I-6**.

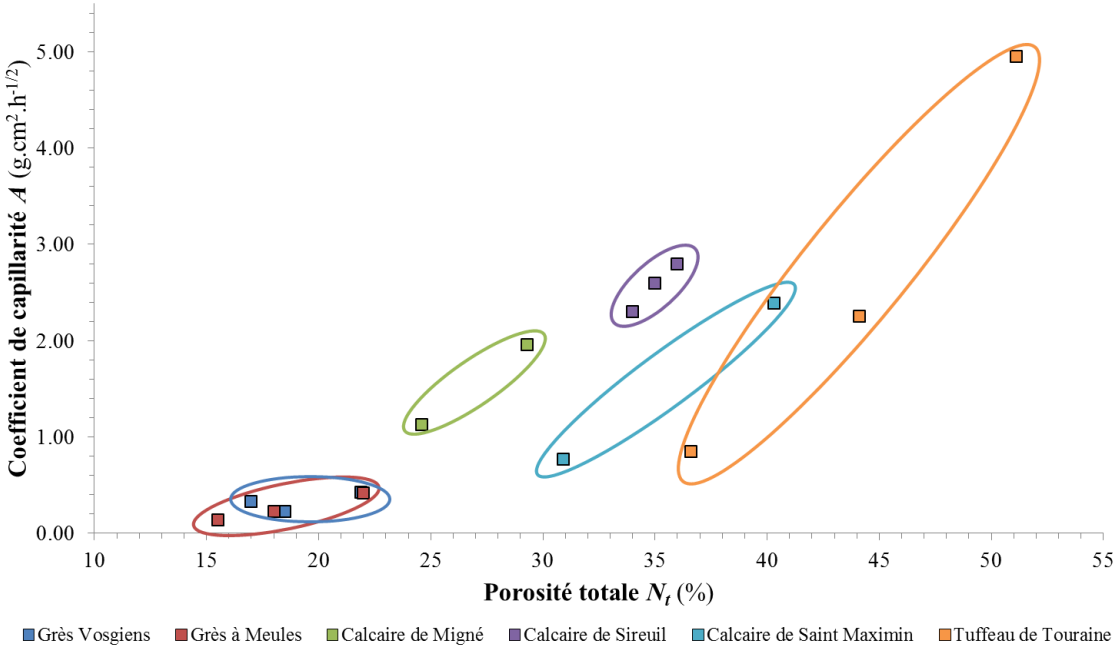


FIGURE I-6. Relation entre la porosité totale (N_t) et le coefficient de capillarité (A) de plusieurs pierres de construction (d'après Dessandier, 2000 et Colas, 2011).

On y observe que malgré une légère disparité des valeurs, le coefficient de capillarité *A* est corrélé positivement avec la porosité totale N_t. De plus, la cinétique d'imbibition capillaire est directement liée aux dimensions des pores et de leurs accès, représentés par un rayon moyen équivalent *r*. Les rayons de courbure du ménisque varient en fonction de l'angle de contact et dépendent donc des propriétés de surface du solide. Dans les milieux naturels, ces rayons de courbure sont affectés par la géométrie des pores qui modifient localement les pressions capillaires. Ainsi, pour des rayons inférieurs à 0,1 µm (microporosité), l'absorption capillaire est pratiquement inefficace (Winkler, 1994).

3.2.2 Le piégeage de l'air

Les milieux poreux naturels soumis à une imbibition d'eau dans les conditions atmosphériques sont très rarement saturés, c'est le cas notamment lors d'épisode de pluie. Avec la pénétration du front d'eau, des volumes d'air peuvent être piégés dans le réseau. Ils ont une participation négligeable dans les mécanismes de transport liquide et sont localisés dans la partie centrale des plus grands pores (**figure I-2d**). Bousquié (1979) propose deux mécanismes de piégeage d'une bulle d'air lors d'un épisode d'ascension capillaire (**figure I-7**) :

- le premier (***a***) est déterminé par les caractéristiques minéralogiques (microrugosité des surfaces de pores) du matériau qui favorisent la circulation de l'eau dans ces réseaux microporeux ;
- le second (***b***) correspond au court-circuitage de certains macropores par des capillaires plus fins du fait de la différence de vitesse du fluide selon la taille des interconnections. Pavone (1982) puis Mertz (1991) ont montré que la porosité piégée est d'autant plus importante que le contraste géométrique entre les pores et leurs accès est grand.

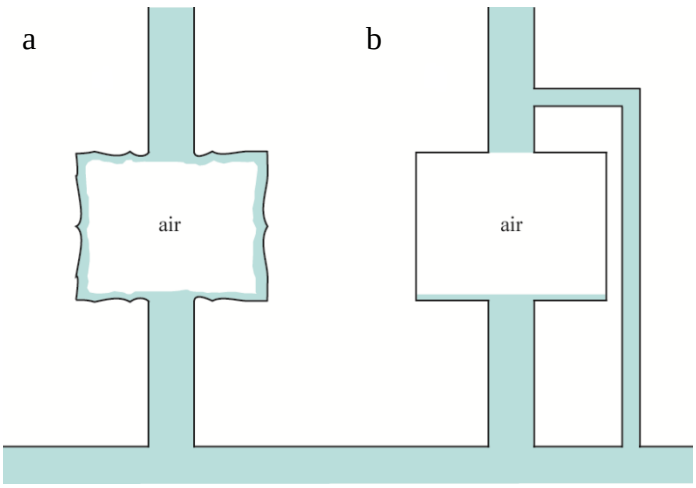


FIGURE I-7. Principaux mécanismes de piégeage d'air dans la porosité, a) par microrugosité en bordure des grains et b) par dérivation ou « by-pass » (d'après Bousquié, 1979).

L'adsorption, la condensation capillaire, ainsi que la migration d'eau dans les pores de très petite taille provoquées par les mécanismes précédemment décrits engendrent une contraction des surfaces solides délimitant les pores. En effet, la formation de ménisques concaves dans les interstices poreux induit des pressions capillaires négatives (Weimann, 2003) ce qui génère une traction. Celle-ci augmente avec la diminution des rayons de pores et diminue avec l'augmentation de la teneur en eau du fait de l'aplanissement du ménisque (Ruedrich *et al.*, 2010).

3.3 Le phénomène d'évaporation

Consécutivement à la diminution de l'humidité relative, à l'élévation de la température ou bien à l'augmentation de l'agitation de l'air, un changement d'état des molécules d'eau se produit : il s'agit de l'évaporation. Ce phénomène correspond au passage progressif de la phase liquide à la phase vapeur.

3.3.1 Concepts théoriques

Le phénomène physique d'évaporation coïncide avec la diffusion des molécules de vapeur d'eau dans l'air (Cranck, 1975). Les équations qui régissent les transferts par diffusion ont été établies par Fick en 1855 dont la première loi (**équation I-15**) traduit la vitesse de déplacement des molécules d'eau à l'état gazeux lorsque deux masses de vapeur d'eau de pressions partielles différentes tendent à s'équilibrer :

$$Q_d = -D\nabla C \qquad (I\text{-}15)$$

avec Q_d : la densité massique du flux (kg.m^{-3}.s^{-1}), D : le coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air (m^2.s^{-1}) et C : la concentration massique de vapeur d'eau dans l'air (kg.m^{-3}). Pour un flux unidirectionnel entre deux points séparés d'une distance x (m), l'équation peut se simplifier comme suit (**équation I-16**) :

$$Q_d = -D\frac{dC}{dx} \qquad (I\text{-}16)$$

Cette équation (**I-16**) n'est vérifiée que pour des valeurs d'humidité relative faibles. Avec l'augmentation de la concentration des molécules d'eau dans l'air, le processus de diffusion correspond à la diffusion de vapeur d'eau dans un mélange eau-air (Houdaille, 1985). Selon les travaux de De Groot & Mazur (1962) et de De Vries & Kruger (1967), le coefficient de diffusion D' dans un mélange eau-air s'écrit (**équation I-17**) :

$$D' = D\frac{18}{RT}\frac{P_{atm}}{P_a} \qquad (I\text{-}17)$$

avec P_a : la pression partielle d'air dans le mélange eau-air. De manière simplifiée, l'expression du flux Q_d devient alors (**équation I-18**) :

$$Q_d = -D' \frac{dP_v}{dx} \qquad (I\text{-}18)$$

avec P_v : la pression partielle de vapeur d'eau. Afin d'évaluer la répartition des molécules d'eau à l'état gazeux dans le temps, il faut appliquer la deuxième expression de la loi de Fick (**équation I-19**) qui, pour un flux unidirectionnel entre deux points, s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (I\text{-}19)$$

En fonction des pressions partielles, cette équation devient **l'équation I-20** :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = k \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \qquad (I\text{-}20)$$

avec $k = D / RT$. Pour une surface d'eau libre, la vitesse d'évaporation dépend uniquement des facteurs externes (température, humidité relative, agitation de l'air) contrôlant les phénomènes de diffusion. En 1993, Hammecker utilise un modèle de tube capillaire pour simuler l'évaporation dans les roches et distingue deux cas de figure :

- dans le premier cas, la hauteur de la colonne d'eau est constante et l'évaporation se fait exclusivement à la surface : le flux d'évaporation est constant en fonction du temps et dépend du gradient de pression ;
- le second cas de figure considère l'évolution de la hauteur de la colonne d'eau dans le temps : le flux de diffusion varie alors de manière inversement proportionnelle avec la racine carré du temps.

Le modèle de tubes capillaires apparait cependant trop restrictif. Il occulte la géométrie des réseaux poreux et les interactions fluides-matières qui s'y produisent. Ces paramètres conditionnent aussi l'évaporation. En milieu insaturé, les transports dépendent de l'angle de contact entre le solide, la solution et l'air qui varie avec l'état de désaturation. Dans les pierres, la conductivité dépend des forces motrices et de la qualité de la conduction de l'eau à travers le réseau en fonction de la diminution de la teneur en eau (Childs & Collis-George, 1950). Les cinétiques de transport en milieu insaturé intègrent deux notions fondamentales :

- la conductivité hydraulique, maximale lorsque la structure est saturée, où tous les pores participent aux phénomènes de circulation (Hillel, 1971) ;
- et le potentiel matriciel, qui reflète les forces motrices (d'origine interne) dues aux pressions capillaires. Celles-ci s'ajoutent au gradient de pression partielle de vapeur d'eau (Buckingham, 1907).

L'ampleur des pressions capillaires est liée à la courbure des ménisques d'eau qui fluctue avec la géométrie des structures de pores et l'état de saturation. Les rayons de courbure des ménisques diminuent avec la désaturation en eau du réseau, augmentant, de ce fait, les pressions capillaires dans les films d'eau résiduelle. Swartzendruber (1969) expose un

modèle décrivant en trois classes les différents pores ayant un rôle dans les processus de désaturation en fonction de leurs dimensions et des pressions capillaires qui s'y exercent :

- les pores moteurs, en surface et de taille réduite, où la pression capillaire est élevée ;
- les pores vecteurs, de tailles intermédiaires qui assurent une bonne conductivité hydraulique ;
- et les pores réservoirs dont les dimensions importantes facilitent leur vidange.

3.3.2 Paramètres cinétiques

Le séchage des matériaux poreux fondé sur ce modèle se décrit en trois phases principales de perte massique (**figure I-8)**.

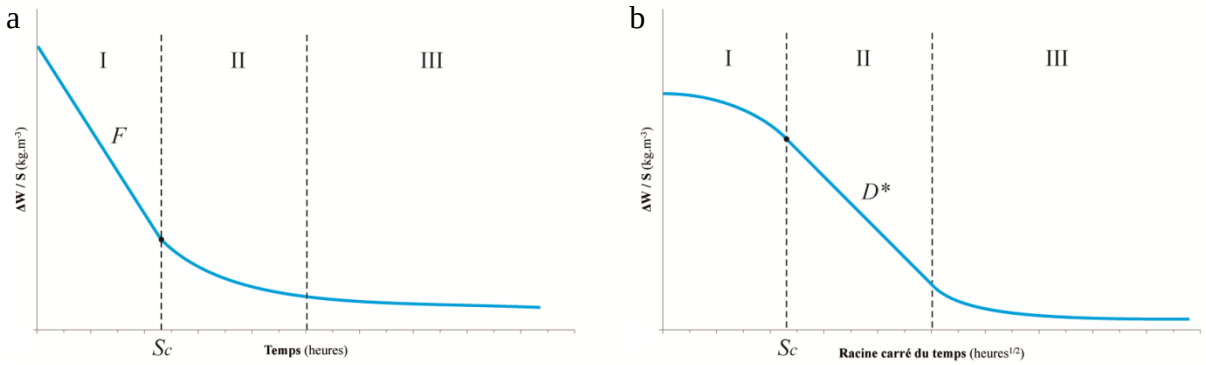


FIGURE I-8. Caractéristiques du séchage dans les milieux poreux : a) en fonction du temps et b) en fonction de la racine carré du temps (d'après Hammecker, 1993). Phase I : stade capillaire ; phase II : stade funiculaire et phase III : stade pendulaire. S_C : la saturation hydrique critique ; F : le flux capillaire ; D^* : le coefficient de diffusion et dW/S : la perte de masse en fonction de l'aire de la surface évaporante.

La première phase (phase I dite « capillaire ») se traduit par la circulation de l'eau liquide qui approvisionne la surface où l'évaporation se produit. Au cours de celle-ci, la réserve en eau dans le réseau est suffisante de sorte que le flux d'évaporation, F, est constant (Rousset-Tournier, 2001). De plus, la désaturation est essentiellement gouvernée par les facteurs externes. Le débit d'eau constant induit une continuité capillaire. Ce processus traduit l'équilibre entre la diminution de la conductivité hydraulique et l'augmentation des pressions capillaires définies par le potentiel matriciel. Avec la diminution progressive de la quantité d'eau dans le réseau, l'eau se retire des pores de plus en plus fins et les films d'eau aux parois se rétrécissent (Colas, 2011). Les interconnexions entre les pores ne sont plus totalement assurées. La continuité capillaire se rompt donc au fur et à mesure, même s'il peut persister des îlots de solution dans le réseau. Le flux d'évaporation s'infléchit (**figure I-8**) et la quantité d'eau résiduelle dans le réseau correspond à la saturation hydrique dite « critique » (S_C), caractéristique du milieu et qui intervient au bout du temps TS_C. Pour une pierre donnée, une saturation critique faible témoigne d'une forte évaporation superficielle et inversement (Jeannette, 1997).

Cet évènement marque le début de la phase II de séchage. C'est une phase de désaturation à flux décroissant au cours de laquelle la surface du matériau s'assèche progressivement et le front de séchage se retire à l'intérieur du matériau. La répartition de l'eau est de géométrie funiculaire et exprime la compétitivité entre deux mécanismes : l'augmentation croissante du transfert par diffusion par rapport au transfert liquide. Ce dernier devient progressivement le mécanisme mineur. Cette désaturation caractéristique des transferts de fluide est traduite par un flux constant en fonction de la racine carré du temps. Cela permet de déterminer un coefficient de diffusion apparent, *D**, fortement influencé par les structures de porosité (Hammecker, 1993).

Certains auteurs (Hammecker, 1993 ; Rousset-Tournier, 2001) considèrent une troisième phase au cours de l'évaporation car des amas d'eau isolés peuvent subsister au sein de la structure. La dynamique des transferts est néanmoins drastiquement réduite en comparaison des phases I et II de séchage. Elle correspond, en fait, à la quantité d'eau résiduelle adsorbée à l'équilibre avec les conditions d'humidité ambiante. Macroscopiquement, trois états de distribution de l'eau (**figure I-9**) en fonction des pressions capillaires ont pu être distingués (Haines, 1927 ; Cealgske & Hougen, 1937 ; Pearse *et al.*, 1949).

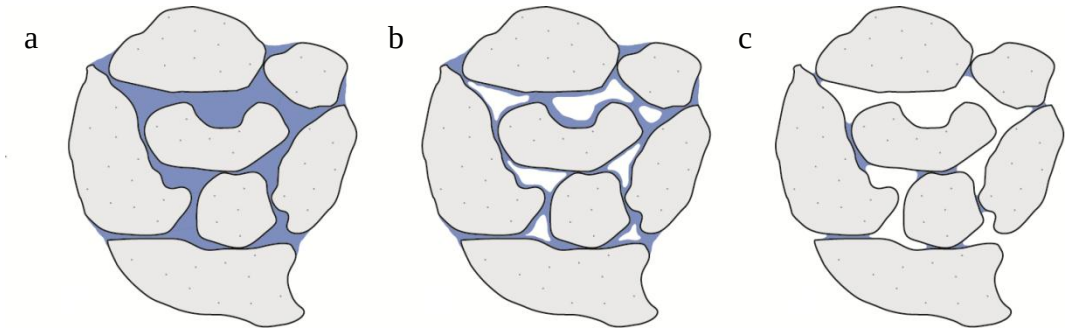


FIGURE I-9. Représentation schématique de la distribution de l'eau au cours d'un épisode de séchage : a) stade capillaire ; b) stade funiculaire et c) stade pendulaire (d'après Rousset-Tournier, 2001).

Lorsque débute le séchage des pierres, la saturation totale en eau est cependant rarement atteinte. Ainsi, le stade capillaire correspondant à la saturation maximale des espaces intergranulaires (phase I) est souvent peu marqué. Les apports d'eau sont, en effet, discontinus et une redistribution de l'eau dans un volume plus grand se produit dès l'arrêt de l'alimentation. La répartition de l'eau s'apparente alors davantage à un état funiculaire (phase II) voire pendulaire (phase III) pour les zones les plus profondes du matériau. Le premier cas est marqué par la coalescence d'eau sur la bordure des grains et la vidange de la partie centrale des macropores intergranulaires. Enfin, dans le second cas (phase III), la répartition de l'eau se réduit à des ménisques isolés les uns des autres aux confinements intergranulaires décrivant la rupture de la continuité hydraulique (**figure I-9c**).

L'évaluation des phénomènes de transport mixte dans l'évaporation de l'eau reste délicate. Elle est perturbée non seulement par la présence de minéraux hygroscopiques qui entretiennent des liaisons chimiques fortes avec les molécules d'eau, mais aussi par la localisation et l'agencement de ces phases dans le réseau ouvert. A ce titre, Cealgske &

Hougen (1937) définissent un degré de saturation irréductible égal à 6 % pour un empilement de particules isogranulaires compact.

4. Distribution de l'eau lors des cycles d'imbibition-séchage

De la même manière que pour l'adsorption/désorption d'eau à l'état gazeux, l'imbibition par capillarité puis le séchage par évaporation d'une assise de pierre mise en œuvre dans une façade se fait essentiellement par une seule et même face : celle exposée à l'extérieur. En conséquence, les transferts se produisent toujours dans une même direction, et ce, avec une alternance du sens suivant les conditions. La limite entre les parties sèche et saturée en eau, ou front d'imbibition, se déplace donc avec une vitesse qui est fonction des coefficients de capillarité et de séchage de la pierre. Wendler *et al.* (1990) ont mis en évidence par la modélisation que ce phénomène pouvait être traduit par une distribution gaussienne de la teneur en eau dans un volume en fonction de l'état de saturation (**figure I-10**).

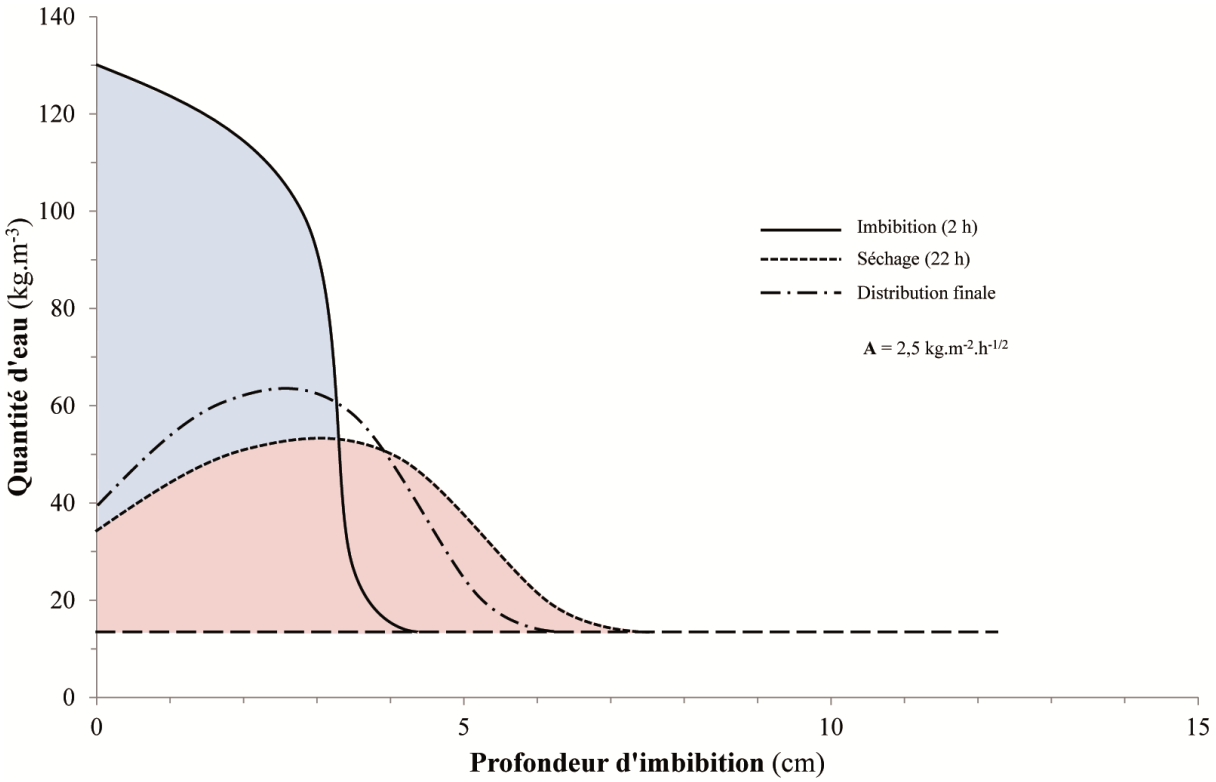


FIGURE I-10. Modélisation de la distribution de l'eau en fonction de la profondeur d'imbibition lors d'un cycle d'imbibition (2 heures) / séchage (22 heures) du grès « Sander Schilf » (modifié d'après Wendler *et al.*, 1990).

Il a été déduit (Hall & Hall, 1996) que la variation du profil de saturation en eau est maximale dans la partie située juste sous la surface exposée (premiers centimètres). De plus, cette étude a permis de définir une zone « limite » en profondeur, au sein de laquelle la teneur en eau reste à peu près constante. C'est donc dans cette zone que les interactions entre le fluide et les surfaces minérales du matériau seront les plus importantes. En conséquence, les propriétés de transfert de fluides définissent la profondeur de cette zone « limite » qui, dans le

cas de la desquamation en plaques, tend à être associée à l'épaisseur des plaques formées (Wendler *et al.*, 1990). La formation des plaques en elles-mêmes est liée à la génération de champs locaux de contraintes mécaniques multiples (compression, traction, cisaillement) au sein de cette zone (Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010). Ce sont ces contraintes mécaniques qui sont définies comme la cause de la fracturation progressive de la zone « limite ».

III. COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA PIERRE EN FONCTION DU DEGRE DE SATURATION

Les déformations subies par les pierres au cours des variations de leur degré de saturation en eau peuvent être mises en évidence par le suivi des dimensions d'éprouvettes de pierre à l'aide de capteurs de déplacement. Ces mesures de laboratoires permettent de définir les propriétés dilatométriques des pierres qui représentent l'origine des contraintes mécaniques se développant au sein du matériau.

1. Déformation par dilatation

1.1 Déformation normale des corps solides

En mécanique des solides, une déformation définit le déplacement relatif de deux points (allongement) par rapport à leur distance initiale (Lemaitre *et al.*, 2007). Dans le cas d'un déplacement par translation, on parle d'une déformation normale (ou longitudinale), notée ε (adimensionnelle), qui s'exprime telle que (**équation I-21**) :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad (I\text{-}21)$$

avec l_0 : la distance initiale entre les deux points, l : la même distance après translation et Δl : l'allongement. De ce fait, le suivi dilatométrique des pierres à l'aide de capteurs de déplacement permet de réaliser l'examen dynamique de leur déformation au cours du temps.

1.2 Variations dimensionnelles des pierres

L'augmentation du degré de saturation d'une pierre s'accompagne systématiquement d'un allongement mesurable dans les trois directions de l'espace, c'est le phénomène de dilatation (Hamès *et al.*, 1987 ; Weiss *et al.*, 2004 ; Ruedrich *et al.*, 2010). Ce comportement mécanique se manifeste à deux stades :

- au cours des cycles d'adsorption/désorption de vapeur d'eau, on parle alors de dilatation hygrique ;
- et au cours des cycles d'imbibition/séchage d'eau liquide, où l'on parle de dilatation hydrique (Delgado Rodrigues & Charola, 1996).

Dans le cadre d'étude pratique (Delgado-Rodrigues & Charola, 1996 ; Weiss *et al.*, 2004 ; Colas *et al.*, 2011), il a été mis en évidence que la dilatation maximale était atteinte au bout de temps radicalement différents en fonction des types de pierres et de l'état de phase de l'eau. En phase vapeur, les déformations sont très lentes conformément aux principes physiques qui régissent les phénomènes d'adsorption. Cependant, à la surface des assises mises en œuvre sur les monuments historiques, les variations d'humidité relative, et les cycles d'adsorption/désorption qui en résultent sont journaliers. Les implications de la dilatation hygrique dans les phénomènes de sollicitation mécanique ne doivent donc pas être négligées. Ce mécanisme de dilatation résulte uniquement de la capacité de fixation des molécules d'eau par les minéraux présents (Mertz & Roumégoux, 2007). En phase liquide, la déformabilité est conditionnée par la cinétique des circulations (capillarité, drainage) et la possibilité donnée à l'eau d'exercer au niveau des ménisques les plus petits, de fortes pressions capillaires capables de contrebalancer la cohésion des grains entre eux (Mertz & Roumégoux, 2008). Par sa circulation dans le réseau, l'eau liquide peut atteindre un grand nombre de surfaces plus ou moins réactives en un temps relativement court. Ainsi, la dilatation hygrique mesurée à 95 % d'humidité relative est, dans la plupart des cas, inférieure à la dilatation hydrique.

Lors de la phase de séchage, la cinétique de contraction diffère de celle de la dilatation et dépend de la continuité hydraulique de l'eau résiduelle dans le réseau poral. Les paramètres cinétiques du séchage interviennent donc dans la genèse des déformations. Cet état de fait amène Jimenez-Gonzalez & Scherer (2004) à considérer que des cinétiques d'évaporation lente sont propices à l'expression d'une contraction modérée.

2. Contraintes mécaniques résultantes

Le bilan des contraintes mécaniques générées au cours de l'augmentation puis de la diminution du degré de saturation en eau des pierres a été largement étudié ces dernières années (Duffus *et al.*, 2008 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008 ; Wangler & Scherer, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010) afin de comprendre le mécanisme mécanique conduisant à la desquamation en plaques.

2.1 Contrainte normale et coefficients élastiques des solides

Les sollicitations mécaniques subies par un solide sont quantifiées par la notion de contrainte, notée σ. Elle est définie par l'expression (**équation I-22**) d'une force, F (en N), appliquée sur une surface, S (en m²) :

$$\sigma = \frac{F}{S} \qquad (I\text{-}22)$$

Une contrainte est donc exprimée en $N.m^{-2}$, ce qui équivaut au Pascal (Pa). Cependant, les valeurs pratiques étant très élevées, les notations en $N.mm^{-2}$ ou en MPa (Méga-Pascal : 10^6 Pa) sont plus utilisées. Lorsqu'un matériau solide est soumis à une contrainte externe normale (compression ou traction), sa propension à se déformer est proportionnelle à cette contrainte et correspond au module d'élasticité dit de Young, *E* (en GPa). Sur une courbe de suivi de la déformation en fonction de la contrainte, ce module est défini par le coefficient directeur de la relation (Lemaitre *et al.*, 2007). D'après la loi de Hooke (**équation I-23**) on a :

$$\sigma = E \times \varepsilon \qquad (I\text{-}23)$$

En condition de cisaillement, le coefficient de proportionnalité entre contrainte et déformation tangentielles est différent de *E* à cause de la nature des liaisons interatomiques (Lemaitre *et al.*, 2007). Il est exprimé par la relation (**équation I-24**) suivante :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \qquad (I\text{-}24)$$

avec ν : le coefficient de Poisson qui représente la contraction (ou l'expansion) latérale d'un élément sollicité en traction (ou en compression) longitudinalement. Pour les pierres, ce module (adimensionnel) est défini entre 0,25 et 0,30 (Mestat, 1933).

2.2 Contraintes générées par les variations dimensionnelles

En considérant les propriétés élastiques des parties sèches et humidifiées suivant les conditions externes, Duffus *et al.* (2008) ont proposé une expression de la contrainte mécanique σ se développant parallèlement à la surface exposée au cours d'un apport d'eau (σ_w : *wet*) ou d'un séchage (σ_d : *dry*) (**équation I-25**) :

$$\sigma_{w/d} = \frac{E_{w/d} \times \varepsilon_s}{1-\nu} \qquad (I\text{-}25)$$

avec $E_{w/d}$: le module d'élasticité, dit de Young (en GPa), suivant l'état de la pierre, ε_s : le coefficient de dilatation linéaire hydrique ou hygrique suivant l'état de l'eau (10^{-4}) et ν : le coefficient de Poisson (adimensionnel). A partir de cette équation, Jimenez-Gonzalez *et al.* (2012) ont développé un modèle de répartition des déformations et des contraintes induites par un apport externe en eau à l'échelle d'une assise de pierre (**figure I-11**). Les contraintes sont d'autant plus importantes que la différence d'épaisseur entre les deux zones du matériau est grande.

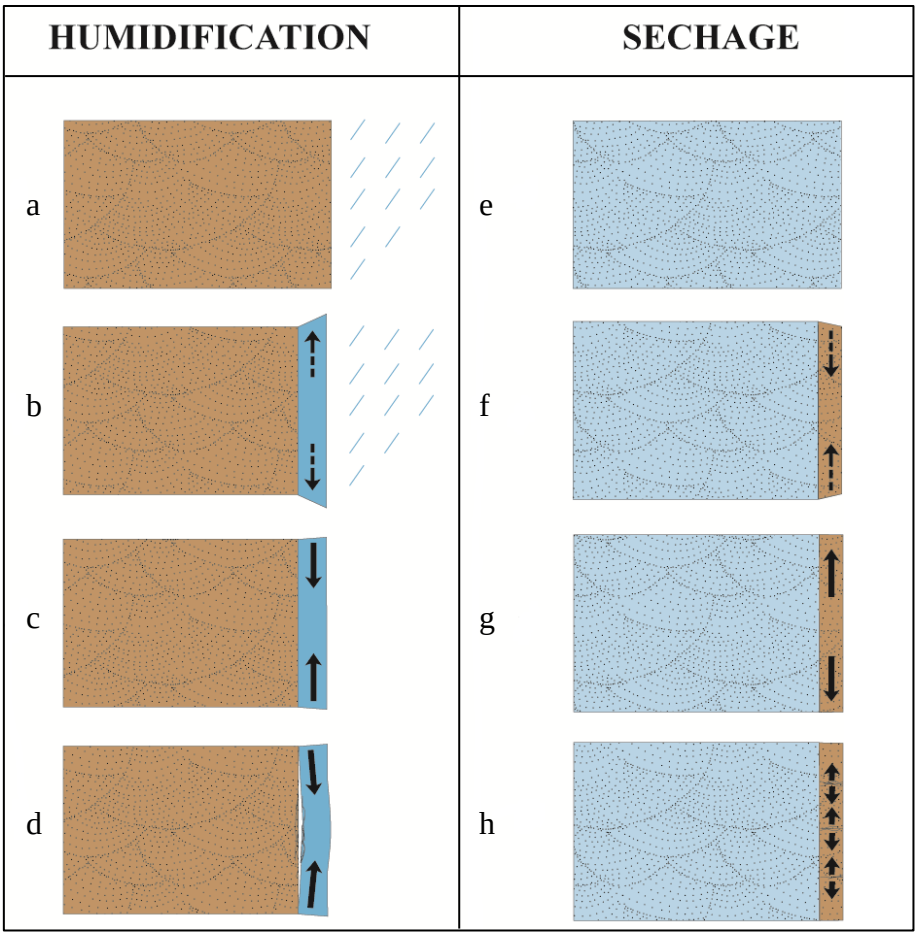


FIGURE I-11. Modèle de répartition des déformations (flèches pointillées) des pierres au cours des phases d'imbibition (*a* à *d*) puis de séchage (*e* à *h*) et des champs de contraintes (flèches pleines) mécaniques résultantes (d'après Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2012). Les assises de pierres sont colorées en marron à l'état sec et en bleu à l'état saturé en eau.

2.2.1 L'imbibition

En considérant l'augmentation du degré de saturation de la surface d'une pierre (**figure I-11a-d**) dont l'intérieur est complétement sec (**a**), une déformation différentielle va se produire dans la zone imbibée (**b**) par rapport à la partie sèche. Cette dilatation va, cependant, être contenue par le reste de la pierre. Ce confinement va entraîner le développement d'une contrainte mécanique, σ_w, négative correspondant à la mise en compression de la couche superficielle (**c**). De plus, la dilatation de la partie superficielle humidifiée du bloc pressé sur ses bords par les parties superficielles des blocs alentours, va provoquer une déformation courbe (**d**) à l'interface entre les zones sèche et humide et générer un champ de contrainte en cisaillement.

Jimenez-Gonzalez *et al.* (2008), Duffus *et al.* (2008) et Wangler & Sherer (2008) ont étudié cet effet et ont tenté de développer une méthodologie expérimentale visant à le reproduire. Il s'agit de la mesure, par le biais de capteurs de déplacement, de la déformation courbe d'une plaque de pierre maintenue sur ses bords par des presses lors d'un apport en eau par une seule face (méthode du « warping »). L'eau est amenée sur la partie supérieure de la

plaque qui adopte une forme convexe en s'étirant tandis que la partie sèche sous-jacente se retrouve en compression (**figure I-12**).

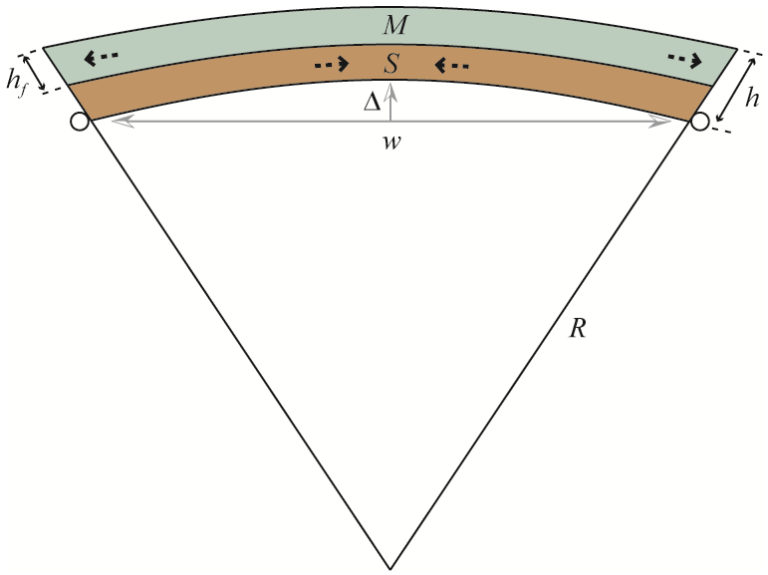


FIGURE I-12. Représentation de la déformation courbe d'une plaque de pierre (Portland Brownstone) sans contrainte externe et soumise à un apport d'eau. Comparaison entre la partie humidifiée *M* (en vert) et la partie sèche *S* (en marron) et mesure de la flèche Δ en fonction du temps avec *R* : le rayon de courbure, *w* : la distance entre les supports, *h* et h_f : les épaisseurs de la plaque et de la partie imbibée, respectivement (d'après Scherer & Jimenez-Gonzalez, 2005).

La déformation verticale de la plaque est entièrement caractérisée par sa flèche Δ. En se basant sur le modèle bicouche de Timoshenko (1925), l'expression de la flèche Δ (**équation I-26**) est fonction de la contraction horizontale *w* de la plaque, de la dilatation ε, du rapport des modules d'élasticité ($c = E_w/E_d$) entre la partie saturée *M* et la partie sèche *S* et du rapport *z* entre les épaisseurs de la zone humide (h_f) et de la plaque (h) :

$$\Delta = \left(\frac{3w^2\varepsilon}{4h}\right)\left(\frac{c(1-z)z}{z^4(1-c)^2-4z^3(1-c)+6z^2(1-c)-4z(1-c)+1}\right) \qquad (I\text{-}26)$$

La flèche maximale, Δ_0, en faisant abstraction des paramètres géométriques et dynamiques, est fonction de la dilatation et s'écrit (**équation I-27**) :

$$\Delta_0 = \frac{3w^2\varepsilon}{16h} \qquad (I\text{-}27)$$

Plus l'épaisseur de la plaque de pierre est faible, plus la flèche Δ est importante. Les auteurs (Scherer & Jimenez-Gonzalez, 2005) ont mis en évidence que la superposition des courbes acquises expérimentalement et leur modélisation à partir de l'**équation I-27** ne coïncident que sur les premiers temps de l'expérimentation. Après avoir atteint la déformation maximale, la contrainte s'uniformise avec la pénétration du front capillaire et la déformation courbe générée par la dilatation différentielle devient nulle. La relaxation calculée est cependant plus rapide que celle mesurée. De plus, les paramètres calculés (ε et E_w / E_d) à partir de la courbe modélisée diffèrent des valeurs expérimentales. La théorie élastique ne permet donc qu'une évaluation partielle de la dynamique de la déformation courbe car elle s'affranchit des caractéristiques microstructurales et minéralogiques qui régissent les propriétés hydrodynamiques et mécaniques. Jimenez-Gonzalez *et al*. (2008) en déduisent que

les contraintes mécaniques amenant à l'altération d'un bloc de pierre se produisent à l'échelle millimétrique.

2.2.2 Le séchage

Lors du séchage d'une pierre complètement saturée (**figure I-11e**), la partie superficielle en voie d'assèchement tend à se contracter (**f**) et génère une contrainte en traction (**g**) qui peut, d'après Jimenez-Gonzalez *et al.* (2012), excéder la résistance en traction de la pierre. En général, les résistances en traction (de l'ordre de quelques MPa) des pierres sont souvent bien inférieures à leurs résistances en compression (de l'ordre de la dizaine de MPa). De ce fait, et d'après le modèle de Jimenez-Gonzalez et al. (2012), la dégradation des pierres lors des cycles d'imbibition-séchage se produirait au cours du séchage (**h**).

Cependant, les propriétés élastiques étant fonction de la saturation en eau, la contrainte en traction dans la partie superficielle sèche est amortie par les propriétés mécaniques de la partie saturée dont la masse est bien plus importante. De plus, la contraction des pierres développée au cours du séchage est supposée équivalente à leur dilatation, ce qui n'est pas toujours le cas (Colas, 2011). Enfin, le modèle considère un matériau entièrement saturé avant que n'intervienne le séchage, ce qui est très rare sur les parements droits. Il pourrait, en revanche, expliquer les formes de dégradation souvent observées (**figure I-11h**) sur les éléments fins de sculpture qui peuvent être entièrement saturés avant le séchage (Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008 ; Wangler & Scherer, 2008 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2012).

2.3 La pression de gonflement

Madsen & Müller-Vonmoos (1989) puis Ruedrich *et al.* (2010) ont étudié les pressions développées par des éprouvettes de matériau (marnes, pierres) suite à l'augmentation du degré de saturation. En contraignant mécaniquement la déformation (allongement), une pression de gonflement s'exerce au contact entre le matériau et l'élément qui empêche sa déformation. Les résultats du suivi de ces pressions ont montré une bonne corrélation entre les variations dimensionnelles (dilatations hygrique et hydrique) et les pressions de gonflement mesurées. Dans le cas des pierres de construction étudiées par Ruedrich *et al.* (2010), les pressions de gonflement maximales sont mesurées au cours de l'imbibition (régime hydrique) et ce, perpendiculairement au litage. Cependant, les valeurs maximales vont de 0.028 à 0.100 MPa et aucun dégât n'est attendu car les résistances en traction mesurées sont environ dix fois plus importantes (de 2.3 à 7.6 MPa).

3. Modification des propriétés mécaniques

En plus des variations dimensionnelles, l'évolution du degré de saturation en eau des pierres entraîne une modification des propriétés de résistance mécanique du matériau. Un paramètre, appelé coefficient de ramollissement hydraulique *R* des pierres (Félix, 1995), décrit la diminution de ces propriétés mécaniques en calculant le rapport (**équation I-28**) entre les résistances en compression du matériau saturé en eau ($R_{c\,sat}$) et sec ($R_{c\,sec}$) :

$$R\ (\%) = \frac{R_{c\,sat}}{R_{c\,sec}} \times 100 \qquad (I\text{-}28)$$

La **figure I-13** montre la relation entre ce paramètre et la dilatation hydrique des pierres après 72 heures d'imbibition. Félix (1995) a utilisé cette relation pour définir, qualitativement, la durabilité des pierres par rapport au phénomène de desquamation en plaques.

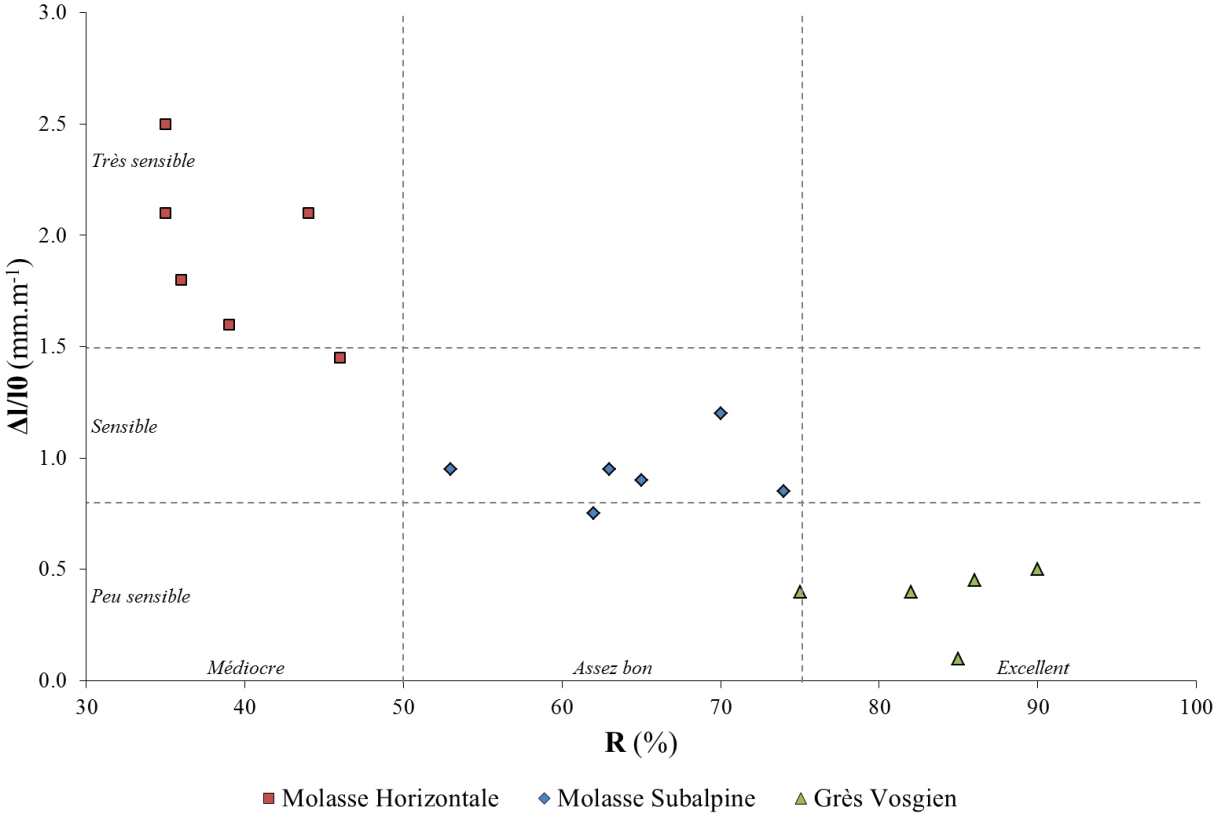


FIGURE I-13. Relation entre le coefficient de dilatation hydrique et le coefficient de ramollissement des pierres (d'après Félix, 1995).

A l'instar des résultats présentés dans ce graphique, d'autres auteurs ont également observés les matériaux présentant les plus fortes variations dimensionnelles (très sensibles) étaient aussi ceux qui montraient les coefficients de ramollissement hydrauliques *R* les plus faibles (Morales Demarco *et al.*, 2007).

IV. MINERALOGIE ET PROPRIETES DES PHYLLOSILICATES

L'allongement mesuré par les capteurs au cours des variations de la teneur en eau d'échantillons de pierre est le fruit de contraintes mécaniques internes au matériau. Cependant, les facteurs déclencheurs de ces contraintes restent controversés. Tout d'abord, les variations dimensionnelles mesurées au cours des cycles d'adsorption/désorption (dilatation hygrique) ou d'imbibition/séchage (dilatation hydrique) ne sont pas directement reliées à la porosité ou à la quantité d'eau absorbée (Félix, 1995 ; Mertz, 2006). D'autres facteurs intrinsèques aux matériaux touchés tels que la composition minéralogique, l'agencement et les contacts entre les composants (texture) ainsi que les structures de porosité (formes et répartition des pores, connectivité, tortuosité du réseau) interviennent dans la réponse dilatométrique (Félix & Furlan, 1982 ; Weiss *et al.*, 2004; Mertz & Roumégoux, 2007 ; Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas *et al.*, 2011). Le nombre limité d'études ne permet pas d'intégrer plus finement le degré d'implication réel de ces facteurs dans les phénomènes de dilatation et dans le développement des contraintes associées (Colas, 2011). De ce fait, et dans le cadre de cette étude, nous allons nous intéresser au rôle que peuvent avoir certains constituants minéraux secondaires appartenant à la famille des phyllosilicates. Il s'avère donc primordial de faire le point sur les différents concepts théoriques de leur structure minéralogique et de leurs propriétés spécifiques afin de comprendre leur influence potentielle sur le comportement hydromécanique des pierres.

1. Minéralogie des phyllosilicates

La mise en évidence de la présence de phyllosilicates s'avère insuffisante lorsque l'on s'intéresse à la dégradation des pierres de construction. En complément, l'identification et la quantification des phyllosilicates composant le cortège minéralogique sont nécessaires (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989 ; Benavente *et al.*, 2008), étant donné que certains types de phyllosilicates présentent un comportement radicalement différent des autres lorsque des molécules d'eau sont présentes à proximité de leurs surfaces. Afin de comprendre les raisons de ces différences, il convient tout d'abord de s'intéresser à leur structure minéralogique.

1.1 Notions fondamentales de cristallographie

1.1.1 Définition d'un cristal

Tout solide dont la structure atomique est ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace *x*, *y* et *z* est défini par le nom de cristal. La position et la nature des atomes constitutifs (motif cristallin) ainsi que les dimensions de la partie finie de l'espace

(maille élémentaire) dont la simple translation permet d'obtenir infiniment le motif cristallin suffisent à le caractériser.

1.1.2 Réseau direct, réseau réciproque

L'espace physique ou espace réel est appelé espace direct. Le réseau direct, traduisant la périodicité du cristal, est défini par l'ensemble des points validant l'**équation I-29** :

$$n = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \qquad (I\text{-}29)$$

avec *u, v et w* : des nombres entiers et $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$: les trois vecteurs de base définissant la maille élémentaire parallélépipédique. Les angles entre ces vecteurs sont : $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{c}, \vec{a})$ et $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. Dans la suite de ce travail, les modules des vecteurs de base ou paramètres seront notés *a*, *b* et *c*. Ainsi, six paramètres (*a, b, c, α, β, γ*) suffisent à décrire la géométrie élémentaire de tous les systèmes cristallins (**tableau I-2**).

SYSTÈME CRISTALLIN	PARAMETRES DU RESEAU	
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°, \beta > 90°$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tétragonal (Quadratique)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Trigonal (Rhomboédrique)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

TABLEAU I-2. Dénomination des sept systèmes cristallins et paramètres de réseau correspondants.

Le réseau dit réciproque, quant à lui, est la transformée de Fourier du réseau direct. Il constitue l'espace de la diffraction. Les vecteurs unitaires le définissant sont notés *a**, *b** et *c**, et forment les angles $\alpha^* = (b^*, c^*)$, $\beta^* = (c^*, a^*)$ et $\gamma^* = (a^*, b^*)$. Les vecteurs de base des réseaux direct et réciproque sont liés par plusieurs relations. L'axe *a** est perpendiculaire au plan (*b*, *c*), de même $b^* \perp (c, a)$ et $c^* \perp (a, b)$, quelle que soit la symétrie du cristal.

1.1.3 Indices de Miller et plans réticulaires

Les plans réticulaires, passant par trois nœuds non colinéaires du réseau direct sont définis par l'équation suivante (**équation I-30**) :

$$t = hx + ky + \ell z \qquad (I\text{-}30)$$

avec *h*, *k* et ℓ : trois nombres entiers premiers entre eux appelés indices de Miller. Ils coupent les trois axes *a*, *b* et *c* respectivement en $x = t/h$, $y = t/k$ et $z = t/\ell$ (**figure I-14**).

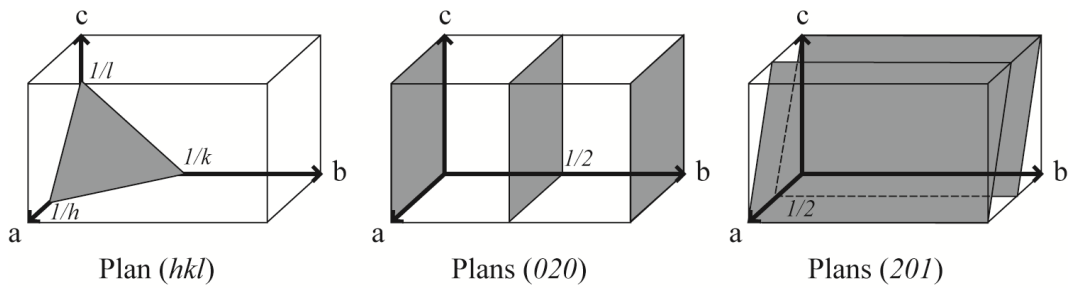


FIGURE I-14. Définition des familles de plans (*hkℓ*), correspondant aux raies de diffraction de mêmes indices *hkℓ* (d'après Ferrage, 2004).

Les principaux phyllosilicates, dont la structure cristalline sera décrite ci-après, ont une symétrie monoclinique avec un angle $\beta \neq 90°$ (**figure I-15**). Dans ce cas, l'épaisseur de chaque feuillet ajoutée à celle de l'espace interfoliaire, correspondant à la distance dite basale et notée d_{001} selon le vecteur c^* du réseau réciproque, est différente de la valeur du paramètre c et se calcule par la relation (**équation I-31**) :

$$d_{001} = c \times \sin\beta \qquad (I\text{-}31)$$

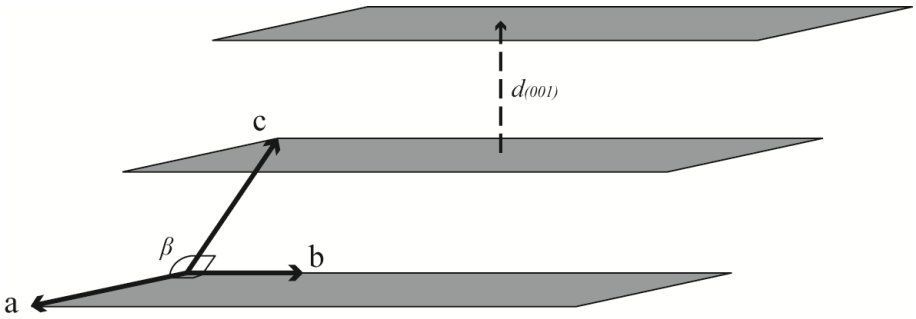


FIGURE I-15. Famille de plan (001) et définition de la distance basale d_{001}.

1.2 Structure cristalline des phyllosilicates

Le groupe des phyllosilicates (du grec « phullon », feuille et du latin « silis », silex, Meunier, 2002), ou « silicates en feuillets », est défini par une cellule de base composée au minimum d'un feuillet et d'un espace interfoliaire. Les feuillets sont constitués de plusieurs couches de polyèdres élémentaires. Ceux-ci sont eux-mêmes composés d'un cation central lié par des liaisons intermédiaires iono-covalentes à des anions (O^{2-} et/ou OH^-) qui l'entourent (Bouchet *et al.*, 2000). Ces anions représentent les sommets de polyèdres élémentaires. Compte tenu des différences de diamètre ionique des cations présents dans les phyllosilicates, deux types de coordinance sont possibles (Pauling, 1929) : 4 ou 6. Ces deux types correspondent à deux polyèdres de coordination élémentaire : le tétraèdre et l'octaèdre, respectivement. La structure cristalline du feuillet de l'ensemble des phyllosilicates est définie par deux couches bidimensionnelles déterminées par la géométrie des polyèdres élémentaires de coordinance 4 et 6 qui les composent. On distingue donc (Meunier, 2002) :

- la couche tétraédrique (de formule $[Si_4O_{10}]^{4-}$) formée d'un assemblage plan de tétraèdres composés d'un cation central (Si^{4+} auquel peut se substituer localement Al^{3+}

et/ou Fe^{3+}) entourés de quatre anions O^{2-}. Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygènes dits basaux, le quatrième étant l'oxygène apical) formant un plan d'oxygène de symétrie hexagonale (**figure I-16**) ;

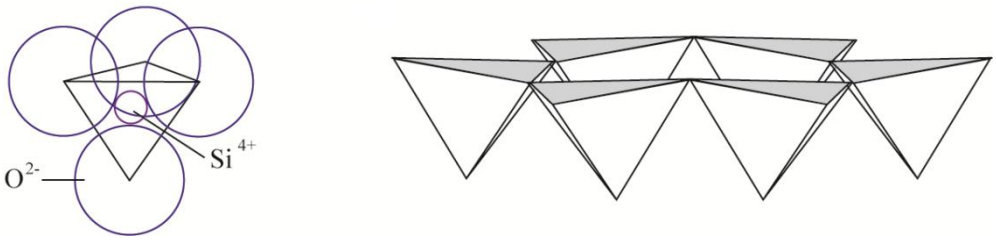


FIGURE I-16. Représentation schématique de la couche tétraédrique avec le tétraèdre SiO_4^{4-} (à gauche) et la structure hexagonale (à droite) du plan d'oxygène basaux de la couche (modifié d'après Hubert, 2008).

- la couche octaédrique (de formule $R^{3+}{}_2(O, OH)_6$ ou $R^{2+}{}_3(O, OH)_6$) constituée d'un assemblage d'octaèdres composés d'un cation central trivalent (R^{3+} : Al^{3+} et/ou Fe^{3+}) ou divalent (R^{2+} : Mg^{2+} et/ou Fe^{2+}) entourés de six groupes hydroxyles OH^-. Si le cation central est trivalent, la structure est dite di-octaédrique si bien que deux octaèdres sur trois contiennent un cation (**figure I-17**). A l'inverse, s'il est divalent, la structure est dite tri-octaédrique et tous les octaèdres sont occupés par un cation (**figure I-17**).

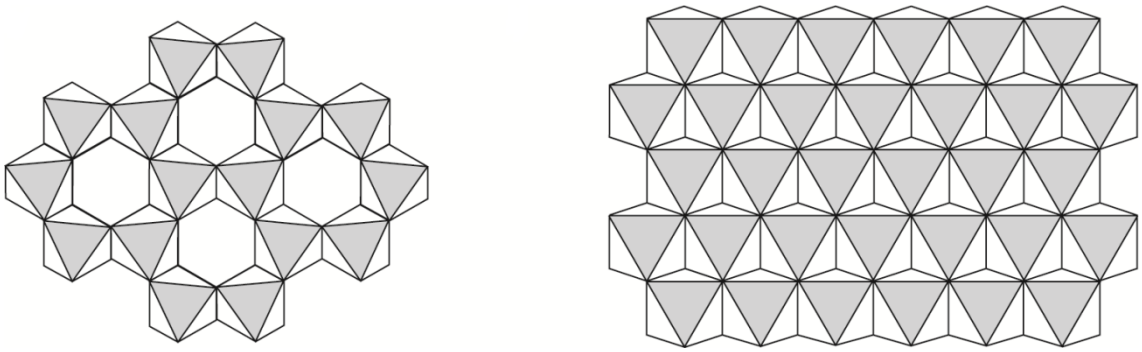


FIGURE I-17. Représentation schématique des couches octaédriques di-octaédrique (à gauche) composée de cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}) et tri-octaédrique (à droite) composée de cation divalents (Mg^{2+}, Fe^{2+}) (d'après Hubert, 2008).

A partir de l'agencement tridimensionnel (directions a, b et c) de ces deux types de couches (Moore & Reynolds, 1989), trois types de phyllosilicates sont définis (**figure I-18**) :

- les phyllosilicates TO, dits 1/1 dans lesquels une couche tétraédrique (T) est liée à une couche octaédrique (O) (**figure I-18a**) ;
- les phyllosilicates TOT, dits 2/1 dans lesquels deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique (**figure I-18b et c**) ;
- les phyllosilicates TOT-O, dits 2/1/1 (**figure I-18d**) dans lesquels l'espace interfoliaire d'un feuillet 2/1 est constitué d'une couche octaédrique brucitique ($Mg(OH)_2$) ou gibbsitique ($Al(OH)_3$).

Dans ces phyllosilicates, les oxygènes apicaux des tétraèdres sont partagés avec les octaèdres dont ils remplacent les sommets OH.

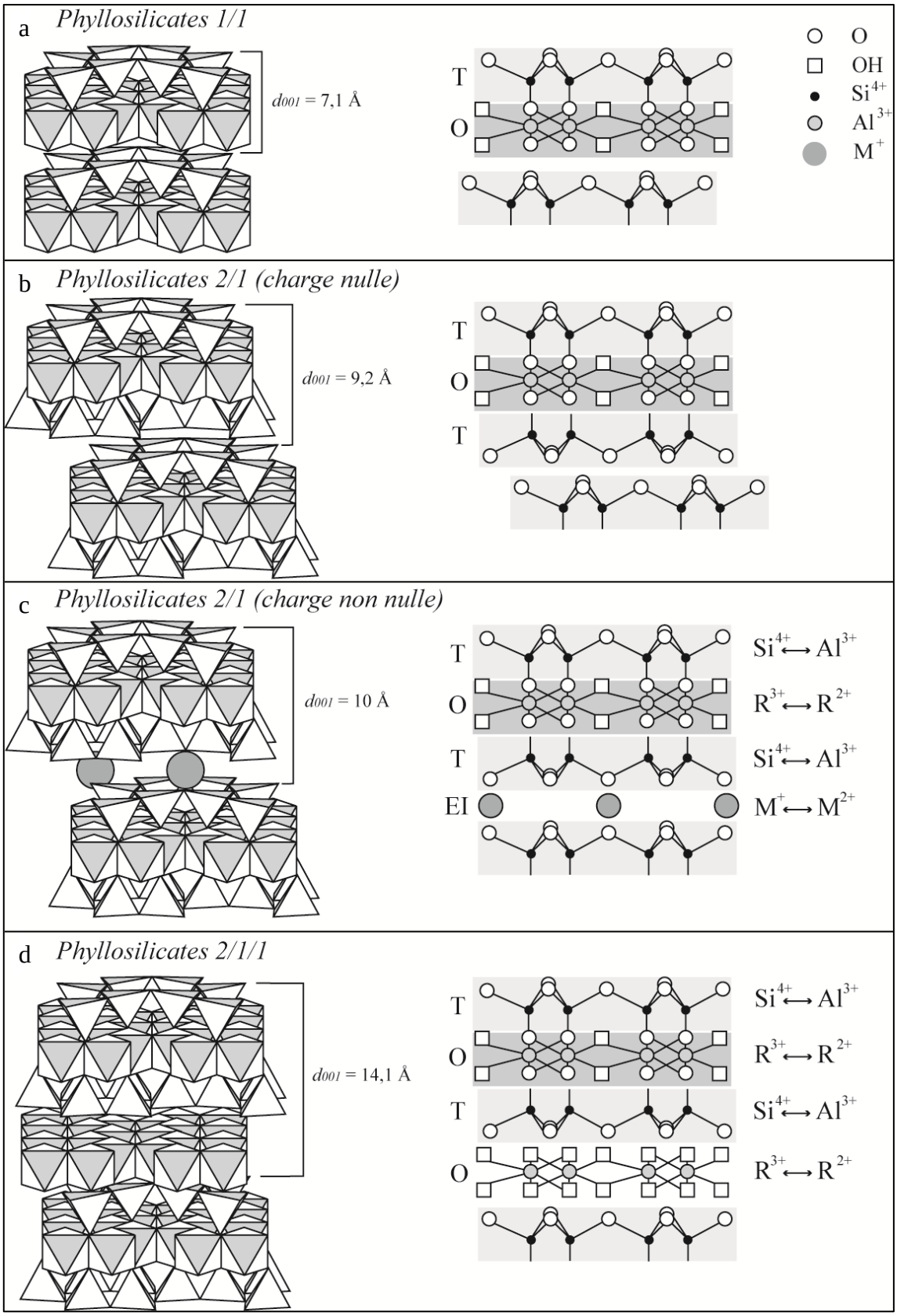


FIGURE I-18. Représentation schématique des quatre types de structure des phyllosilicates (d'après Hubert, 2008). Avec, d_{001} : la distance basale, T : la couche tétraédrique, O : la couche octaédrique et EI : l'espace interfoliaire.

L'unité structurale des phyllosilicates est ainsi constituée du feuillet et du remplissage interfoliaire. Les formules structurales unitaires des différents types de phyllosilicates sont donc calculées à partir de cette unité structurale (**tableau I-3**).

1.3 Substitution isomorphique et charge permanente

Lorsque la charge électrique des anions de la charpente du feuillet est entièrement compensée par celle des cations en position tétraédrique et octaédrique, la charge du feuillet est nulle (**figure I-18a** et **b**). Cependant, deux ions de diamètres ioniques voisins peuvent être substitués l'un à l'autre, dans le respect de la 1ère loi de Pauling (1929), sans qu'il n'y ait de modification fondamentale de la structure : on parle de substitution isomorphique. Les cations des polyèdres élémentaires peuvent ainsi être substitués par des cations de valence inférieure (Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+} dans le tétraèdre par exemple). Ces substitutions entraînent une perte de la neutralité électrique des feuillets 2/1 matérialisée par un excès de charges négatives à leur surface, c'est la charge « permanente » du feuillet. Sa valeur est comprise entre 0 et -2 pour les phyllosilicates et est exprimée par demi-maille (Si_4O_{10}). Dans ce cas, la neutralité électronique est rétablie par des cations dans l'espace interfoliaire : on parle ici de couche interfoliaire de charge positive. Cette couche se situe entre les oxygènes basaux de deux couches tétraédriques appartenant à deux feuillets 2/1 consécutifs (**figure I-18c** et **d**). La compensation du déficit de charge par l'occupation de la couche interfoliaire peut se faire de deux manières différentes :

- par des cations de fort diamètre (K^+, Na^+, Ca^{2+}…) non liés entre eux mais liés aux oxygènes basaux des couches tétraédriques par des liaisons faibles (Van der Waals-ionique, **figure I-18c**) ;
- par une couche octaédrique (brucitique ou gibbsitique) sans sommet commun avec les couches tétraédriques des feuillets 2/1 consécutifs : c'est le cas des feuillets 2/1/1 (**figure I-18d**).

En théorie, dans le cas des phyllosilicates 1/1, la substitution est possible mais elle n'entraîne pas de charge du feuillet. La charge issue des substitutions dans une des couches est compensée par une substitution dans l'autre couche.

1.4 Classification des phyllosilicates

Des différentes possibilités d'empilement des couches au sein des feuillets, de substitutions isomorphiques, de liaisons interfoliaires et enfin d'arrangements spatiaux des cellules de base résulte la grande diversité de structures et de propriétés des phyllosilicates. Ainsi, les phyllosilicates se classent suivant deux critères essentiels : le type de feuillet constituant le cristal, et l'occupation cationique du feuillet octaédrique (di-octaédrique ou tri-octaédrique). Le groupe des phyllosilicates 2/1 se subdivise selon la valeur de la charge

interfoliaire (charge « permanente ») issue des diverses substitutions cationiques au sein des feuillets. Une subdivision plus fine en fonction de la répartition de ces substitutions entre sites octaédriques et tétraédriques est aussi effectuée pour le sous-groupe des smectites (montmorillonite, beidellite, stévensite et saponite) (**tableau I-3**).

CHARGE PAR FORMULE UNITAIRE	NATURE DE L'INTERFOLIAIRE	SOUS-GROUPE	MINERAUX TYPES DI-OCTAEDRIQUE	TRI-OCTAEDRIQUE
Phyllosilicates 1/1				
			Kaolinite	**Serpentine**
0	Vide		$Si_2O_5Al_2(OH)_4$	$Si_2O_5Mg_3(OH)_4$
Phyllosilicates 2/1				
			Pyrophyllite	**Talc**
0	Vide		$Si_4O_{10}Al_2(OH)_2$	$Si_4O_{10}Mg_3(OH)_2$
			Montmorillonite - Beidellite	Stévensite - **Saponite**
0,2 à 0,6	Cation hydraté	Smectites	$Si_4O_{10}((Al,Fe^{3+})_{2-y}Mg_y)(OH)_2\ M^+_y$	$[Si_{4-x}Al_x]O_{10}Mg_3(OH)_2\ M^+_x$
			Vermiculite di-octaédrique	**Vermiculite tri-octaédrique**
0,6 à 0,9	Cation hydraté	Vermiculites	$[Si_{3,2}Al_{0,8}]O_{10}Al_2(OH)_2\ Mg_{0,4}$	$[Si_{3,3}Al_{0,7}]O_{10}Mg_3(OH)_2\ Mg_{0,35}$
			Illite - **Glauconite**	
0,8 - 0,9	K	Micas déficitaires	$[Si_{3,75}Al_{0,25}]O_{10}((Al,Fe^{3+})_{1,5}(Fe^{2+},Mg)_{0,5})(OH)_2\ K_{0,75}$	
			Muscovite - Céladonite	**Phlogopite**
1	K	Micas	$[Si_3Al]O_{10}Al_2(OH)_2\ K$	$[Si_3Al]O_{10}Mg_3(OH)_2\ K$
			Margarite	**Clintonite**
2	Ca	Micas durs	$[Si_2Al_2]O_{10}Al_2(OH)_2\ Ca$	$[Si_2Al_2]O_{10}Mg_3(OH)_2\ Ca$

CHARGE PAR FORMULE UNITAIRE	SOUS-GROUPE	MINERAUX TYPES DI-DI	TRI-TRI	DI-TRI
Phyllosilicates 2/1/1				
		Donbassite	**Clinochlore**	**Sudoite**
1	Chlorite	$[Si_3Al]O_{10}(Al,Fe^{3+})_2(OH)_2\ Al_2(OH)_6$	$[Si_3Al]O_{10}(AlMg_2)(OH)_2\ Mg_3(OH)_6$	$[Si_3Al]O_{10}((Al,Fe^{3+})(OH)_2\ AlMg_2(OH)_6$

TABLEAU I-3. Composition chimique de la demi-maille des principaux phyllosilicates (d'après Velde & Meunier, 2008). Les formules structurales correspondent aux noms de phyllosilicates indiqués en caractères gras.

Afin de différencier les phyllosilicates à partir des données chimiques, la construction de diagrammes ternaires a été proposée par Meunier & Velde (1989). La projection des principaux phyllosilicates dans les diagrammes M^+–4Si–$3R^{2+}$ et M^+–4Si–R^{2+} (avec M^+ = K + (2 x Ca) + Na ; 4Si = Si/4 ; $3R^{2+}$= Mg/3 et R^{2+} = Mg) est présentée dans la **figure I-19**. Ce type de diagramme permet de représenter à la fois les phyllosilicates di-octaédriques et tri-octaédriques (Bouchet *et al.*, 2000). Le premier (**figure I-19a**) sera utilisé pour élargir le champ des minéraux tri-octaédriques alors que le second (**figure I-19b**) permet d'élargir le champ des minéraux di-octaédriques.

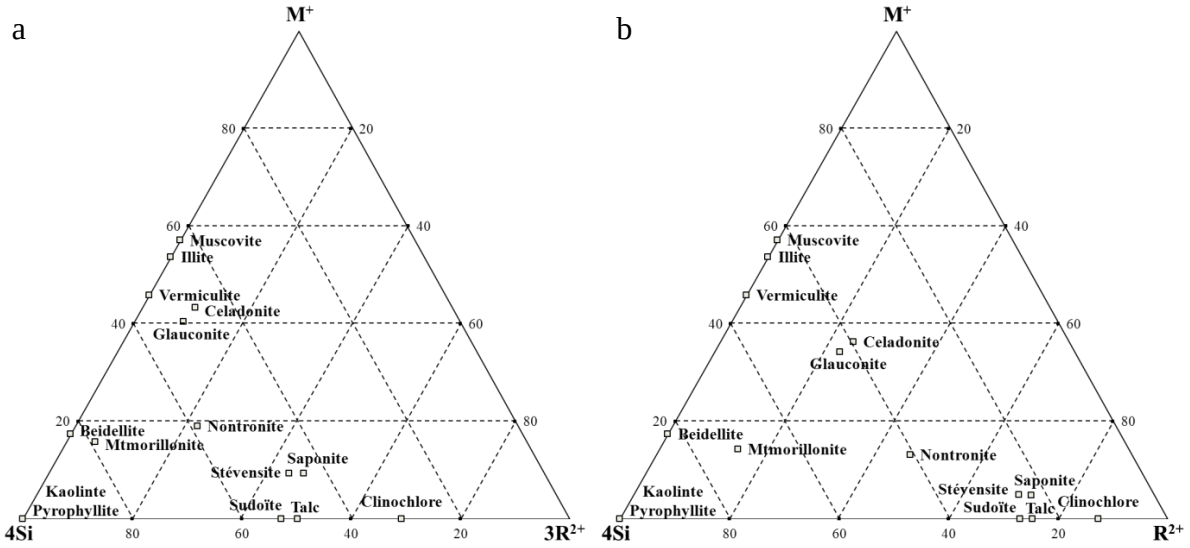


FIGURE I-19. Projections de la composition chimique des principaux phyllosilicates dans les diagrammes ternaires M^+–4Si–$3R^{2+}$ (a) et M^+–4Si–R^{2+} (b) (d'après Meunier & Velde, 1989).

1.5 Empilement des feuillets et interstratification

Les phyllosilicates forment des cristaux composés de feuillets empilés de façon cohérente selon l'axe Z (**figure I-20**). Dans un empilement, trois modes d'arrangement des feuillets sont distingués :

- l'empilement turbostratique, où il n'existe pas de régularité dans la superposition de deux feuillets successifs : c'est le cas, notamment, des montmorillonites ;
- l'empilement semi-ordonné (ordre partiel), dans lequel des translations ou des rotations de type « semi-défini » $\pm$ n b/3 et $\pm$ 2π/6 définissent la succession des feuillets (Grauby, 1993) ;
- et l'empilement ordonné, où les feuillets successifs sont translatés les uns par rapport aux autres de telle façon que les cavités hexagonales soient rigoureusement superposables dans une projection sur le plan (a, b) (Grauby, 1993).

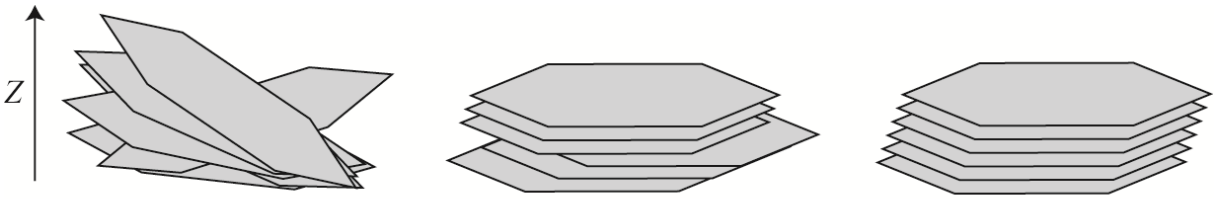


FIGURE I-20. Représentation schématique des modes d'empilement des phyllosilicates. Les feuillets 2/1, pris en exemple, sont représentés par les cavités hexagonales des couches tétraédriques (d'après Grauby, 1993).

Par ailleurs, les différents types de feuillets présentent des dimensions différentes selon l'axe c* (distance basale ou d_{001}) mais voisine dans le plan ab (plan d'allongement des feuillets). En conséquence, l'empilement de feuillets de nature différente est possible et les cristaux résultant de cette opération sont dits interstratifiés (Cuadros *et al.*, 2010). Le cristal est alors défini par le nombre de types de feuillets différents (deux ou plus), la proportion de chacun des feuillets dans le cristal et la séquence (ou probabilité) d'empilement de ceux-ci.

2. Propriétés des phyllosilicates

Les feuillets des phyllosilicates sont définis par leur composition élémentaire et donc par la charge permanente provoquée par les substitutions isomorphiques des cations constitutifs. De plus, en fonction de la composition du milieu environnant les feuillets et plus particulièrement du potentiel hydrogène (pH), un deuxième type de charge électrique se manifeste sur les surfaces externes, il s'agit de la charge variable. De ces deux types de charge découlent les propriétés de gonflement des phyllosilicates.

2.1 Le gonflement osmotique

Les extrémités des cristallites de tous les phyllosilicates possèdent des charges localisées en bordure de feuillets correspondant à des ruptures de liaisons. Ces charges constituent la charge variable qui dépend de la composition de la solution environnante et plus particulièrement de son pH. Elle est négative en milieu basique et positive en milieu acide (fixation de protons H^+ sur les anions O^{2-} présents sur ses bords). Il existe, de plus, un pH pour lequel cette charge est nulle : le potentiel de zéro charge (PZC). Lorsque cette charge est négative, elle est compensée par l'attraction de nombreux cations en bordure de feuillets (**figure I-21a**). La théorie de la double couche diffuse permet de visualiser l'évolution des interactions entre les phyllosilicates suivant leur espacement (**figure I-21b**).

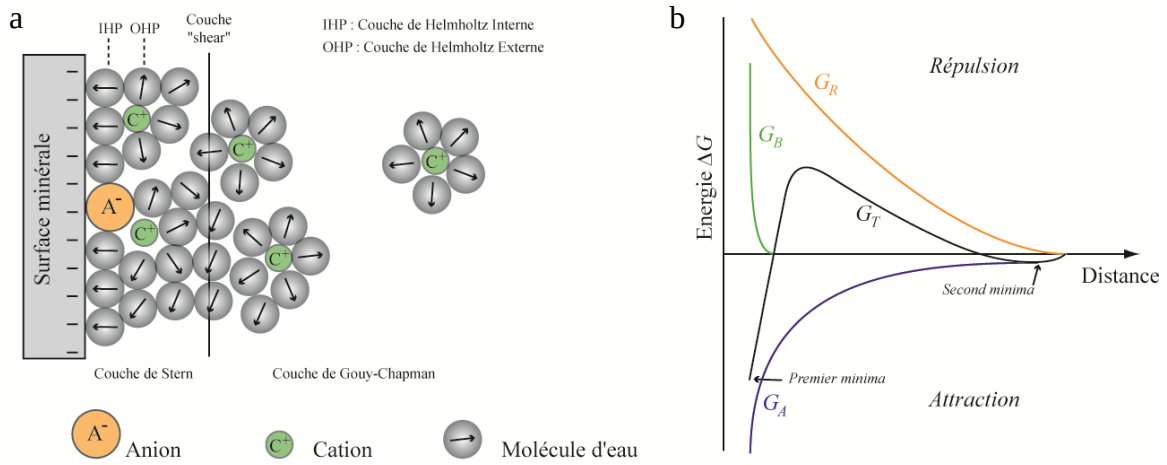


FIGURE I-21. Répartition des ions en bordure des phyllosilicates (a) et modalités d'interactions entre deux phyllosilicates séparés par une solution porale suivant leur espacement (b) d'après la théorie de la double couche diffuse. G_R : répulsion électrostatique, G_A : attraction de Van der Waals, G_B : répulsion de Born. La courbe noire symbolise la somme des interactions ($G_T = G_R + G_A$) (d'après Ruedrich *et al.*, 2010).

La différence de concentration ionique entre les bords des phyllosilicates et la solution porale est donc la cause d'un phénomène d'osmose, autrement appelé gonflement osmotique (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989), visant à rétablir l'équilibre entre les concentrations. En effet, l'eau est attirée entre les phyllosilicates, ce qui provoque leur écartement, et va continuer à remplir l'espace inter particulaire jusqu'à ce que les concentrations s'équilibrent. Ce phénomène entraîne donc un gonflement à longue portée.

2.2 Le gonflement intracristallin

La charge permanente peut être définie comme la charge nette résultant des substitutions isomorphiques au sein du feuillet (charge tétraédrique + charge octaédrique). Elle n'est donc pas présente dans les minéraux 1/1 et certains minéraux 2/1 exempt de remplissage interfoliaire (**tableau I-3**). Pour les phyllosilicates 2/1 à forte charge permanente (supérieure à 0,8 par Si_4O_{10}), l'interaction électrostatique entre les cations interfoliaires et les feuillets adjacents est forte. L'espace interfoliaire de ces minéraux s'en trouve réduit et sa taille est invariante (distance basale d_{001} fixe). Dans ce cas, les cations interfoliaires restent en place et ils sont dits non échangeables.

Par ailleurs, dans le cas des feuillets 2/1 ayant une charge permanente comprise entre 0,2 et 0,8 (par Si_4O_{10}) (*i.e.* les smectites et les vermiculites), l'attraction est moins importante. Les cations interfoliaires sont donc échangeables avec la solution du milieu. De plus, les cations interfoliaires peuvent être plus ou moins hydratés ce qui entraîne une variation de l'épaisseur de l'espace interfoliaire, c'est le gonflement intracristallin (**figure I-22a**). Cette variation est fonction de l'humidité relative (*HR*) du milieu, de l'affinité pour les molécules d'eau du cation interfoliaire à une humidité relative donnée, de l'importance de la charge permanente et de sa localisation dans le feuillet (tétraédrique et/ou octaédrique). L'ensemble de ces paramètres conduit à une hétérogénéité structurale d'hydratation à l'échelle du cristal

suivant la nature des cations compensateurs de charge. Par exemple, le calcium et le magnésium (divalents : Ca^{2+} et Mg^{2+}) engendreront une prédominance des feuillets bi-hydratés alors que le potassium ou le sodium (monovalents) présenteront des états généralement mono-hydratés. Ainsi, au sein du même cristal, des feuillets avec des états d'hydratation différents peuvent coexister : feuillets déshydratés, feuillets mono-hydratés, feuillets bi-hydratés, voire tri-hydratés (Ferrage, 2004). Ces variations d'hydratation entraînent des variations de la distance basale du feuillet (**figure I-22b**) qui se fait par sauts successifs d'environ 2,5 Å (10^{-10} m), correspondant à l'entrée d'une couche de molécule d'eau (Bouchet *et al.*, 2000). Ainsi, la distance basale d'un feuillet smectitique peut augmenter de plus de 70%.

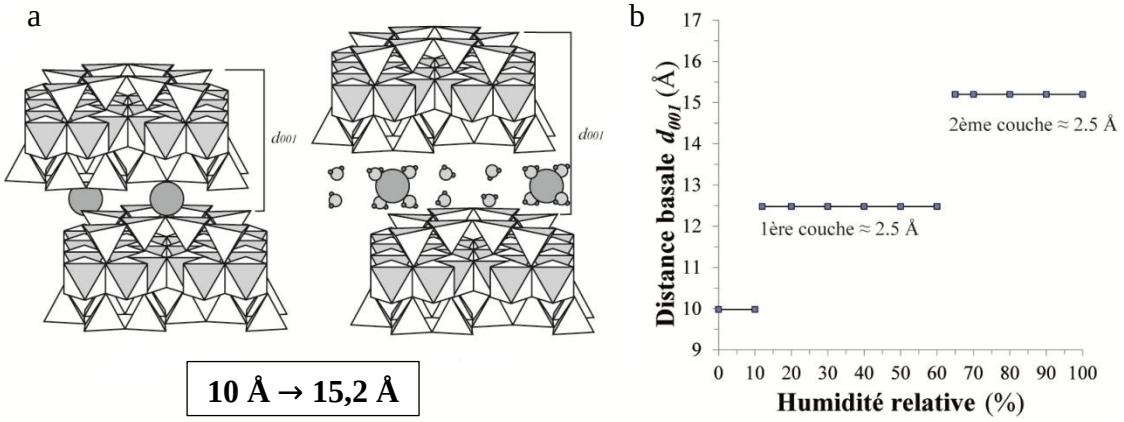


FIGURE I-22. Représentation schématique du gonflement intracristallin des phyllosilicates 2/1 (a) et évolution de la distance basale (d_{001}) en fonction de l'humidité relative (b).

2.3 Modalités d'attraction des cations

La molécule d'eau (H_2O), du fait de sa dissymétrie, agit comme un dipôle électrique. Le centre de gravité des charges négatives est différent de celui des charges positives. Les cations en solution sont entourés de molécules d'eau captives avec lesquelles ils ont des liaisons ion-dipôle : on parle de sphères d'hydratation. Ces cations peuvent être adsorbés à la surface des feuillets de trois manières différentes :

- lors des substitutions isomorphiques, la charge est délocalisée au niveau d'atomes superficiels, créant des sites d'attraction des cations à la surface, sous forme de cavités. Un grand nombre de cations, entourés de leur sphère d'hydratation, sont attirés par la surface chargée négativement, en raison des seules forces électrostatiques, et restent à proximité de celle-ci ;
- lorsqu'un cation s'approche de la surface, il peut aussi être littéralement capté par ces sites surfaciques. Dans certains cas, ce cation reste entouré de molécules d'eau et vient s'accoler à la surface par des liaisons hydrogènes et essentiellement électrostatiques. L'ensemble forme un complexe de sphère externe, ou complexe hors sphère (CHS) ;

- les forces d'attraction mises en jeu diminuant rapidement avec la distance, un assemblage est d'autant plus stable que la distance entre charges positive et négative est faible. Ainsi, lorsque le cation compensateur a des dimensions proches de celles des cavités de surface, l'excès de charge négative de la surface provoque la déshydratation de celui-ci qui vient ensuite s'enchaîner à l'interface entre les feuillets, formant un complexe de sphère interne (CSI).

Ces modalités d'attractions sont régies par l'intensité de la charge permanente mais aussi par sa localisation dans le tétraèdre (proche de l'espace interfoliaire) ou l'octaèdre (plus éloigné). Pour des phyllosilicates de charge similaire, l'affinité des cations suit l'ordre des énergies croissantes de leur hydratation (Hubert, 2008) :

- Césium (Cs^{+}) > Ammonium (NH^{4+}) > Potassium (K^{+}) > Sodium (Na^{+}) > Lithium (Li^{+}) > Baryum (Ba^{2+}) > Strontium (Sr^{2+}) > Calcium (Ca^{2+}) > Magnesium (Mg^{2+}).

2.4 Capacité d'échange ionique et surface spécifique

Les deux types de charges des phyllosilicates influençant leurs propriétés interviennent dans la capacité d'échange cationique (C.E.C.). Cette propriété chimique correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer de manière réversible des cations et elle est exprimée en meq.100g^{-1}. La valeur de la C.E.C. des principaux phyllosilicates varie de quelques meq.100g^{-1} pour la kaolinite (charge uniquement variable) à plus d'une centaine de meq.100g^{-1} pour les smectites et les vermiculites (**tableau I-4**).

PHYLLOSILICATES	C.E.C.	SURFACE SPECIFIQUE		
		Externe	Interne	Totale
	meq.100g^{-1}	m^2.g^{-1}	m^2.g^{-1}	m^2.g^{-1}
Kaolinite	5 - 15	10 - 30	0	10 - 30
Illite	25 - 45	80 - 120	20 - 55	100 - 175
Smectites	80 - 150	80	600 - 700	700 - 800
Vermiculites	100 - 150	40 - 70	700	740 - 770
Chlorites	5 - 15	100 - 175	-	100 - 175

TABLEAU I-4. Ordre de grandeur des capacités d'échange cationique des principaux phyllosilicates et surfaces spécifiques externes, internes et totales correspondantes (d'après Hubert, 2008).

2.5 Pressions générées par le gonflement des phyllosilicates

La limitation physique des surfaces solides (grains), contraignant l'expansion volumique des phyllosilicates, génère le développement d'une pression de gonflement (Ruedrich *et al.*, 2010). Comme nous l'avons vu, cette pression peut être provoquée soit par effet d'osmose (gonflement intercristallin), soit par l'hydratation des phyllosilicates à faible charge permanente (gonflement intracristallin). Dans le cas du processus de gonflement

intracristallin, l'entrée des différentes couches d'eau entre les feuillets provoque des pressions d'ampleur décroissante. Pour des échantillons de montmorillonite pure (bentonite du Wyoming), une valeur de 400 MPa a été mesurée pour l'entrée de la première couche d'eau. Cette valeur diminue à 110 MPa pour la deuxième couche et jusqu'à 27 MPa pour la troisième couche (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989). En comparaison, les pressions générées par le gonflement intracristallin sont significativement plus importantes que celles provoquées par le gonflement osmotique qui sont de l'ordre de 2 MPa. La propagation de cette contrainte au niveau macroscopique est conditionnée par les propriétés mécaniques et viscoélastiques de la structure de la pierre. Ces dernières résultent de la nature des grains constitutifs (composition minéralogique), des joints existant entre eux et enfin de la phase matricielle assurant la cohésion de l'ensemble.

2.6 Influence de l'organisation et de la localisation des phyllosilicates

Les propriétés de gonflement des phyllosilicates ont été largement reconnues pour influencer les propriétés dilatométriques des roches (Snethlage & Wendler, 1997 ; Delgado-Rodrigues, 2001 ; Weiss *et al.*, 2004 ; Franzini *et al.*, 2007 ; Benavente *et al.*, 2008 ; Wangler & Scherer, 2008 ; Scherer, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010 et Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2012). Scherer (2008) traduit sous une forme mathématique l'impact du gonflement des phyllosilicates sur la dilatation globale en fonction de leur localisation dans un assemblage de sphère isogranulaire (**figure I-23**).

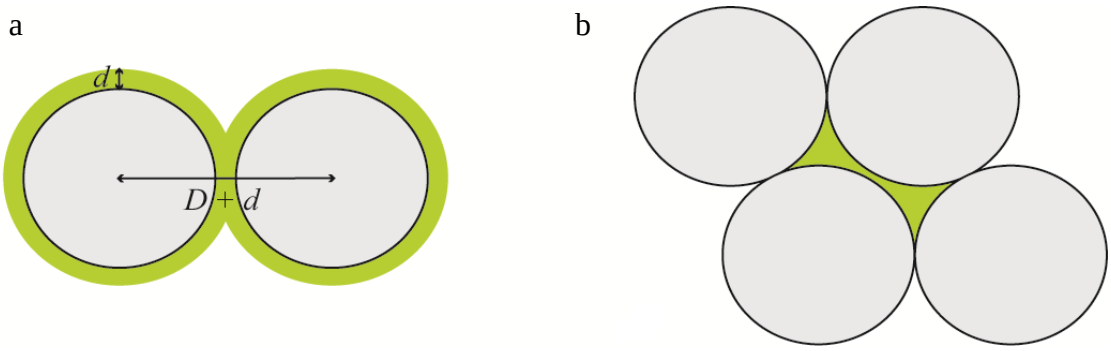


FIGURE I-23. Schéma de principe de la localisation des phyllosilicates (en vert) dans un assemblage de sphère isogranulaire (en gris) avec *a)* enrobage uniforme et continu autour des grains, *b)* inclusions de comblement des espaces intergranulaires (d'après Scherer, 2008).

Lorsque les phyllosilicates sont répartis sous la forme de couche autour des grains (**figure I-23a**), le gonflement de la roche ε_r est fonction du gonflement des phyllosilicates ε_a et du rapport de taille entre l'épaisseur de la couche (d) et le diamètre (D) des grains (**équation I-32**) :

$$\varepsilon_r = \frac{d\varepsilon_a}{D+d} \qquad (I\text{-}32)$$

En considérant le modèle d'inclusion isolée dans lequel un minéral ou un ensemble de minéraux peuvent en contenir un autre de volume négligeable (**figure I-23b**), l'impact des

amas de phyllosilicates concentrés dans les pores sur le gonflement s'exprime de la manière suivante (**équation I-33**) :

$$\varepsilon_r = \frac{2v_a\varepsilon_a}{1+K_r/K_a} \qquad (I\text{-}33)$$

avec v_a : la fraction volumique du remplissage et K_r / K_a : le rapport des modules de compression de la roche et des phyllosilicates (dans la pratique : $K_r > K_a$). Cette formulation purement géométrique ne prend en compte ni le caractère hétérogène de la répartition des phyllosilicates (anisotropie minéralogique) ni les interactions entre ceux-ci et les grains. Elle permet néanmoins de percevoir le lien entre les propriétés de gonflement des phyllosilicates et les déformations macroscopiques de la pierre. Ainsi, pour certaines pierres telles que les grès, l'anisotropie dilatométrique mesurée est interprétée comme le reflet de la concentration préférentielle des phyllosilicates dans les plans de litage (Rodriguez-Navarro *et al.*, 1998 ; Sebastian *et al.*, 2008). Cette anisotropie favorise l'expression de contraintes locales dans les pierres (Benavente *et al.*, 2008 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008).

Ainsi, la localisation des phyllosilicates (en général et celle des phyllosilicates à feuillets expansifs en particulier) et le degré de liberté qui leur est associé apparaissent comme des facteurs déterminants du comportement mécanique des pierres (Mertz & Roumégoux, 2008). Ces phyllosilicates ont été identifiés dans toutes les études dans lesquelles un processus de dégradation lié aux variations dimensionnelles des pierres est discuté. Malgré ce constat, certains auteurs ont mis en avant le fait que l'intensité des variations dimensionnelles, et donc les pressions de gonflements générées, ne pouvaient uniquement être attribuées au gonflement intracristallin des phyllosilicates (Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas *et al.*, 2011). Leurs investigations suggèrent que la microporosité et les forces de répulsion exercées au cours des cycles d'imbibition-séchage jouent aussi un rôle.

BIBLIOGRAPHIE

Benavente D., Cultrone G. & Gomez-Heras M. (2008). The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *European Journal of Mineralogy*, **20**, 673–685.

Bouchet A., Meunier A. & Sardini P. (2000). Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. *Bulletin du Centre de Recherche Elf Explor. Prod.*, Mém. **23**, 136 p.

Bousquié P. (1979). Texture et porosité des roches calcaires. Thèse docteur ingénieur, Université Paris VI, 191 p.

Bromblet P. (2009). Les dégradations du bâti et l'altération de la pierre. *In : Pierre et patrimoine. Connaissance et conservation.* Ed. Actes Sud, Arles, 117–139.

Buckingham E. (1907). Studies on the movement of soil moisture. *U.S. Dept. Agr. Bur. Soils Bull.*, **38**.

Camuffo D. (1998). Microclimate for cultural heritage. Elsevier, Amsterdam, Lausanne, 416 p.

Cealgske N.H. & Hougen O.A. (1937). The drying of granular solids. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **33**, 238–314.

Childs E.C. & Collis-George N. (1950). The permeability of porous materials. *Proc. Roy. Soc.*, **201A**, 392–405.

Colas E., Mertz J.D., Thomachot-Schneider C., Barbin V. & Rassineux F. (2011). Influence of the clay coating properties on the dilation behavior of sandstones. *Applied Clay Science*, **52**, 245–252.

Colas E. (2011). Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du Buntsandstein : contribution à la sélection de faciès de restauration. Thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 319 p.

Cranck J. (1975). The mathematics of diffusion. Clarendon Press Oxford 2nd Ed., 414 p.

Cuadros J., Fiore S. & Huertas F.J. (2010). Introduction to mixed-layer minerals. *In: S. Fiore, J. Cuadros and F.J. Huertas (Editors). Interstratified Clay Minerals: Origin, Characterization and Geochemical Significance*, AIPEA Educational Series, Pub. No. 1, Digilabs, Bari, Italy, 175 p.

De Gennes P.G. (1985). Wetting: statics and dynamics. *Review of Modern Physics*, **53**, 3, Part I, 827–863.

De Groot S.R. & Mazur P. (1962). Non equilibrium thermodynamics. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 510 p.

Delgado-Rodriguez J. & Charola A.E. (1996). General report on water repellents. *Sci. Technol. Cult. Heritage*, **5**, 93–103.

Delgado-Rodriguez J. (2001). Swelling behavior of stone and its interest in conservation. An appraisal. *Materiales de Construccion*, **51**, No. 263-264, 183–195.

Dessandier D. (2000). Guide méthodologique de sélection des pierres des monuments en termes de durabilité et compatibilité. BRGM/RP-50137-FR, 76 p.

Dessandier D., Blanc A., Bromblet P. & Mertz J.D. (2002). Durabilité et compatibilité des pierres des monuments : proposition d'une méthodologie de sélection. *Pierre actual*, **791**, 66–75.

De Vries D.A. & Kruger A.J. (1967). On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air. *In: Phénomènes de transport dans les milieux poreux ou colloïdaux*, Ed. C.N.R.S., 160, 61–72.

Duffus P., Wangler T. & Scherer G.W. (2008). Swelling damage mechanism for clay-bearing sandstones. *In: Proceeding of the 11th International congress on the deterioration and the conservation of stones.* Torun, Poland, 65–72.

Dussan V.E. & Davis S.M. (1974). On the motion of the fluid-fluid interface along solid surface. *Jour. Fluid. Mech.*, **65**, No.1, 71–95.

Félix C. & Furlan V. (1982). Mesures automatiques sur des faciès gréseux de la dilatation linéaire isotherme par absorption d'eau. *In : 4th International congress on the deterioration and preservation of stone objects: proceedings*. Ed. By K.L. Gaury and J.A. Gwinn, Louisville, 127–134.

Félix C. (1995). Le choix des grès tendres du plateau Suisse pour les travaux de conservation. *In: Proceeding of the 1995 LCP Congress*, Montreux. Ed. Renato Pancella, 45–71.

Ferrage E. (2004). Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies *00ℓ* de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 326p.

Fick A. (1855). *Annal. Phys.*, 170, 59 p.

Fitzner B. (1993). Porosity properties and weathering behavior of natural stones. Methodology and examples. *In: Stone material in monuments: diagnosis and conservation.* Crete, 43–54.

Franzini M., Leoni L., Lezzerini M. & Cardelli R. (2007). Relationships between mineralogical composition, water absorption and hydric dilatation in the « Macigno »

sandstones from Lunigiana (Massa, Tuscany). *European Journal of Mineralogy*, **19**, 113–123.

Fripiat J., Chaudisson J. & Jelli A. (1971). Chimie physique des phénomènes de surface. Ed. Masson & Cie, Paris, 387 p.

Grauby O. (1993). Nature et étendue des solutions solides octaédriques argileuses. Approche par synthèse minérale. Thèse de l'Université de Poitiers, 188 p.

Haines W.B. (1927). Studies in the physical properties of soil IV: A further contribution to the theory of capillary phenomena in soil. *Journal of Agricultural Science*, **17**, 264–290.

Hall K. & Hall A. (1996). Weathering by wetting and drying: some experimental results. *Earth Surf. Proc. Landforms*, **21**, 365–376.

Hamès V., Lautridou J.P., Ozer A. & Pissart A. (1987). Variations dilatométriques de roches soumises à des cycles « humidification-séchage ». *Géographie physique et Quaternaire*, **41**, No. 3, 345–354.

Hammecker C. (1993). Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre. Thèse de l'Université de Strasbourg, 253 p.

Hillel D. (1971). Soil and water. Physical principle and processes. Academic Press Inc., Orlando, 288p.

Houdaille F. (1985). Mesure du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'atmosphère et du coefficient de frottement de la vapeur d'eau. Thèse Sci., Paris, 94 p.

Hubert F. (2008). Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implications minéralogique et pédologique. Thèse de l'Université de Poitiers, 223 p.

Jeannette D. (1994). Transferts capillaires dans les roches. La pierre des monuments dans son environnement physique et culturel. Cours Doctoral Européen. Ravello/Florence.

Jimenez-Gonzalez I. & Scherer G.W. (2004). Effect of swelling inhibitors on the swelling and stress relaxation of clay bearing stones. *Environmental Geology*, **46**, 364–377.

Jimenez-Gonzalez I., Rodriguez-Navarro C. & Scherer G.W. (2008). Role of clay minerals in the physicomechanical deterioration of sandstone. *Journal of Geophysical Research*, **113**, F02021.

Jimenez-Gonzalez I., Flatt R. & Wangler T. (2012). Factors affecting Portland Brownstone durability: a review. Ed. Lambert Academic Publishing, 119 p.

Laplace P.S. (1806). Mécanique céleste.

Lemaître J., Boucard P.A. & Hild F. (2007). Résistance mécanique des solides. Ed. Dunod, Paris, 304 p.

Madsen F.T. & Müller-Vonmoos M. (1989). The swelling behavior of clays. *Applied Clay Science*, **4**, 143–156.

Meng B. (1992). Moisture-transport-relevant characterization of pore structure. *In 7th International congress on the deterioration and conservation of stone*, Ed. by J. Delgado-Rodrigues, F. Henriques, F. Telmo Jeremias, Lisbon, 387–396.

Mertz J.D. (1991). Structures de porosité et propriétés de transport dans les grès. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 154 p.

Mertz J.D. (2006). Sur quelques propriétés microstructurales des pierres de construction. *Bulletin d'information Géologique du Bassin de Paris*, **43**, 3–10.

Mertz J.D. & Roumégoux P. (2007). Impact de la consolidation sur la dilatation des grès dans un contexte de restauration : application au grès d'un lion Khmer. *In : La conservation-restauration des œuvres asiatiques.* Actes du colloque « Les rencontres de l'Arset », Tours, 95–109.

Mestat P. (1933). Lois de comportement des géomatériaux et modélisation par la méthode des éléments finis. ERLPC Série géotéchnique, ISSN 1157-3910, 193 p.

Meunier A. (2002). Argiles. GB Science Publisher, Paris, 420 p.

Meunier A. & El Albani A. (2007). The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, **19**, 95–104.

Meunier A. & Velde B. (1989). Solid solution in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, **74**, 1106–1112.

Moore D.M. & Reynolds R.C. Jr. (1989). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, New York, 332 p.

Morales Demarco M., Jahns E., Ruedrich K., Oyhantcabal P. & Siegesmund S. (2007). The impact of partial water saturation on rock strength: an experimental study on sandstone. *Zeitschrift Deutsche Geologische Gesellschaft*, Band 158, 869–882.

Pauling L. (1929). The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, **51**, 1010–1026.

Pavone D. (1982). Pétrographie et pétrophysique d'un calcaire oolithique et d'entroquites. Thèse de l'école des Mines, Paris, 199 p.

Pearse J.F., Olivier T.R. & Newitt D.M. (1949). The mechanisms of drying of solids I: The forces giving rise to movement of water in granular beds during drying. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, London, **27**, 1–8.

Philippon J., Lefèvre R.A. & Jeannette D. (1991). La conservation de la pierre en France. Presses du C.N.R.S., 267 p.

Rayleigh (Lord) (1925). Id., II. Proc. Roy. Soc., A., t. 109, 428 p.

Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Doehne E. & Ginell S. (1998). The role of sepiolite-palygorskite in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Clays and Clay Minerals*, **46**, No. 4, 414–422.

Rose D.A. (1963). Water movement in porous materials I: The separation of the components of water movement. *Brit. J. Appl. Phys.*, **14**, 91–96.

Rousset-Tournier B. (2001). Transfert par capillarité et évaporation dans des roches – rôle des structures de porosité. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 204 p.

Ruedrich J., Bartelsen T., Dohrmann R. & Siegesmund S. (2010). Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environmental Earth Science*, **63**, No. 7-8, 1545–1564.

Scherer G. W. & Jimenez-Gonzalez I. (2005). Characterization of swelling in clay-bearing stone. *In: Stone decay and conservation.* SP-390, Ed. by A.V. Turkington, Geological Soc. Am., 51–61.

Scherer G.W. (2008). Internal stress and cracking in stone and masonry. *In: Proceeding of 16th European Conf. Fracture*, Alexandropoulis, Greece.

Sebastian E., Cultrone G., Benavente D., Linares Fernandes L., Elert K. & Rodriguez-Navarro C. (2008). Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *Journal of Cultural Heritage*, **9**, 66–76.

Snethlage R. & Wendler E. (1997). Moisture cycles and sandstone degradation. In: Baer N.S. & Snethlage R. (Ed.). Saving our architectural heritage, the conservation of historic stone structures. Elsevier, Chichester, 7–24.

Swartzendruber D. (1969). The flow of water in unsaturated soils. *In: Flow through porous media*, De Wiest ed. Academic Press, New York, 215–292.

Thomson W. (Lord Kelvin) (1870). On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **7**, 63–69.

Timoshenko S. (1925). Analysis of bimetal thermostats. *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 233–255.

Velde B. & Meunier A. (2008). The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. Heidelberg, 406 p.

Vergès-Belmin V. (editor) (2008). Illustrated glossary on stone deterioration patterns. *ICOMOS International Scientific Committee for Stone*. 86 p.

Vergès-Belmin V. (2010). Deterioration of stone in Monuments. In: Environmental Geomechanics, Ed. By Schrefler B. & Delage P., pp. 201–245.

Wangler T. & Scherer G.W. (2008). Clay swelling mechanism in clay-bearing sandstones. *Environmental Geology*, **56**, 529–534.

Washburn E.W. (1921). The dynamic of capillary flow. *Phys. Rev.*, **17**, 276–283.

Weimann M.B. & Li V.C. (2003). Hygral behavior of engineered cementitious composites (ECC). *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, **9**, No. 5, 513–534.

Weiss T., Siegesmund S., Kirchner D. & Sippel J. (2004). Insolation weathering and hygric dilatation: two competitive factors in stone degradation. *Environmental Geology*, **46**, 402–413.

Wendler E., Klemm D.D. & Snethlage R. (1990). Contour scaling on building facades – Dependence on stone type and environmental conditions. *In: Advanced workshop analytical methodologies for the investigations of damaged stones*, Pavia, Italy.

Winkler E. M. (1994). Stone in Architecture: Properties, Durability. Ed. Springer-Verlag, 313 p.

Zsigmondy R. (1911). *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **71**, 356 p.

PARTIE II : LA « PIERRE DU MIDI » ET SA DEGRADATION

I. INTRODUCTION 77

II. CONTEXTE GEOLOGIQUE DES DEPÔTS MIOCENES 78
1. Présentation géographique de la zone d'étude 78
1.1 Les différents sous-bassins étudiés 80
2. Contexte sédimentologique et géomorphologique 81
2.1 Stratigraphie séquentielle de la série sédimentaire miocène 82
2.2 Paléotopographie miocène du BMRP 85
3. Des plates-formes carbonatées à la « Pierre du Midi » 87
3.1 Environnement de dépôt des gisements 87
3.1.1 La genèse des roches carbonatées 88
3.1.2 Bioaccumulation et bioconstruction 88
3.1.3 L'apport terrigène 89
3.1.4 Evolution diagénétique des dépôts 90
3.2 Hétérogénéité de faciès 90
3.2.1 Le pôle carbonaté 90
3.2.2 Le pôle mixte 92
3.2.3 Les cortèges transgressifs de rythmites tidales 92

III. LA « PIERRE DU MIDI » DANS LE PATRIMOINE BATI PROVENCAL 93
1. Sites d'extraction des différents types de « Pierre du Midi » 93
1.1 Le sous-bassin d'Avignon-Carpentras 93
1.2 Le sous-bassin d'Apt 95
1.3 Le sous-bassin des Alpilles 96
1.4 Le sous-bassin d'Aix-en-Provence 98
1.5 La mise en œuvre de la « Pierre du Midi » 99
2. Evaluation du degré de desquamation en plaques 99
2.1 Le degré de desquamation fort 100
2.2 Le degré de desquamation intermédiaire 102
2.3 Le degré de desquamation faible 103
2.4 Classement des types de « Pierre du Midi » en fonction du degré de desquamation en plaques 104

IV. ETUDE PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS 106
1. Stratégie d'échantillonnage 106
2. Description macroscopique et pétrographique 107
2.1 Description macroscopique 108

2.2 Préparation des échantillons *110*
2.3 Appareillages utilisés *110*
2.4 Résultats *111*
3. Caractérisation minéralogique **118**
3.1 Diffraction de rayons X *119*
3.1.1 Principe de la méthode *119*
3.1.2 Appareillage utilisé *120*
3.1.3 Préparation des échantillons *120*
3.1.4 Minéralogie globale *121*
3.1.5 Minéralogie de la fraction insoluble à l'acide *122*
3.2 Calcimétrie Bernard *123*
3.3 Composition minéralogique *123*
4. Discussion sur l'origine sédimentologique des échantillons **124**
4.1 Positions sur la plate-forme carbonatée *124*
4.2 Variabilité de l'apport détritique *125*
4.2.1 Les éléments détritiques terrigènes *126*
4.2.2 Les minéraux néoformés *126*
4.3 Les conditions diagénétiques *127*

BIBLIOGRAPHIE **128**

I. INTRODUCTION

La « Pierre du Midi » est une appellation sous laquelle sont rassemblés différents calcaires biodétritiques tendres (« molasses ») extraits de formations sédimentaires datant de l'époque Miocène, le long de la basse vallée du Rhône. Ce matériau a été largement mis en œuvre dans le patrimoine bâti historique et traditionnel de la région provençale. C'est aussi un exemple de matériau pouvant présenter des desquamations en plaques non reliées aux facteurs classiques de dégradation. D'un monument à l'autre, l'ampleur des desquamations s'avère très variable suivant le type de « Pierre du Midi » mis en œuvre. En position comparable au sein d'édifices de même période de construction, certains blocs ne montrent aucune dégradation tandis que d'autres présentent des plaques de plusieurs centimètres d'épaisseur se désolidarisant progressivement des façades.

Dans cette deuxième partie, la molasse Miocène est présentée depuis ses conditions géologiques de formation et sa répartition géographique en bassins de dépôt, jusqu'aux gisements de « Pierre du Midi » en Provence. Le degré de susceptibilité à la desquamation en plaques des principaux faciès de ce matériau est ensuite évalué. Pour ce faire, des observations réalisées sur une vingtaine de monuments historiques de période de construction comparable ont été utilisées. Le classement déduit de cette étape a permis d'affiner la stratégie d'échantillonnage et de prélever en carrière neuf types de « Pierre du Midi » parmi les trois classes de desquamation définies. Une attention particulière est portée sur la représentativité de cet échantillonnage et les limites qui lui sont associées. Une étude pétrographique et minéralogique des neuf faciès échantillonnés a ensuite été conduite afin de les définir en termes de structure, de texture et de composition minéralogique. A l'issue des résultats de cette étude, l'origine sédimentologique de ces faciès et les raisons de leur variabilité sont discutées.

II. CONTEXTE GEOLOGIQUE DES DEPÔTS MIOCENES

L'origine géologique des gisements de « Pierre du Midi » est liée aux dépôts molassiques issus de l'alternance de transgression et de régression marines ayant eu lieu à l'époque miocène (23,5 – 5,3 Ma) dans le sud-est de la France. Les dépôts sédimentaires résultant de ces variations du niveau marin forment un ensemble géomorphologique dénommé Bassin Molassique Rhodano-Provençal. Après une présentation de la localisation géographique de la zone d'étude, le contexte de mise en place des dépôts sédimentaires au cours du Miocène est exposé. Au sein de ces dépôts, certaines séquences stratigraphiques ayant été exploitées depuis le début de notre ère comme gisement de pierre de taille, les particularités des environnements de dépôts propices à cette exploitation sont détaillées.

1. Présentation géographique de la zone d'étude

Le Bassin Molassique Rhodano-Provençal (BMRP) est un vaste sillon situé dans le sud-est de la France et le long de la périphérie de la chaîne alpine depuis Marseille jusqu'à Vienne. Il résulte de l'effondrement progressif du socle cristallin initié lors de l'ère secondaire. D'abord orienté nord/sud au front des Alpes occidentales, son orientation devient est/ouest au front des Alpes Suisse, Bavaroise et Autrichienne. Dans sa partie occidentale, il est limité par le Massif Central à l'ouest, le golfe du Lion au sud et le front de déformation de la chaîne subalpine à l'est. Il correspond à ce titre au bassin d'avant pays des Alpes occidentales (Parize *et al.*, 2001). La **figure II-1** permet de visualiser le BMRP dans sa partie méridionale ainsi que d'appréhender l'histoire géologique de la zone d'étude. Comme ceci peut être observé sur la **figure II-1**, la topographie antérieure à la mise en place des dépôts miocènes a entraîné la formation d'une douzaine de sous-bassins à l'intérieur du BMRP.

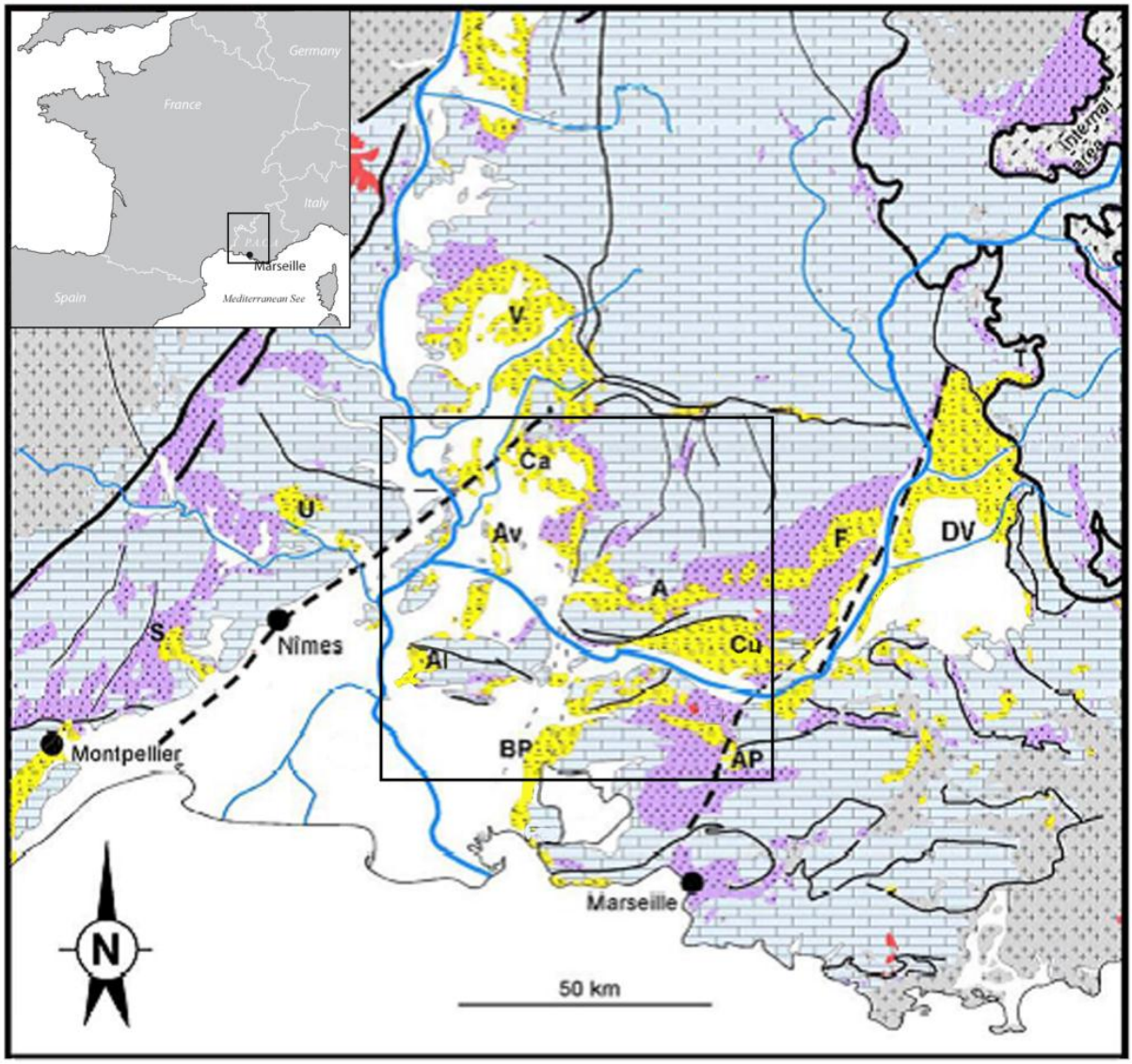


FIGURE II-1. Cartographie géologique du Bassin Molassique Rhodano-Provençal (modifiée d'après Besson, 2005) et répartition des dépôts d'âge miocène dans les différents sous-bassins.

Ces sous-bassins peuvent être divisés en deux groupes en fonction de leur orientation (Parize & Rubino, 2005). Le premier groupe comprend les sous-bassins d'extension maximale nord/sud à nord-est/sud-ouest se développant soit au front des chaînes subalpines, soit au front des nappes de charriage du chevauchement pennique. Le second groupe réunit ceux d'orientation est/ouest et d'extension perpendiculaire aux premiers. Ils sont situés entre les structures tardi-hercyniennes nord 45°/nord 20° et les structures est/ouest chevauchantes, en direction du nord ou du sud (Besson, 2005). Des chaînes de montagne correspondant à des

structures anticlinales complexes formées pendant l'orogénèse pyrénéo-provençale marquent les frontières entre ces différents sous-bassins. Il s'agit, par exemple, des massifs du Luberon ou des Alpilles.

1.1 Les différents sous-bassins étudiés

Dans le cadre de la présente étude, quatre sous-bassins ont été retenus du fait qu'ils contiennent les principaux gisements de « Pierre du Midi » de la région Provence Alpes Côte d'Azur. Il s'agit du nord au sud, des sous-bassins (**figure II-2**) d'Avignon-Carpentras (**a**), d'Apt (**b**), des Alpilles (**c**) et d'Aix-en-Provence (**d**).

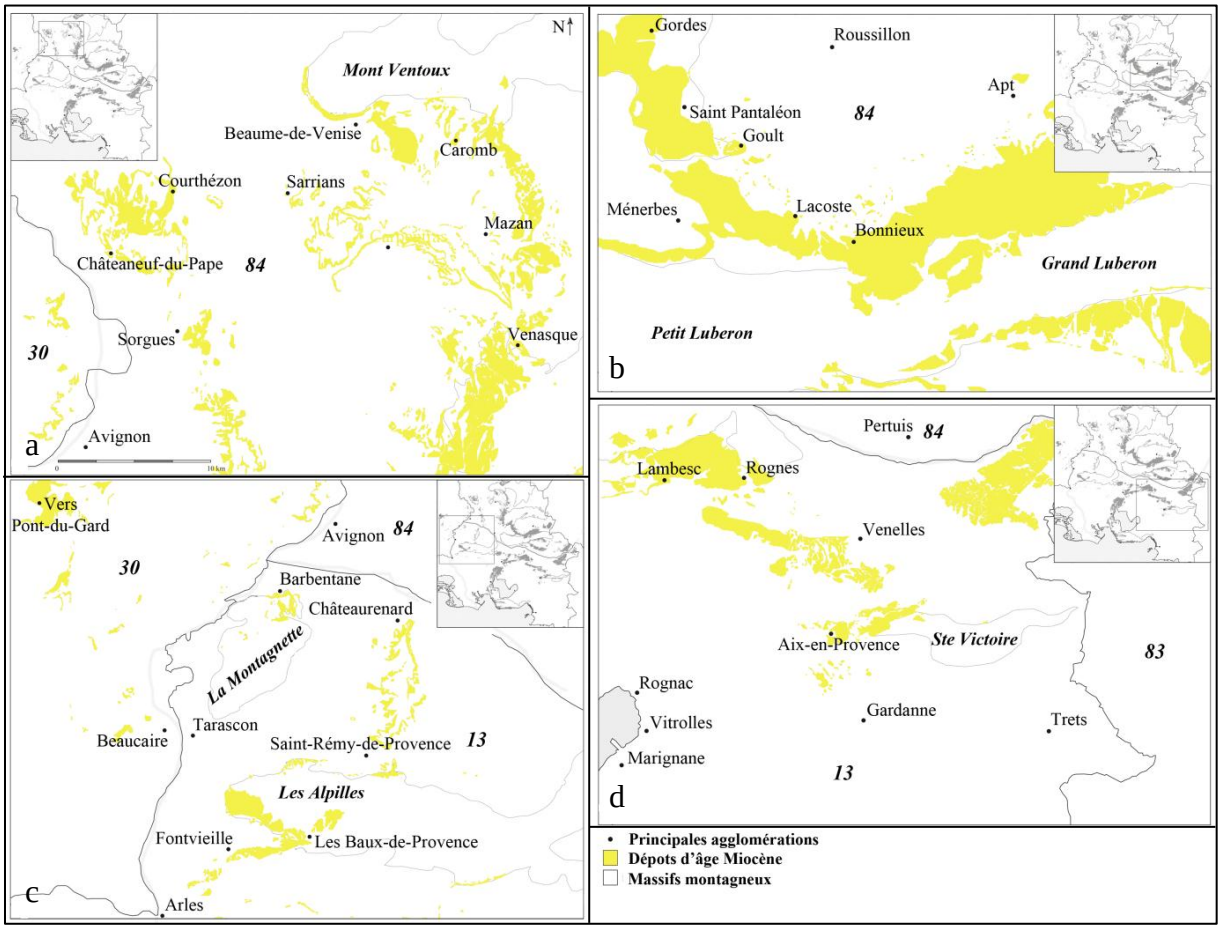


FIGURE II-2. Cartographie des différents sous-bassins étudiés dont, (a) : le sous-bassin d'Avignon-Carpentras ; (b) : le sous-bassin d'Apt ; (c) : le sous-bassin des Alpilles et (d) : le sous-bassin d'Aix-en-Provence.

Au sein de ces sous-bassins, les dépôts sédimentaires d'âge miocène sont d'épaisseur et d'extension variables. Ils reposent néanmoins sur un substrat relativement homogène puisqu'il s'agit principalement des dépôts de calcaires durs d'âge Urgonien (Crétacé).

2. Contexte sédimentologique et géomorphologique

Au cours de l'époque miocène (23,5 – 5,3 Ma, **tableau II-1**), des transgressions marines répétées en provenance du sud comblent le relief topographique du sillon rhodanien. Ce passage en condition marine est responsable de la mise en place de dépôts sédimentaires. Par ailleurs, la topographie du bassin accueillant la mer est la conséquence d'un héritage structural et géomorphologique polyphasé (Demarcq, 1962) qui va influencer les conditions de dépôt de ces sédiments. Son histoire géologique comprend successivement une érosion (Crétacé supérieur), un plissement suivi d'une érosion liée à la phase pyrénéo-provençale (Eocène), une extension (Oligocène) et enfin une érosion (Aquitanien). Cet héritage pré-transgression a conduit à subdiviser ce vaste sillon d'épandage molassique en plusieurs sous-bassins (cf. § II.1) ayant chacun une évolution d'accumulation de sédiment propre. Les conditions de remplissage de chacun d'entre eux vont varier en fonction de l'évolution géodynamique du secteur comprenant :

- le volcanisme du Massif Central ;
- l'ouverture du golfe du Lion ;
- la migration du front alpin ;
- et la réactivation d'anciennes structures.

EON	ERE	SYSTÈME	EPOQUE	ETAGE	AGE (Ma)
PHANEROZOÏQUE	CENOZOÏQUE (TERTIAIRE)	NEOGENE	PLIOCENE	Gélacien	1,8 - 2,6
				Plaisancien	2,6 - 3,4
				Zancléen	3,4 - 5,3
			MIOCENE	Messinien	5,3 - 6,5
				Tortonien	6,5 - 11
				Serravallien	11 - 14,5
				Langhien	14,5 - 16
				Burdigalien	16 - 20
				Aquitanien	20 - 23,5
		PALEOGENE	OLIGOCENE	Chattien	23,5 - 28
				Rupélien	28 - 34
			EOCENE	Priabonien	34 - 37
				Barténien	37 - 40
				Lutétien	40 - 46
				Yprésien	46 - 53
			PALEOCENE	Thanétien	53 - 59
				Sélandien	59 - 62
				Danien	62 - 65
	MEZOZOÏQUE	CRETACE	CRETACE SUPERIEUR	Maastrichien	65 - 72
				Campanien	72 - 83
				Santonien	83 - 87
				Conlacien	87 - 88
				Turonien	88 - 91
				Cénomanien	91 - 96

TABLEAU II-1. Echelle stratigraphique des étages géologiques utilisés.

2.1 Stratigraphie séquentielle de la série sédimentaire miocène

L'étude de la répartition spatiale des faciès, c'est-à-dire des catégories dans lesquelles les roches peuvent être rangées selon des critères lithologiques ou paléontologiques, permet d'établir des reconstitutions paléogéographiques (Foucault & Raoult, 2005). A l'issue de ces travaux sur le BMRP, Demarcq (1962) interprète la succession verticale et horizontale des faciès appartenant aux dépôts Miocène comme résultant des changements d'environnement de dépôt au cours du temps. Il spécifie ensuite que ces changements résultent de la fluctuation de la ligne de rivage. Plus tard, avec l'apport de la stratigraphie séquentielle (Ravenne, 2002), des séquences de dépôt ont été définies pour expliquer cette fluctuation (Parize & Rubino, 2005). Comme cela a été proposé dans le modèle d'Exxon (**figure II-3**), ces séquences sont caractérisées (Homewood *et al.*, 2002) par l'enchaînement d'un cortège de bas niveau (LPW), suivi d'un intervalle transgressif (TST) et d'un prisme de haut niveau (HPW) encadrés par des limites de séquences (SB). Chacune de ces unités génétiques est marquée par un cycle complet de progradation/aggradation déterminé par la variation de l'accommodation.

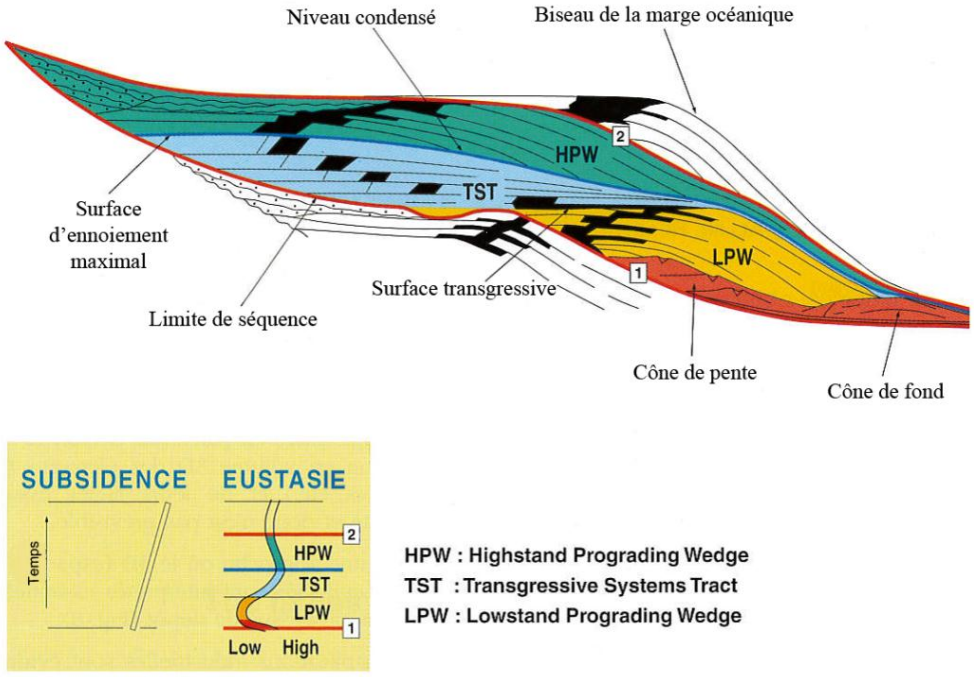


FIGURE II-3. Organisation des cortèges sédimentaires d'une séquence de dépôt (modifié d'après Vail *et al.*, 1987 et Homewood *et al.*, 2002).

Les faciès résultant ainsi que leur enchaînement sont caractérisés par le rapport entre l'accommodation et l'apport sédimentaire. D'après les travaux récents réalisés sur le BMRP, un schéma découpé en dix séquences (S-1 à S8) de dépôts (**figure II-4**) a été proposé par Rubino *et al.* (1990) puis affiné par Besson *et al.* (2002), Besson (2005) et enfin Parize & Rubino (2005).

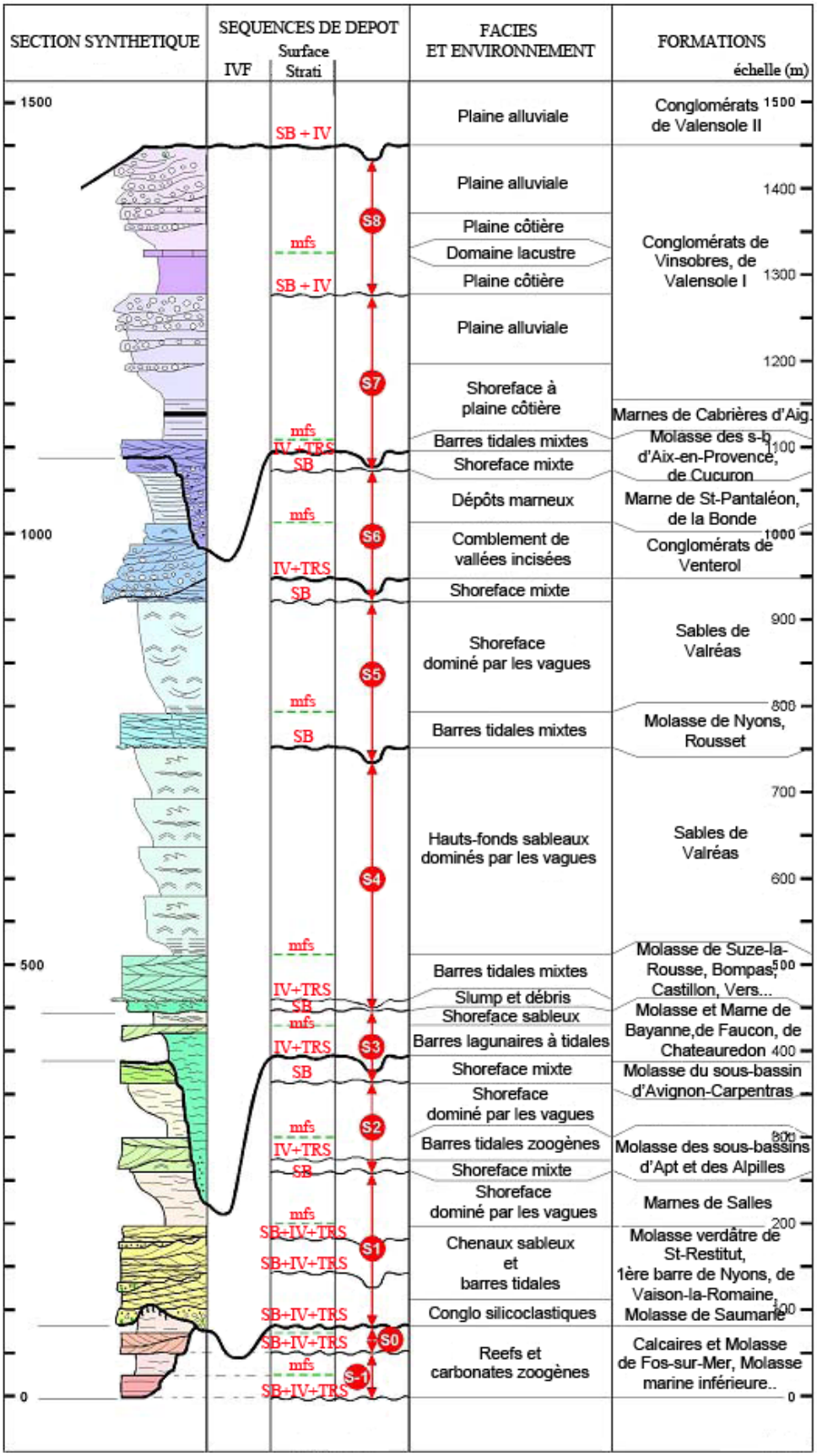


FIGURE II-4. La série Miocène du BMRP : faciès, séquences de dépôts et principales incisions (modifié d'après Parize & Rubino, 2005).

Les deux premières séquences, notées S-1 et S0, ne sont présentes qu'à l'extrémité sud du BMRP, le long de la côte méditerranéenne (**figure II-5a**). Elles couvrent l'Oligocène terminal et l'Aquitanien (début Miocène). Ce sont des séries de type synrift à fortes affinités avec les séries du Golfe du Lion dont elles constituent le prolongement onshore. Les gisements du sous-bassin de la Basse Provence en sont issus.

La première séquence d'âge Burdigalien (S1) est associée à la première phase significative de transgression marine dans le sillon périalpin. Cette transgression remplit les vallées du Rhône et de la Durance et est bordée par la région de Montélimar au nord. Elle est fortement influencée par le réseau de vallées fluviatiles pré-miocène pendant l'intervalle transgressif.

La séquence (S2), datée du Burdigalien supérieur, se caractérise par une forte augmentation régionale de l'empiètement. Le BMRP se trouve alors connecté avec le Bassin Molassique Suisse au travers de la Savoie et du Vercors (**figure II-5b**). L'influence du réseau de drainage pré-Miocène reste importante sur la répartition des dépôts. C'est au sein de cette séquence que les faciès bioclastiques associés aux cortèges transgressifs ont leur développement maximum. Les faciès de la base de cette séquence (**figure II-4**) constituent les gisements de « Pierre du Midi » dans les sous-bassins d'Apt et des Alpilles. Juste avant l'épisode de retrait de cette séquence, des faciès tardifs mixtes (**figure II-4**) se mettent en place. Ils correspondent aux gisements du sous-bassin d'Avignon-Carpentras.

La séquence S3, datée du Langhien, intervient après un épisode de régression brutale marquant la fin de la séquence S2. Cet épisode se traduit par un important réseau de vallées dites incisées (IVS2) réparties sur toute la superficie du BMRP. Les cortèges transgressifs participent souvent au comblement de ces vallées, tel que l'a mis en évidence Besson (2005). L'empiétement régional semble plus important que celui de S2 mais reste difficile à mettre en évidence suite à une importante surface d'érosion associée à une baisse eustatique majeure.

La séquence suivante (S4) intervient au Serravallien et repose généralement sur cette surface d'érosion. C'est lors de son dépôt que l'empiétement atteint un maximum régional (**figure II-5c**). Ce maximum d'empiétement marin coïncide avec celui de deuxième ordre Néogène. C'est aussi au cours de cette séquence que s'amorce la progradation terrigène et que s'initient les systèmes rhodanien et durancien. Les molasses exploitées dans le sous-bassin d'Uzès (Castillon-du-Gard, Vers-Pont-du-Gard) sont extraites de cette séquence.

Les séquences S5 et S6, mises en place à la suite d'une accélération de l'influx terrigène consécutive à la déformation alpine, sont plus difficiles à différencier. Néanmoins, les épisodes transgressifs sont toujours caractérisés par la présence de corps tidaux bioclastiques ou silicoclastiques. En position très proximale, un certain nombre de vallées incisées sont remplies par des fans deltas conglomératiques rétrogradants.

La séquence S7 est associée à la transgression tortonienne, ultime invasion marine à avoir affecté le BMRP avant celle du Pliocène. Cette transgression semble avoir empiété très au nord et son dépôt-centre est souvent en position périphérique traduisant la forte migration de la subsidence flexurale (**figure II-5d**). Le cortège progradant inclut différents niveaux

sableux et, surtout, les faciès conglomératiques qui se généralisent presque dans tout le bassin. Les gisements de « Pierre du Midi » du sous-bassin d'Aix-en-Provence sont issus de cette séquence de dépôt (**figure II-4**).

Une dernière séquence tortonienne (S8) a été mise en évidence par endroit par un cortège transgressif constitué d'un matériel bioclastique très grossier (calcirudite) en contact érosif sur les sables du sommet de S7.

En termes de stratigraphie séquentielle, il est fondamental de noter que lors des maximums de bas niveau marin, l'ensemble du BMRP est émergé, ceci même lorsque se développent des épisodes de régression forcée. Cette vidange du bassin est cohérente avec les superpositions de faciès observables dans les séries (Besson, 2005) qui montrent une absence d'indices d'émersion associés aux limites de séquences (sols, altération). Elle va aussi de pair avec la mise en place de réseaux de vallées diversement développées, associées à chacune des phases d'émersion. Ces incisions fluviatiles interrompent la sédimentation à trois reprises au cours du Miocène (Besson, 2005). Elles sont ensuite ennoyées par la mer puis comblées par des dépôts marins margino-littoraux. Ces systèmes de vallées incisées (**figure II-4**) se regroupent en trois complexes composites indépendants (Besson, 2005), respectivement du Miocène inférieur (IVS 1), moyen (IVS 2) et supérieur (IVS 3), précédent le système messinien et son remplissage pliocène.

2.2 Paléogéographie miocène du BMRP

Les séquences de dépôts mises en évidence au sein du BMRP ont des répartitions géographiques disparates. Celles-ci ont été interprétées pour la réalisation de cartographies paléogéographiques. La **figure II-5** présente les principales extensions des transgressions marines correspondant aux grandes séquences de dépôts (S0/S1, S2, S4 et S7) reconnues dans le BMRP. Il est à noter que la partie méridionale du BMRP, qui fait l'objet de la présente étude, est touchée par tous les grands évènements transgressifs sauf le premier (S0) qui est circonscrit à la Basse Provence.

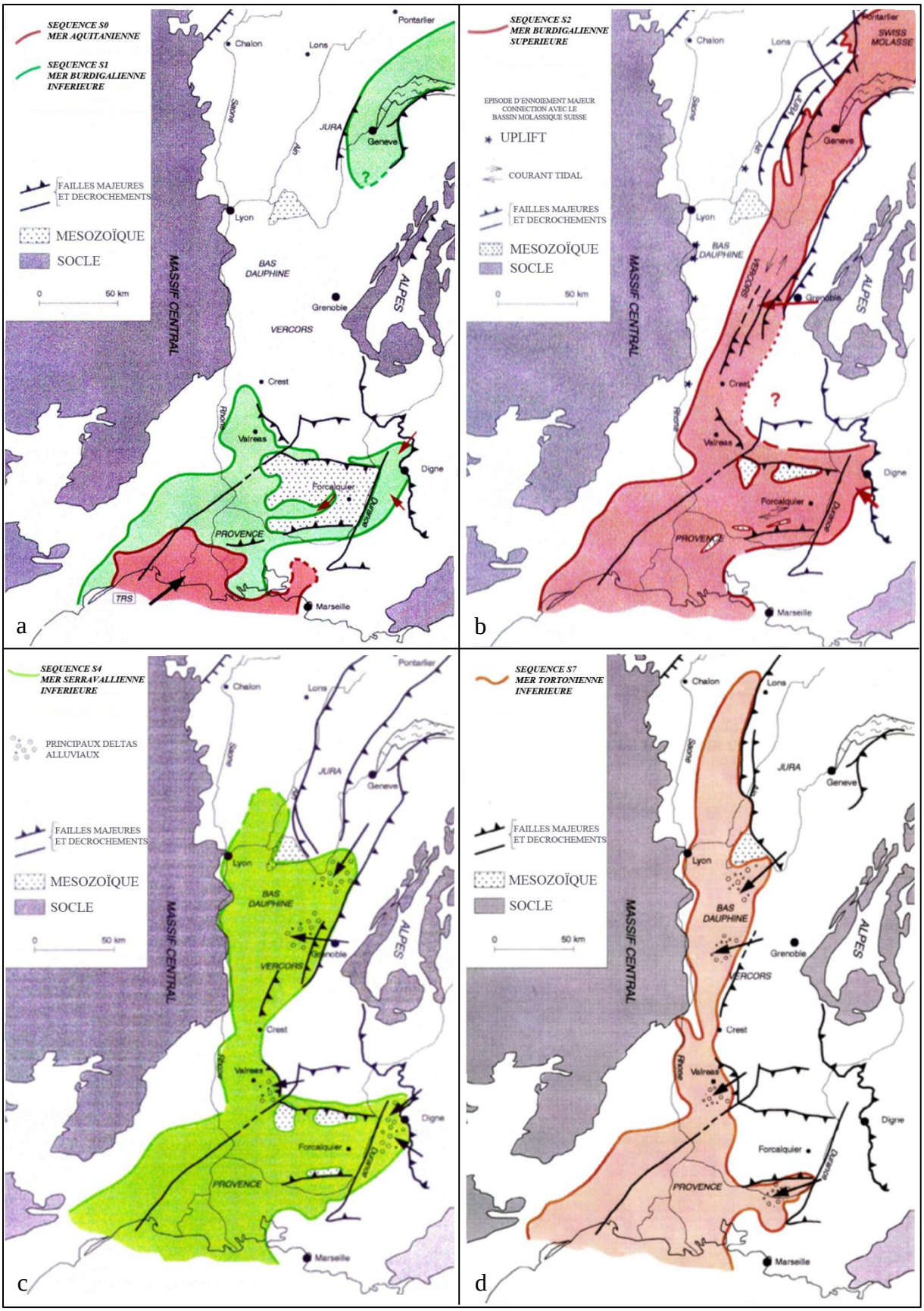


FIGURE II-5. Extension des transgressions marines des séquences (a) S0 et S1 ; (b) S2 ; (c) S4 et (d) S7 dans le BMRP (modifié d'après Rubino *et al.*, 1990).

3. Des plates-formes carbonatées à la « Pierre du Midi »

Les variations topographiques majeures du BMRP déterminent les contours des différents sous-bassins (cf. § II.1). Au sein de ces sous-bassins, les contreforts des « îles », correspondant aux maxima topographiques lors de l'invasion maritime, constituent des environnements peu profonds propices au dépôt d'épais sédiments biodétritiques. Ces environnements permettent le développement de plates-formes carbonatées (**figure II-6**). Celles-ci sont principalement formées de l'accumulation de débris d'organismes (bryozoaires, foraminifères, bivalves, algues rouges, *etc.*) et constituent les environnements de dépôt des gisements de la « Pierre du Midi ».

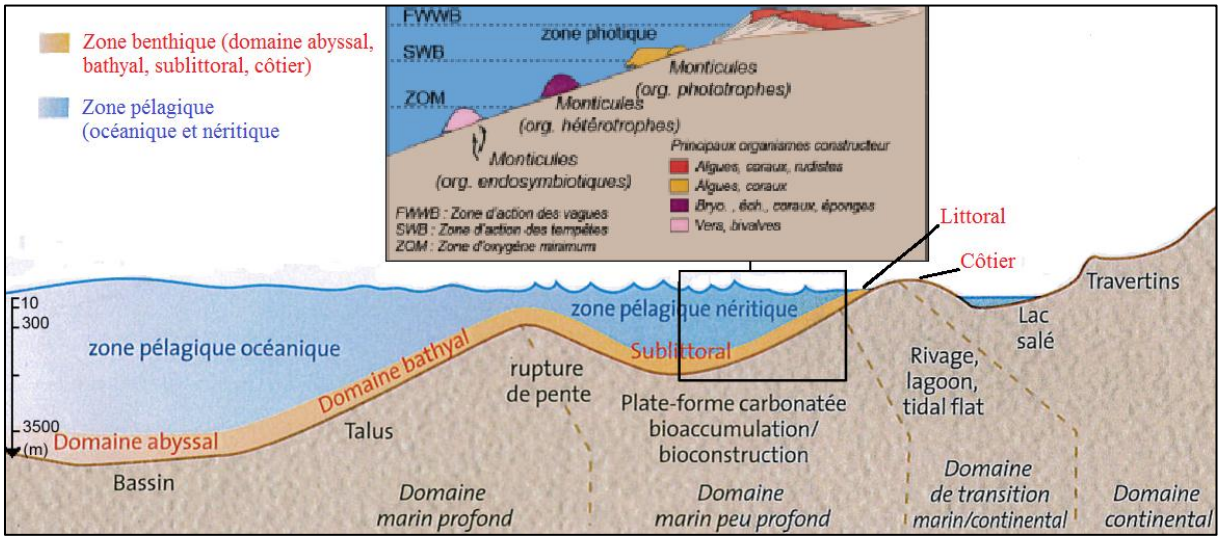


FIGURE II-6. Principaux environnements de dépôts carbonatés au sein du domaine continental, marin benthique et pélagique (modifié d'après Vennin, 2010).

3.1 Environnements de dépôt des gisements

Parmi les dépôts sédimentaires mis en évidence au sein de la série stratigraphique du Miocène dans les différents sous-bassins étudiés, seules les plates-formes carbonatées offrent les qualités nécessaires à l'extraction d'un matériau compétent pouvant être utilisé comme pierre de construction. Ces plates-formes carbonatées se développent dans les zones peu profondes du domaine marin. Celles-ci correspondent aux versants des maxima topographiques préexistants (Massif des Alpilles, du Luberon, du Mont Ventoux, *etc.*). Il apparait essentiel de revenir sur leur processus de formation depuis la précipitation du carbonate de calcium jusqu'à l'émersion du sédiment.

3.1.1 La genèse des roches carbonatées

Trois grands processus biochimiques concourent à la production de carbonates en conditions marines, il s'agit de la biominéralisation, de l'organominéralisation et de la minéralisation (Vennin, 2010). La biominéralisation correspond à une précipitation minérale à l'intérieur ou à l'extérieur des cellules des organismes vivants (formation d'une coquille, par exemple). Ce processus dépend de la capacité de certains organismes à édifier un squelette comportant des phases minérales. Chez les organismes simples tels que les bactéries, ces phases minérales précipitent à l'extérieur des cellules ou dans des vésicules intracellulaires à partir du fluide ambiant de manière induite. A l'inverse, chez les organismes plus complexes tels que les Mollusques, le processus de minéralisation est dit opérant. L'organisme possède la faculté de contrôler la minéralisation par l'intermédiaire d'un substrat organique dans lequel les phases minérales cristallisent dans une structure et une forme déterminée génétiquement. L'organominéralisation correspond à la précipitation de carbonate liée à l'activité des populations microbiennes utilisant des molécules issues de la dégradation de la matière organique. Enfin, la minéralisation, ou cimentation *pro parte*, est le processus de précipitation physico-chimique de carbonate, sans intervention de processus organique (sauf indirectement par extraction du CO_2 lors de la photosynthèse).

Ces trois processus peuvent agir à différents moments lors de la production carbonatée (Jones & Desrochers, 1992). La biominéralisation est active dans la pellicule vivante et superficielle des organismes, alors que l'organominéralisation se produit au sein du sédiment. Enfin, la minéralisation est active après que les sédiments soient déposés. De l'activité de ces trois processus résulte la mise en place des structures appelées plates-formes carbonatées.

3.1.2 Bioaccumulation et bioconstruction

Les facteurs majeurs contrôlant la distribution et la croissance des organismes à l'origine des sédiments carbonatés sont le climat et la tectonique. Ils déterminent les variations relatives du niveau marin, la température de l'eau, la salinité, et les circulations océaniques. Le développement des bioaccumulations, de la bioprécipitation et des bioconstructions résulte de l'importance de la production de carbonates (Vennin, 2010). Les concentrations de fragments bioclastiques sont définies comme étant des accumulations de restes d'organismes biominéralisés associés à des ciments et/ou de la matrice carbonatée micritique (calcite microcristalline) indépendamment de la classification des organismes (taxonomie) et du degré de modification postérieure à leur mort.

Les gisements de molasses miocènes étudiés correspondent à des concentrations sédimentaires ou monticules composés de restes d'organismes de faibles dimensions (< 1 mm) et présentant une organisation interne verticale. Leur accumulation résulte de processus physiques (énergie des vagues, de la marée, etc.) ayant pour conséquence de concentrer les parties dures des organismes. Leur étude à l'échelle du terrain indique que ce sont des

biohermes (Le Strat, BRGM communication personnelle) correspondant à des masses de sédiments calcaires édifiés par des organismes constructeurs restés proches de leur position de vie. Ces environnements de dépôt présentent une forme en lentille épaisse, plus ou moins litée et indépendante de la stratification des couches avoisinantes (Foucault & Raoult, 2005). Tous les monticules étudiés sont de type squelettique et sont composés d'organismes constructeurs phototrophes (Algues, Coraux) et hétérotrophes (Bryozoaires, Echinodermes). Ces structures sont aussi appelées « shoreface » et se font systématiquement recouvrir par des barres tidales consécutive à la montée du niveau marin (aggradation). Ces dernières confèrent une organisation interne (litage stratigraphique) aux « shoreface ».

La géométrie et la répartition des objets carbonatés dépendent d'une part de la vitesse de montée relative du niveau marin corrélée aux taux d'accrétion des carbonates (accrétion verticale des bio-constructions) et, d'autre part, de la vitesse de croissance des organismes. Les relations entre croissance des organismes (bio-constructeurs ou non) et les variations du niveau marin sont très influencées par des facteurs régionaux ou locaux tels que le taux de sédimentation, la qualité des éléments nutritifs du substrat mais aussi l'apport terrigène. En effet, les variations climatiques et les variations de flux sédimentaires influencent fortement le rapport terrigène/carbonate au sein des bassins (Tucker & Wright, 1990). Ces facteurs vont entraîner des variations locales de composition et de dimension des biohermes. De plus, la mise en place de biohermes pouvant constituer des gisements conséquents (de plusieurs mètres d'épaisseur) est le fruit de conditions de dépôts propices durant une durée importante. En effet, de nombreuses accumulations du même type sont observées au sein de toutes les séquences de dépôts sans que leurs dimensions n'aient pu leur conférer les propriétés nécessaires à une exploitation comme pierre de construction.

3.1.3 L'apport terrigène

L'apport terrigène regroupe toutes les particules minérales résultant des attaques physiques (désagrégation mécanique) et chimiques (acidolyse, hydrolyse, alcalinolyse) des formations géologiques continentales (Chamley, 1987). Ces attaques ou altérations peuvent se faire sous l'action de l'eau, de la température ou de l'activité biologique. Les particules produites sont ensuite transportées par les différents vecteurs naturels (fluviatiles, éoliens, *etc.*) puis déposées dans les bassins de sédimentation. Les particules terrigènes rencontrées dans les sédiments, bien que de natures diverses, sont généralement dominées par les silicates (Chamley, 1987). Typiquement, le quartz et certains feldspaths composent principalement les fractions grossières alors que les phyllosilicates et les oxy-hydroxydes de fer constituent les fractions fines. On parle dans ce cas de minéraux hérités. Ces fractions terrigènes peuvent, par endroit, être sédimentées au sein des plates-formes carbonatées. Ceci se produit lorsque ces dernières sont à proximité de sources terrigènes conséquentes tels que les estuaires.

3.1.4 Evolution des dépôts et diagénèse

A la suite d'une transgression rapide, lorsque le niveau de l'eau augmente trop vite par rapport à la vitesse de croissance ou d'accumulation des carbonates, une surface d'ennoiement se forme. Le fond marin se retrouve alors en dessous de la zone où la vie végétale peut se développer (zone dite « photique ») et la précipitation biogène de carbonate ralentit ou s'arrête. Ces surfaces sont très fréquentes dans les séries sédimentaires fossiles et elles marquent la fin du fonctionnement des plates-formes carbonatées (Merzeraud, 2009).

Les dépôts considérés subissent ensuite tous les phénomènes de transformation physico-chimiques liés à l'enfouissement et regroupés sous le nom de diagénèse. Celle-ci est définie comme l'ensemble des processus affectant un dépôt sédimentaire et le transformant progressivement en roche sédimentaire solide (Foucault & Raoult, 2005). Les contextes diagénétiques des environnements étudiés englobent tout le spectre de la diagénèse vadose (résultant de la percolation d'eau dans le sous-sol), en particulier phréatique et en relation avec le biseau salé (Le Strat, communication personnelle). Les cimentations des particules bioclastiques de ces sédiments vont dépendre de ce contexte. On pourra distinguer des cimentations vadose en contexte constamment immergé, de battement de nappes et enfin aérien avec immersion accidentelle. Ces conditions diagénétiques auront des incidences majeures sur la qualité de la roche. De plus, au cours de la diagénèse, un certain nombre de processus d'altération chimique des minéraux présents peuvent concourir à la néoformation (authigenèse) de minéraux secondaires tels que certains phyllosilicates.

3.2 Hétérogénéité des faciès

Des variations des conditions de formation et d'évolution des dépôts résulte une forte hétérogénéité des faciès sédimentaires. La description de ces faciès a été initiée par Besson (2005) et Parize & Rubino (2005) et poursuivie au cours de ce travail. Il ressort qu'au sein des différents gisements de « Pierre du Midi », les faciès se regroupent dans deux pôles distincts : le pôle carbonaté et le pôle mixte.

3.2.1 Le pôle carbonaté (zoogène)

Les faciès carbonatés reconnus au sein des gisements de « Pierre du Midi » sont de type FORAMOL. Ce type de faciès correspond à une association faunistique composée de Foraminifères benthiques et de Mollusques complétée par la présence d'Algues rouges, de Bryozoaires et d'Echinodermes. Cette association est typique des zones tempérées à eau douce (Simone & Carannante, 1988) et se retrouve dans les carbonates de moyenne latitude

(Lees & Buller, 1972). Le type FORAMOL peut, lui-même, être subdivisé en trois associations distinctes :

- un faciès carbonaté caractérisé par l'accumulation d'huîtres de grande taille appartenant à l'espèce *Ostra squarrosa* ;
- le type RHODOALGAL mis en place sous un climat tropical et correspondant à un ensemble dominé par les Algues rouges (Rhodophycées), les Bryozoaires et les Foraminifères benthiques ;
- le type MOLECHFOR issu des plates-formes carbonatées d'eau froide et se caractérisant par la présence de fragments de Mollusques, de Foraminifères benthiques, d'Echinodermes et de Bryozoaires dans des proportions moindres.

Dans le contexte du BMRP, ces trois faciès se succèdent chronologiquement. Le faciès à *Ostra squarrosa* se trouve exclusivement dans les dépôts datés du Burdigalien inférieur (S0, S1). Il est progressivement remplacé par le type RHODOALGAL qui a été reconnu comme dominant au Burdigalien (séquence S2). A l'affleurement, ce faciès se caractérise parfois par des accumulations de mélobésiées, famille d'Algues rouges marines formant des nodules (aussi qualifiés de « pralines ») de quelques centimètres de diamètre (**figure II-7**). Ces pralines peuvent être impliquées soit dans de grandes stratifications obliques, soit au-dessus de surfaces d'érosion. Les nodules témoignent d'un hydrodynamisme violent (courants de marées) où ces individus sont roulés sur le fond sous l'effet des courants vifs et constants, en milieu circalittoral. Ce phénomène est régulièrement constaté au sein des gisements du sous-bassin d'Apt (**figure II-7**, carrière de Cabéran).

FIGURE II-7. Cliché photographique d'un faciès d'accumulation de nodule d'algues rouges au sein de la carrière PROROCH exploitant la pierre de Cabéran (Ménerbes, 84).

A partir du Burdigalien supérieur (fin de la séquence S2 et séquence S3), les faciès prenant une teinte rousse se caractérisent par une association de type MOLECHFOR. Les mélobésiées disparaissent alors que les fragments de Mollusques, d'Echinodermes et de Bryozoaires dominent la fraction bioclastique.

3.2.2 Le pôle mixte

L'augmentation progressive de l'apport terrigène à partir de la fin du Burdigalien est à mettre en relation avec le début de la surrection alpine pour la fraction silico-clastique. Elle conduit progressivement à l'apparition de faciès dits mixtes. De plus, une augmentation de la teneur en clastes carbonatés est aussi observée et est probablement associée à la mise en place de surfaces d'aplanissement liées aux transgressions langhienne, serravallienne et tortonienne, entraînant un démantèlement du substratum crétacé. Cependant, il est à noter que la proportion en éléments détritiques varie en fonction de la position au sein de la vallée, du substratum mais surtout du degré d'ennoiement de la paléotopographie. De ce fait, un enrichissement de la fraction terrigène est aussi observé en fonction de la proximité de la chaîne alpine.

3.2.3 Les cortèges transgressifs de rythmites tidales

Ces faciès appartiennent le plus souvent à des complexes de barres (rythmites) tidales associées aux cortèges transgressifs (TST). Ces dépôts constituent la source des exploitations de la « Pierre du Midi ». La structure sédimentaire caractéristique de ces barres tidales inclut régulièrement une stratification sigmoïdale, des interlits argileux, une bidirectionnalité des courants marquée par des surfaces de réactivation et des rides dans deux sens opposés (Besson, 2005). Leur lithologie varie donc entre un pôle zoogène et un pôle mixte suivant l'âge de leur formation, la quantité des apports terrigènes et la composition du substratum. Globalement, un enrichissement progressif en matériel détritique est observé entre l'Aquitanien et le Tortonien.

III. LA « PIERRE DU MIDI » DANS LE PATRIMOINE BATI PROVENCAL

Les conditions de dépôt de la molasse miocène dans le Bassin Molassique Rhodano-Provençal ont entraîné une forte hétérogénéité des sédiments compétents exploités pour la construction sous le nom de « Pierre du Midi ». Cependant, quel que soit le faciès pétrographique, la « Pierre du Midi » a été utilisée là où elle affleure (Triat, 1982) au sein de dépôts suffisamment épais pour constituer des gisements. Ces gisements ont progressivement été exploités pour la construction et la décoration du patrimoine bâti provençal entre le I^{er} et le XIX^{ème} siècle de notre ère. Ce matériau comprend plusieurs qualités, de teintes, de composition minéralogique, de cohésion, de densité et de dureté différentes (Triat, 1982). Ces caractéristiques permettent de distinguer les différents types dont les noms sont attachés aux localités sur lesquelles se trouvent les carrières.

1. Sites d'extraction des différents types de « Pierre du Midi »

Au cours de ce travail, dix-neuf types de pierres provenant de neuf sites d'extraction toujours actifs et fournissant les chantiers de restauration des monuments historiques provençaux, et de dix carrières anciennes aujourd'hui abandonnées ont été étudiés. Les gisements de ces dix-neuf types de pierres sont répartis dans les quatre sous-bassins définis précédemment (cf. § II.*2.1*). Ils sont donc représentatifs de l'exploitation chronologique et de la répartition géographique des gisements de « Pierre du Midi » dans la région PACA.

1.1 Sous-bassin d'Avignon-Carpentras

Au sein du sous-bassin d'Avignon-Carpentras, quatre grands types de « Pierre du Midi » ont été exploités au cours du temps. La répartition géographique des différentes carrières d'extractions étudiées est présentée dans la **figure II-8**.

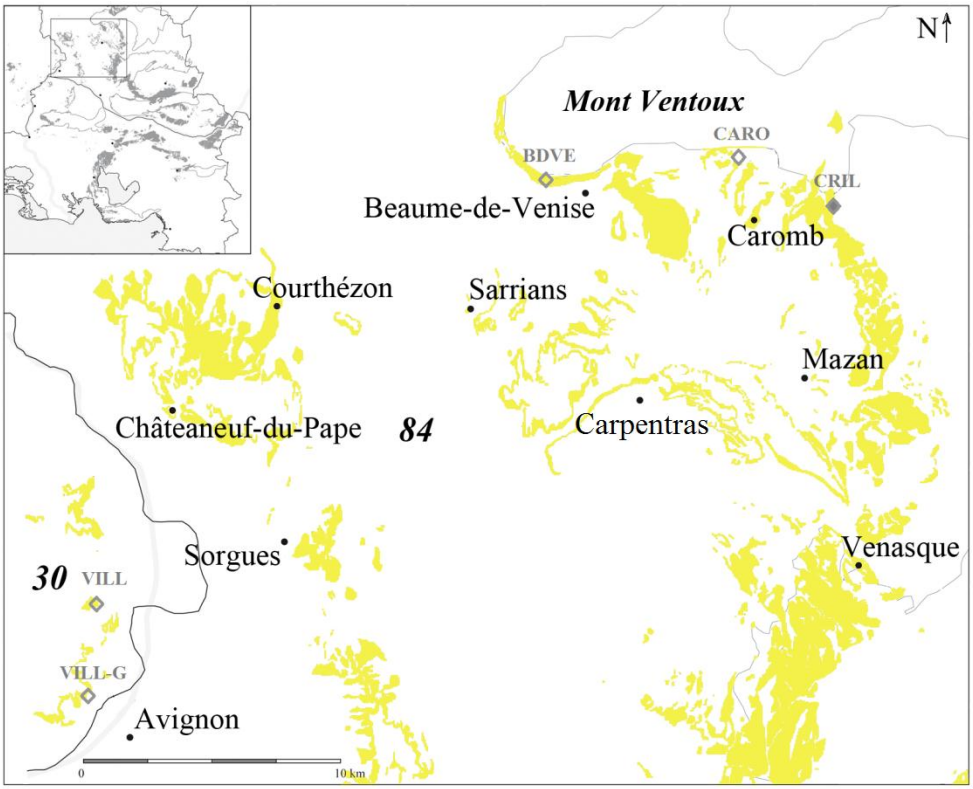


FIGURE II-8. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin d'Avignon-Carpentras. Les losanges vides représentent les carrières abandonnées et les losanges pleins représentent les carrières en activité.

Comme cela est visible sur la **figure II-8**, seule la périphérie de ce sous-bassin semble avoir permis la mise en place de dépôt suffisant pour constituer des gisements. En particulier, le flanc sud du Massif du Mont Ventoux a été particulièrement exploité. Le **tableau II-2** regroupe le nom usuel de ces quatre types de « Pierre du Midi » issus de ces gisements ainsi que les sous-types reconnus parmi ceux-ci, et une description macroscopique.

TYPE DE PIERRE	SOUS-TYPE	REF.	DESCRIPTION
Pierre de Beaume-de-Venise	-	BDVE	Pierre de teinte grisâtre au grains grossiers bien cimentés ayant été exploitée à échelle locale.
Pierre de Caromb	Grise	CARO-G	Pierre à grain grossier comprenant deux sous-types de teintes jaune et grise. De multiples carrières abandonnées sont réparties sur le flanc sud du Mont Ventoux.
	Jaune	CARO-J	
Pierre de Crillon	-	CRIL	Pierre comparable à la pierre de Caromb jaune actuellement exploitée par l'entreprise PESCE & Fils.
Pierre de Villeneuve	Blanche	VILL	Pierre à grain fin comprenant un sous-type de teinte blanchâtre et un sous-type grisâtre suivant le site d'extraction.
	Grise	VILL-G	

TABLEAU II-2. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin d'Avignon-Carpentras.

1.2 Sous-bassin d'Apt

Au sein du sous-bassin d'Apt, sept grands types de « Pierre du Midi » ont été exploités au cours du temps. La répartition géographique des différentes carrières étudiées est présentée dans la **figure II-9**.

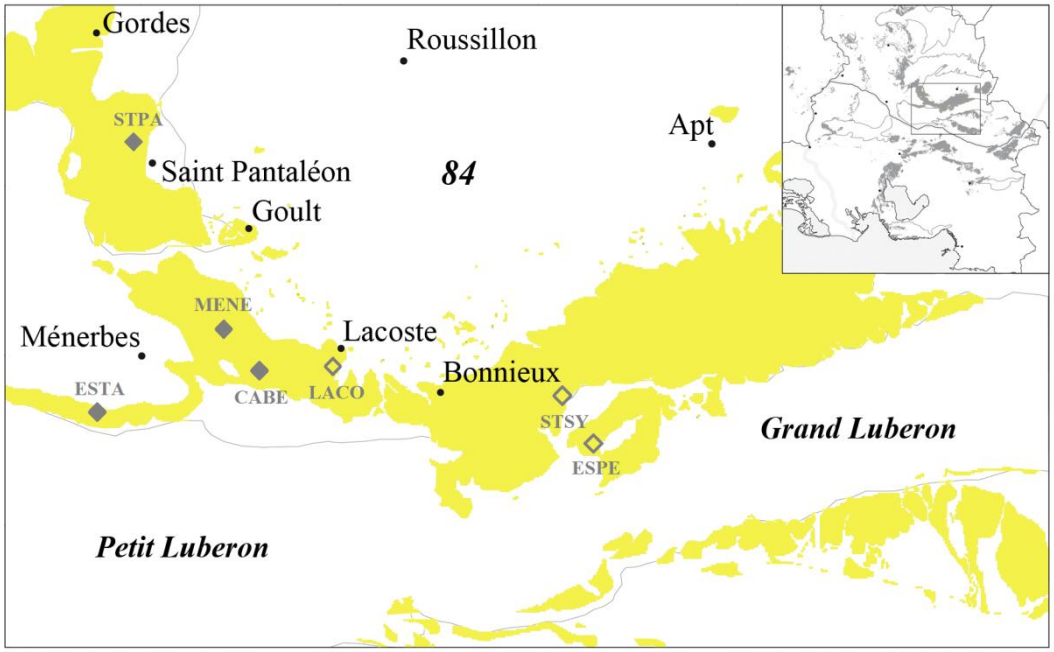


FIGURE II-9. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin d'Apt. Les losanges vides représentent les carrières abandonnées et les losanges pleins représentent les carrières en activité.

L'étendue des dépôts de la séquence S2 sur le flanc nord du petit Luberon a permis l'exploitation d'un calcaire pratiquement pur de couleur blanchâtre dans différentes localités. Ces différents types de « Pierre du Midi » (ESTA, MENE, CABE et LACO) sont parfois dénommés « Pierre du Luberon ». Le **tableau II-3** regroupe le nom usuel de ces sept types de « Pierre du Midi », les différents sous-types reconnus parmi ceux-ci, et une description macroscopique.

TYPE DE PIERRE	SOUS-TYPE	REF.	DESCRIPTION
Pierre de Cabéran	Coquillier Fin	CABE-C CABE-F	Pierre du Luberon exploitée par l'entreprise PROROCH.
Pierre de la roche d'Espeil	-	ESPE	Pierre à grain moyen de teinte verdâtre actuellement exploitée par l'entreprise ROUX.
Pierre des Estaillades	-	ESTA	Pierre du Luberon exploitée par l'entreprise Carrière de Provence.
Pierre de Lacoste	-	LACO	Pierre du Luberon dont les nombreuses carrières d'extraction sont toutes abandonnées.
Pierre de Ménerbes	-	MENE	Pierre du Luberon exploitée par l'entreprise SERRE Frères.
Pierre de Saint-Pantaléon	-	STPA	Pierre équivalente aux pierres du Luberon exploitée par l'entreprise SERRE Frères.
Pierre de Saint-Symphorien	-	STSY	Pierre à grain fin et serré de teinte légèrement grisâtre autrement appelée pierre de Bonnieux.

TABLEAU II-3. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin d'Apt.

1.3 Sous-bassin des Alpilles

Au sein du sous-bassin des Alpilles, six grands types de « Pierre du Midi » ont été exploités au cours du temps. La répartition géographique des différentes carrières d'extractions étudiées est présentée dans la **figure II-10**.

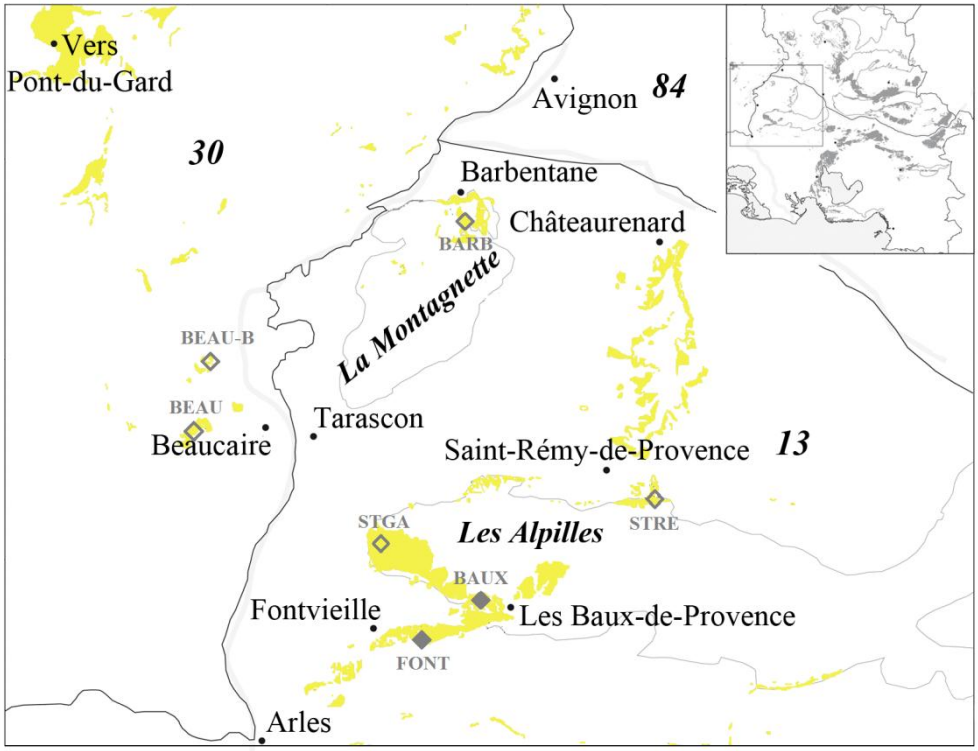


FIGURE II-10. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin des Alpilles. Les losanges vides représentent les carrières abandonnées et les losanges pleins représentent les carrières en activité.

Le **tableau II-4** regroupe le nom usuel de ces six types de « Pierre du Midi », les sous-types reconnus parmi ceux-ci, et une description macroscopique.

TYPE DE PIERRE	SOUS-TYPE	REF.	DESCRIPTION
Pierre de Barbentane	-	BARB	Pierre à grain moyen à grossier de teinte gris bleuté.
Pierre des Baux-de-Provence	-	BAUX	Pierre à grain fin et à teinte très blanche actuellement exploitée dans la carrière de Saragnan.
Pierre de Beaucaire	Blanche	BEAU-B	Pierre à grain fin au sein de laquelle un sous-faciès blanc et un sous-faciès jaunâtre ont été distingués.
	Jaune	BEAU	
Pierre de Fontvieille	Dure	FONT-D	Pierre à grain moyen de teinte jaunâtre exploitée par l'entreprise Carrière de Provence.
	Tendre	FONT-T	
Pierre de Saint-Gabriel	-	STGA	Pierre très compacte de grain moyen et à teinte blanchâtre.
Pierre de Saint-Rémy-de-Provence	-	STRE	Pierre à grain moyen de teinte blanchâtre.

TABLEAU II-4. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin des Alpilles.

1.4 Sous-bassin d'Aix-en-Provence

Enfin, dans le sous-bassin d'Aix-en-Provence, deux grands types de « Pierre du Midi » ont été exploités au cours du temps. La répartition géographique des différentes carrières d'extractions étudiées au cours de ce travail est présentée dans la **figure II-11**.

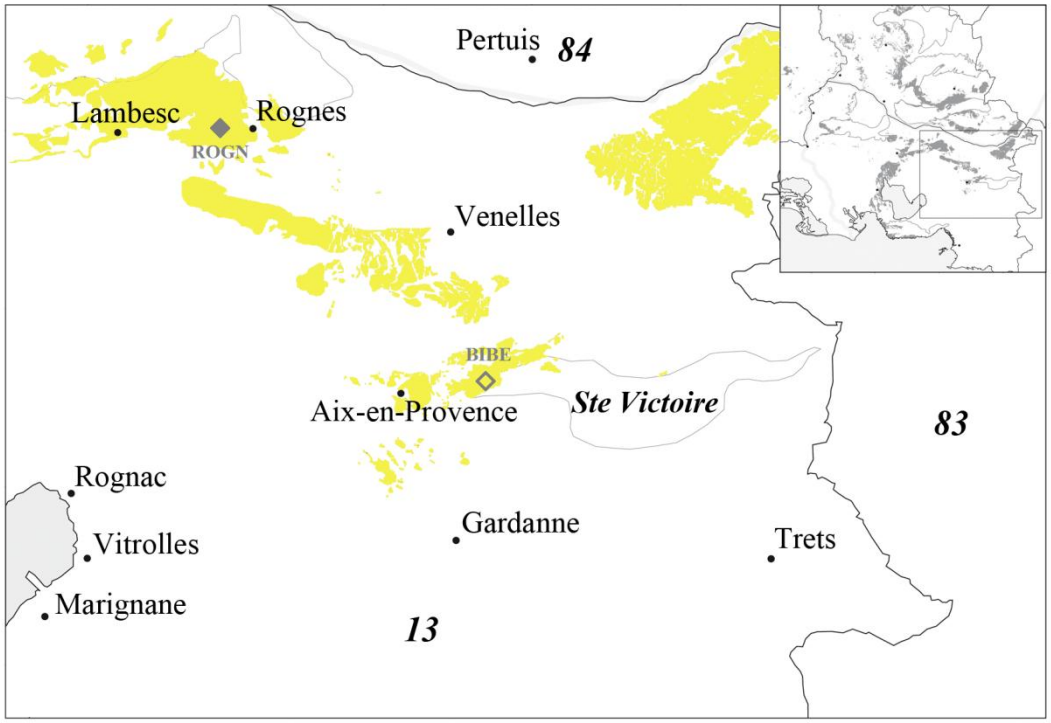


FIGURE II-11. Répartition des principales carrières d'extraction de pierre de taille au sein du sous-bassin d'Aix-en-Provence. Les losanges vides représentent les carrières abandonnées et les losanges pleins représentent les carrières en activité.

Le **tableau II-5** regroupe le nom usuel de ces deux types de « Pierre du Midi », les sous-types reconnus parmi ceux-ci, et une description macroscopique.

TYPE DE PIERRE	SOUS-TYPE	REF.	DESCRIPTION
Pierre de Bibemus	-	BIBE	Pierre à grain fin de teinte orangée.
Pierre de Rogne	-	ROGN	Pierre à grain grossier de teinte jaunâtre exploitée par l'entreprise CORNO.

TABLEAU II-5. Tableau récapitulatif des différents types de « Pierre du Midi » exploités dans le sous-bassin d'Aix-en-Provence.

1.5 Mise en œuvre de la « Pierre du Midi »

La « Pierre du Midi » est reconnue pour avoir été utilisée comme abris depuis l'apparition de l'Homme en Provence (Triat, 1982). Son utilisation est donc séculaire et elle reste la seule pierre de taille exploitée de façon extensive. La mécanisation des sites d'extraction a récemment pris le pas sur les procédés ancestraux de découpage à la main n'ayant pas évolué depuis près de deux mille ans (Triat, 1982). Les premières carrières ont permis la réalisation d'ouvrages d'art et de villes et plusieurs d'entre elles sont encore en activité (par exemple : Fontvieille, Estaillades).

Cependant, aux hétérogénéités qualitatives reconnues pour ce matériau s'ajoute une durabilité variable. En effet, parmi les nombreux sites traditionnels et historiques construits à l'aide de ce matériau, certains arborent aujourd'hui de nombreuses morphologies de dégradation. Parmi celles-ci, la desquamation en plaques est la seule observée sur les pierres de façade en dehors des zones de remontées capillaires (cf. PARTIE I § I.3). Il est à noter que cette dégradation provoque des pertes de matières considérables et nécessitant le remplacement d'un important volume de pierres dégradées.

2. Evaluation du degré de desquamation en plaques

En vue d'étudier le processus conduisant à la desquamation en plaques de la « Pierre du Midi », une campagne d'évaluation du degré de desquamation des différents types de pierres a été effectuée. Pour ce faire, dix-neuf monuments historiques (répartis dans les départements des Bouches-du-Rhône et du Vaucluse) ont été étudiés. Dans un premier temps, les monuments ont été choisis lorsque la provenance de leurs pierres d'assises (type) était documentée dans la littérature spécialisée. De plus, et afin de pouvoir comparer les types de « Pierre du Midi » sur la base de leur vieillissement, une attention particulière a été portée sur la sélection de monuments de périodes de construction comparables. Ces dernières sont majoritairement comprises entre le XI^{e} et le XV^{e} siècle de notre ère.

Le **tableau II-6** récapitule les monuments historiques sur lesquels l'évaluation du degré de desquamation en plaques a été réalisée ainsi que les différents types de « Pierre du Midi » mis en œuvre sur ces derniers.

MONUMENT HISTORIQUE	PERIODE	LOCALISATION	TYPE DE PIERRE
Eglise Notre Dame de Grace	XII^{e}	Barbentane (13)	BARB
Château des Baux	XI^{e}	Les Baux-de-Provence (13)	BAUX
Chapelle de Beaume-de-Venise	XV^{e}	Beaume-de-Venise (84)	BDVE
Château de Tarascon	XV^{e}	Tarascon (13)	BEAU
Chapelle Sainte-Catherine	XIII^{e}	Aix-en-Provence (13)	BIBE
Abbaye de Saint-Hilaire	XIII^{e}	Ménerbes (84)	CABE
Eglise Saint-Maurice	XIV^{e}	Caromb (84)	CARO-J et G
Eglise Saint-Romain	XIV^{e}	Crillon-le-Brave (84)	CRIL
Cathédrale Sainte-Anne	XVII^{e}	Apt (84)	ESPE
Oppède-le-Vieux	XIII^{e}	Oppède (84)	ESTA
Eglise Saint-Pierre-ès-Liens	XVII^{e}	Fontvieille (13)	FONT
Château de Lacoste	XI^{e}	Lacoste (84)	LACO
Eglise Saint-Luc	XIV^{e}	Ménerbes (84)	MENE
Chapelle Saint-Marcellin	XIII^{e}	Rognes (13)	ROGN
Tour Saint-Gabriel	XII^{e}	Tarascon (13)	STGA
Eglise Saint-Pantaléon	XII^{e}	Saint-Pantaléon (84)	STPA
Site antique de Glanum	I^{e}	Saint-Rémy-de-Provence (13)	STRE
Eglise Haute	XII^{e}	Bonnieux (84)	STSY
Palais des Papes	XIV^{e}	Avignon (84)	VILL-G

TABLEAU II-6. Tableau récapitulatif des monuments historiques étudiés lors de la campagne de terrain ainsi que les types de « Pierre du Midi » mis en œuvre sur les façades de ceux-ci.

Sur chaque monument, les façades extérieures originales (c'est-à-dire sur lesquelles aucune campagne de restauration n'a été menée) et exposées au Sud ont été étudiées. Elles ont ensuite été classées en fonction de leur degré de desquamation en plaques. Les caractéristiques de chacun des trois degrés distingués vont donc être présentées avant le classement des différents types de « Pierre du Midi ».

2.1 Pierres à fort degré de desquamation

Au cours de la campagne d'évaluation du degré de desquamation, quatre types de « Pierre du Midi » se sont vu attribuer le degré de desquamation fort du fait de l'étendue du phénomène de desquamation en plaques sur leur façade, d'une part, et de l'épaisseur des

plaques formées, d'autre part. La **figure II-12** permet d'apprécier ce constat sur les façades des trois monuments représentatifs de ce degré de desquamation.

FIGURE II-12. Clichés photographiques des monuments historiques illustratifs du degré de desquamation fort. Avec (a) et (b) : le portail occidental de l'église Notre Dame de Grace (XIIe, Barbentane, 13) ; (c) et (d) : la façade sud de l'église Saint Maurice (XIVe, Caromb, 84) ; (e) et (f) : le portail occidental de la chapelle Sainte-Catherine (XIIIe, Aix-en-Provence, 13).

Comme cela est visible sur la **figure II-13**, l'épaisseur des plaques formées est de l'ordre de plusieurs centimètres. De nombreuses pierres ont subi la perte d'une partie de leur surface d'origine. De plus, lorsqu'un fragment de plaque est encore visible, il présente une légère déformation pouvant être assimilée à un bombement (**figure II-13**). Ce bombement témoigne des contraintes mécaniques exercées au sein de la plaque en formation et met en évidence le vide se développant entre celle-ci et le reste de l'assise touchée par le phénomène.

FIGURE II-13. Cliché photographique d'une assise touchée par le phénomène de desquamation en plaques sur la façade sud de l'église Notre Dame de Grace (XIIe, Barbentane, 13).

Il est à noter que dans le cas particulier de la pierre de Caromb, le sous-faciès gris (CARO-G) présente un degré de desquamation fort alors que celui du sous-faciès jaune (CARO-J) a été qualifié d'intermédiaire (cf. § III.2.2). Cette distinction a pour origine la différence de l'aspect superficiel des pierres jaunes moins dégradées que les grises (**figure II-12d**).

2.2 Pierre à degré de desquamation intermédiaire

Dans un deuxième temps, cinq monuments historiques présentent des façades moyennement touchées par le phénomène de desquamation en plaques. L'altération y semble circonscrite à un nombre réduit d'assises qui elles-mêmes arborent des plaques de faibles épaisseurs (millimétriques). Ces monuments ont été regroupés au sein du degré de desquamation intermédiaire. La **figure II-14** illustre l'aspect des façades de deux monuments historiques appartenant à ce groupe.

FIGURE II-14. Clichés photographiques des monuments historiques illustratifs du degré de desquamation intermédiaire. Avec (a) et (b) : l'église Saint Romain (XIVe, Crillon-le-Brave, 84) ; (c) et (d) : le château de Tarascon (XVe, Tarascon, 13).

Dans ce cas de figure, la superficie des dépressions consécutives au phénomène de desquamation est bien souvent inférieure à celle des assises concernées. De plus, aucune plaque, à proprement parlé, n'est observable à la surface des assises. Il semblerait donc que dans ce cas de figure, le phénomène se développe de manière progressive sans jamais provoquer de réelle discontinuité entre une plaque et le reste de la pierre.

2.3 Pierre à faible degré de desquamation

Enfin, onze monuments historiques construits avec de la « Pierre du Midi » ne présentent aucune altération superficielle entraînant la formation de plaques. Ce constat justifie l'existence d'un degré de desquamation faible. Les façades de deux monuments historiques classés au sein de ce dernier groupe sont présentées dans la **figure II-15**.

FIGURE II-15. Clichés photographiques des monuments historiques illustratifs du degré de desquamation faible. Avec (a) et (b) : la tour Saint-Gabriel (XIIe, Tarascon, 13) ; (c) et (d) : l'église d'Oppède-le-Vieux (XIIIe, Oppède, 84).

Un certain nombre de désordres superficiels d'ordre millimétrique sont néanmoins observés à la surface des pierres appartenant à ce troisième groupe. Ces désordres semblent cependant être la cause d'un phénomène d'érosion superficielle vraisemblablement déconnecté de celui de desquamation en plaques.

2.4 Classement des types de « Pierre du Midi » en fonction du degré de desquamation en plaques

D'un site à l'autre, l'ampleur des desquamations s'avère donc très variable suivant le type de pierre considéré. En position comparable au sein d'édifices de même période de construction, certains blocs ne montrent aucune dégradation (–) tandis que d'autres présentent des plaques de plusieurs centimètres d'épaisseur se désolidarisant progressivement des façades (+ +). La répartition des dix-neuf types de « Pierre du Midi » dans les trois groupes correspondant aux trois degrés de desquamation est synthétisée dans le **tableau II-7**.

TYPE DE PIERRE	DEGRE DE DESQUAMATION	TYPE DE PIERRE	DEGRE DE DESQUAMATION
BARB	+ +	**ESTA**	–
BAUX	–	**FONT**	+
BDVE	–	**LACO**	–
BEAU	+	**MENE**	–
BIBE	+ +	**ROGN**	–
CABE	–	**STGA**	–
CARO-G	+ +	**STPA**	–
CARO-J	+	**STRE**	–
CRIL	+	**STSY**	+
ESPE	–	**VILL-G**	+ +

TABLEAU II-7. Classement des types de « Pierre du Midi » en fonction de leur degré de desquamation en plaques évalué *in situ*.

Cette différence de comportement dans le temps semble indiquer le rôle joué par les propriétés intrinsèques de chaque type de molasse étant donné qu'aussi bien la durée d'exposition (plusieurs siècles) que l'environnement (climat, pollution) sont jugés équivalents.

IV. ETUDE PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS

La campagne d'évaluation du degré de desquamation en plaques des différents types de « Pierre du Midi » a permis de les classer en fonction de leur degré de desquamation. Par ailleurs, l'objectif de ce travail est d'étudier le rôle des propriétés intrinsèques en général, et celui des minéraux argileux en particulier, dans le développement de ce phénomène de dégradation. Pour ce faire, un échantillonnage représentatif des trois degrés de desquamation définis sur l'ensemble des types de « Pierre du Midi » a été réalisé. A l'issue de cet échantillonnage, une étude pétrographique et minéralogique visant à définir la texture et la composition minéralogique des échantillons a été menée. Cette étude a fourni un certain nombre d'éléments de compréhension de l'hétérogénéité sédimentologique de la « Pierre du Midi ».

1. Stratégie d'échantillonnage

Parmi les dix-neuf types de « Pierre du Midi » évalués précédemment (cf. § III.2), neuf ont été prélevés en carrière. Au sein de cet ensemble de neuf échantillons, quatre appartiennent au degré fort de desquamation. Il s'agit des pierres de Barbentane (BARB), de Bibemus (BIBE), de Caromb grise (CARO-G) et de Villeneuve grise (VILL-G). Les deux degrés de desquamation observés sur l'église Saint Maurice de Caromb et permettant de distinguer les deux sous-types de la pierre de Caromb a justifié la sélection de la pierre de Caromb jaune (CARO-J) afin de comparer les deux sous-types de pierre de Caromb. Cette comparaison aura pour objectif d'améliorer la compréhension des hétérogénéités internes au gisement pouvant entraîner un tel comportement différentiel. La pierre de Crillon (CRIL), actuellement utilisée en remplacement de la pierre de Caromb, et la pierre de Saint Symphorien (STSY) extraite d'un sous-bassin différent (Apt) ont aussi été sélectionnées. Ainsi, trois échantillons appartiennent au degré de desquamation intermédiaire. Enfin, afin de disposer de témoins affranchis du phénomène de desquamation en plaques, deux types de pierre appartenant au degré de desquamation faible ont été choisis. L'un provient d'une carrière aujourd'hui abandonnée et l'autre est actuellement utilisé sur les chantiers de restauration des monuments historiques. Il s'agit respectivement de la pierre de Saint Gabriel (STGA) et de la pierre des Estaillades (ESTA).

L'échantillonnage de ces neuf types de « Pierre du Midi » a donc été réalisé au sein des carrières abandonnées reconnues pour avoir alimenté les monuments évalués (Barbentane, Bibemus, Caromb, Saint Gabriel, Saint Symphorien et Villeneuve) ou en activité et approvisionnant les chantiers de restauration (Crillon et Estaillades). Des blocs de taille suffisante pour mener à bien l'ensemble des caractérisations en laboratoire (~ 25 dm^3) ont été prélevés dans chacun des sites susmentionnés. La carrière de Villeneuve-lès-Avignon ayant fourni le faciès gris (VILL-G) se trouve aujourd'hui dans le jardin d'une propriété privée. De

ce fait, seule une petite quantité d'échantillon a pu être prélevée sur l'ancien front de taille, en accord avec les propriétaires. Cet échantillonnage n'a donc pas permis de réaliser l'ensemble des travaux de caractérisation présentés plus tard dans ce travail.

L'échantillonnage réalisé en carrière présente cependant un certain nombre de limites lorsqu'il s'agit d'expliquer des variations de comportement (altérabilité vis-à-vis du phénomène de desquamation en plaques) observées sur monument. En effet, nous avons pu remarquer lors de la campagne d'évaluation du degré desquamation que même sur les monuments fortement touchés par ce phénomène, toutes les assises de pierres ne sont pas desquamées. Ceci est notamment le cas sur l'église notre Dame de Grace de Barbentane (**figure II-12a** et **b**) ainsi que sur la chapelle Saint Catherine d'Aix-en-Provence (**figure II-12e** et **f**). Sur ces deux monuments certaines assises présentent un degré de desquamation fort alors que d'autres ne semblent pas affectées. Ce constat suggère sans surprise qu'en dépit d'une variation de faciès comme c'est le cas pour la pierre de Caromb (**figure II-12d**), les gisements ayant fourni ces pierres ne sont pas tout à fait homogènes. De ce fait, la probabilité d'échantillonner en carrière un bloc dont les propriétés intrinsèques diffèrent sensiblement de celles des pierres d'assise ne peut être négligée.

S'il aurait pu constituer une alternative plus représentative, l'échantillonnage directement sur les plaques produites par le phénomène de desquamation fut impossible. Les plaques formées étant d'une épaisseur rarement supérieure à 2 centimètres, l'ensemble des caractérisations expérimentales (notamment pétrophysiques et hydromécaniques) n'auraient pas pu être réalisées. L'idéal aurait été de pouvoir bénéficier d'une campagne de remplacement de pierre sur les monuments étudiés afin de pouvoir utiliser les pierres déposées comme échantillons. Ceci n'a malheureusement pas pu être le cas.

2. Description macroscopique et pétrographique

Les neuf échantillons sélectionnés pour la présente étude sont présentés dans le **tableau II-8**.

TYPE DE PIERRE	DEGRE DE DESQUAMATION	SOUS-BASSIN
BARB	+ +	Alpilles
BIBE	+ +	Aix-en-Provence
CARO-G	+ +	Avignon-Carpentras
CARO-J	+	Avignon-Carpentras
CRIL	+	Avignon-Carpentras
ESTA	–	Apt
STGA	–	Alpilles
STSY	+	Apt
VILL-G	+ +	Avignon-Carpentras

TABLEAU II-8. Différents échantillons de « Pierre du Midi » sélectionnés dans le cadre ce travail. Leur degré de desquamation en plaques respectifs ainsi que leur sous-bassin d'extraction sont aussi rappelés.

2.1 Description macroscopique

L'aspect macroscopique de huit (sauf VILL-G) de ces échantillons est visible sur les **figures II-16** et **II-17**.

Comme cela a déjà été remarqué, une large variabilité de teinte et de taille de grain est observable sur cet ensemble d'échantillons. Par exemple, la pierre de Saint Symphorien présente un grain fin alors que les pierres de Caromb jaune et de Crillon présentent un grain grossier au sein duquel des fragments de bioclastes peuvent être distingués à l'œil nu. Cette variabilité correspond à l'hétérogénéité des conditions de dépôts et d'évolution de ces pierres sédimentaires.

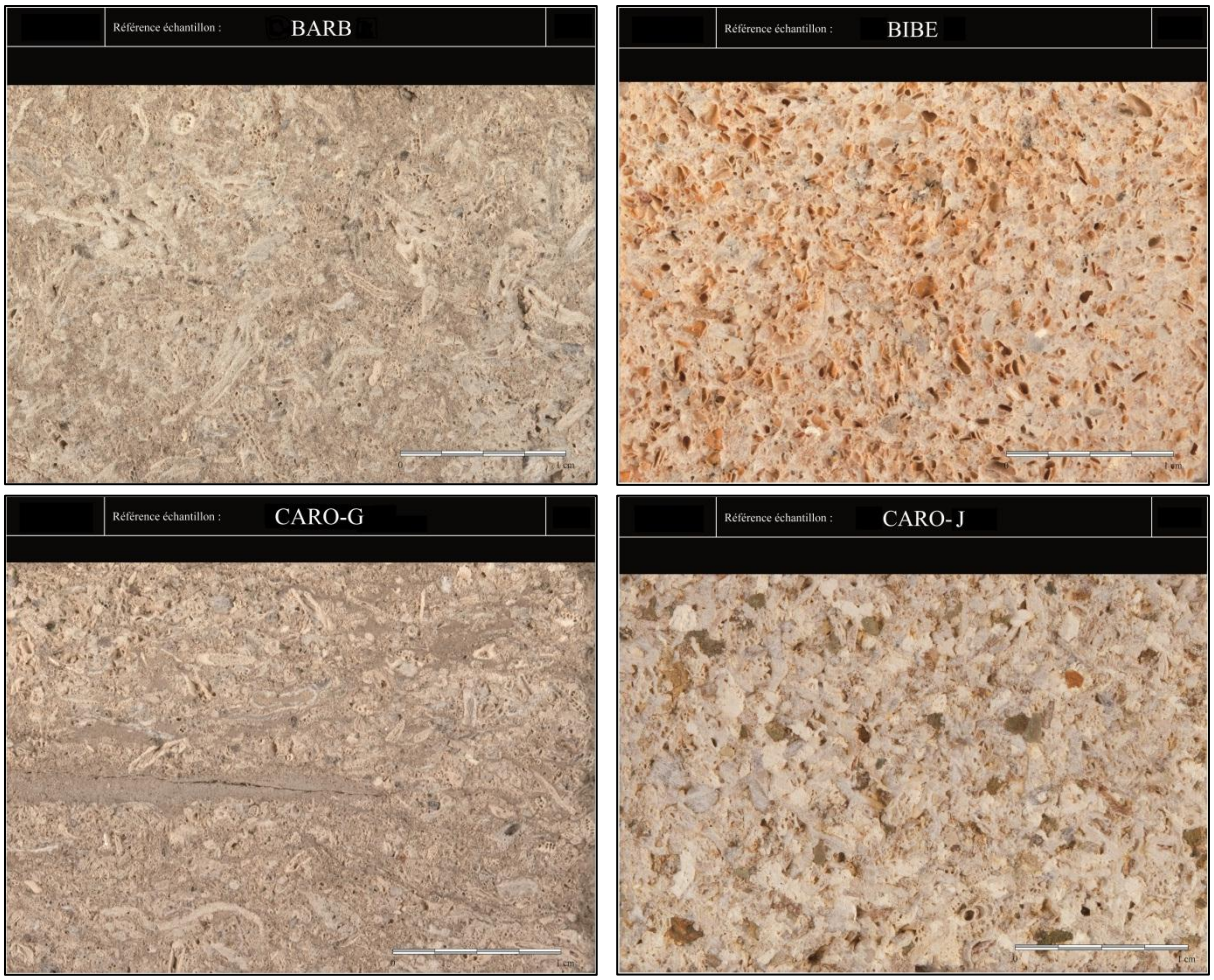


FIGURE II-16. Clichés photographiques des échantillons BARB, BIBE, CARO-G et CARO-J sélectionnés pour l'étude.

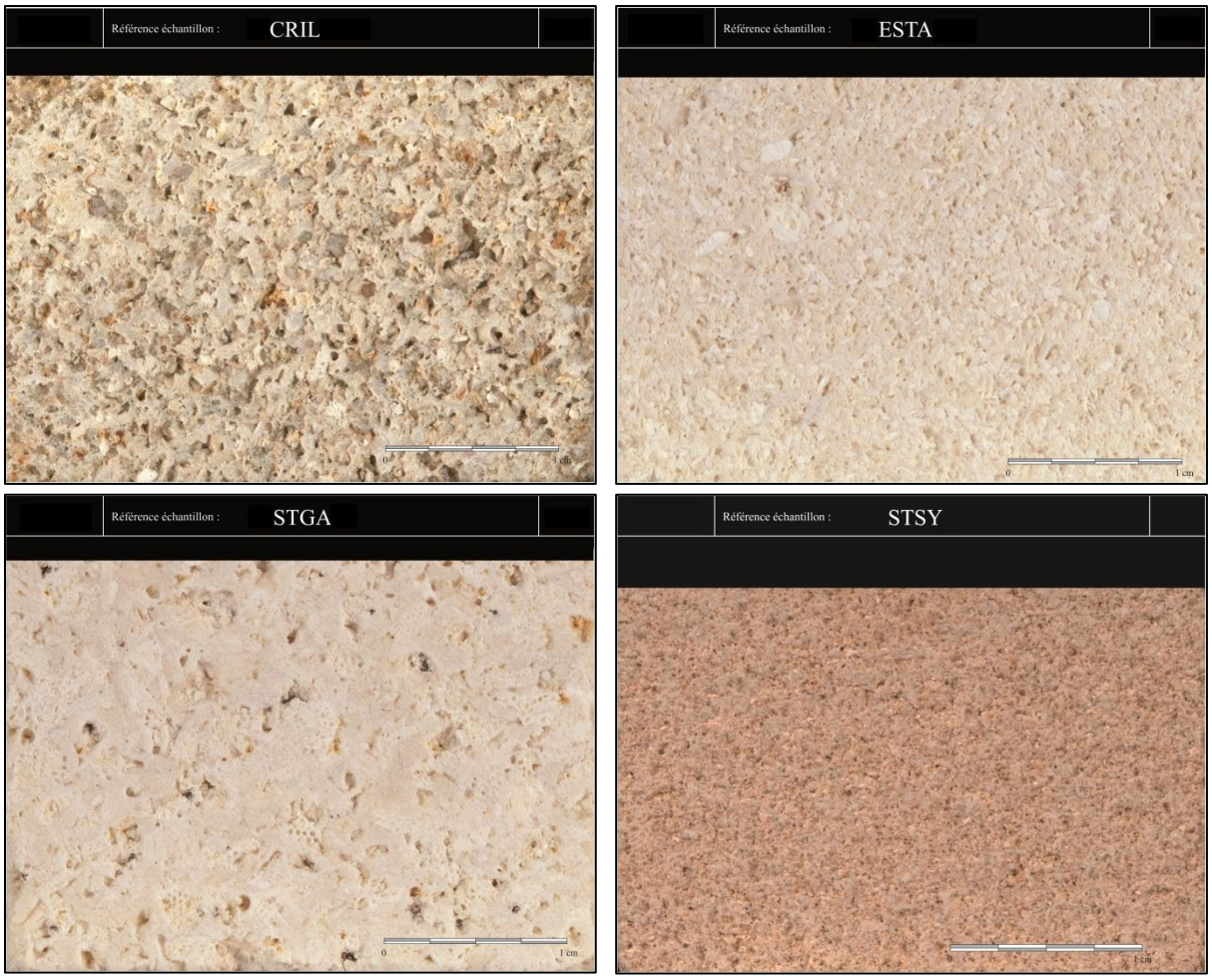


FIGURE II-17. Clichés photographiques des échantillons CRIL, ESTA, STGA et STSY sélectionnés pour l'étude.

2.2 Préparation des échantillons

Afin d'observer les différents types de « Pierre du Midi » en microscopie photonique (et plus tard en microscopie électronique) des lames minces ont été réalisées. Pour ce faire, des fragments parallélépipédiques (3 x 4 x 1 cm) de pierre ont été découpés dans les blocs et enrobés dans une résine de type lakeside. Les « talons » ainsi produits ont ensuite été collés sur des lames de verre de 12 cm^2. L'épaisseur des pierres a enfin été réduite à 30 µm au cours d'une série d'opération de découpage et de polissage à l'aide de poudres abrasives de granulométries décroissantes. Ces opérations ont été réalisées dans le laboratoire du CICRP.

2.3 Appareillages utilisés

La définition des caractéristiques pétrographiques des échantillons a été effectuée grâce à l'observation des lames minces à l'aide d'un microscope photonique polarisant. Un microscope Olympus BX-51 permettant des observations en lumière polarisée (LP) ou en

lumière polarisée et analysée (LPA) a été utilisé à cet effet. Chaque échantillon a ensuite été défini à l'aide des classifications usuelles des roches sédimentaires établies par Dunham (1962), et Folk (1973).

En complément de la description pétrographique, certaines caractéristiques des échantillons ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB est un outil d'observation basé sur l'interaction d'un faisceau électronique incident avec la surface d'un échantillon. Parmi les nombreuses interactions entre les électrons incidents et les atomes composant l'échantillon, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons x sont détectés par l'appareil. Dans le cadre de cette partie, des observations microstructurales ainsi que des cartographies élémentaires ont été réalisées à l'aide d'un MEB de type JEOL JSM 6320 F (émission d'électron par cathode froide à effet de champs) couplé avec un détecteur de type spectromètre à énergie dispersive (EDS) de marque Bruker (laboratoire du CINaM/CNRS). Toutes les observations en mode électrons secondaires ont été réalisées sur des fragments d'échantillon. Par ailleurs, toutes les analyses élémentaires en mode électrons rétrodiffusés ont été faites sur les lames minces préalablement étudiées au MOLP. Quelle que soit leur forme, les échantillons ont été rendus conducteurs par métallisation au carbone avant d'être introduit dans le MEB.

2.4 Résultats

L'aspect des échantillons de « Pierre du Midi » sous le microscope photonique peut être observé sur les différents clichés photographiques des **figures II-18** et **II-19**. Ces clichés ont été réalisés en lumière polarisée non analysée (LP) à faible grossissement (x 25) afin de permettre l'évaluation de la texture des échantillons et l'identification des principaux constituants.

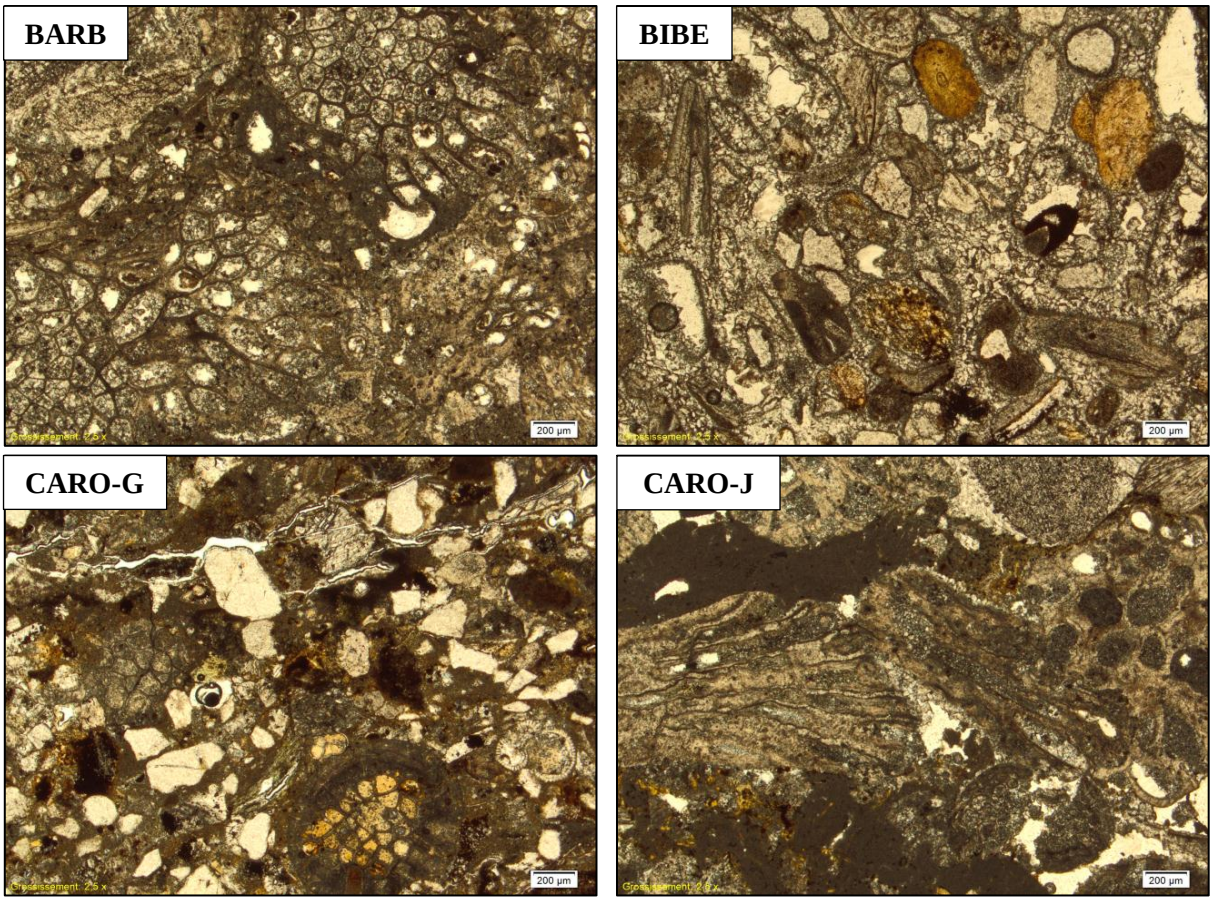


FIGURE II-18. Clichés photographiques des lames minces sous le microscope photonique en lumière polarisée non analysée (grossissement x 25) appartenant aux échantillons BARB, BIBE, CARO-G et CARO-J.

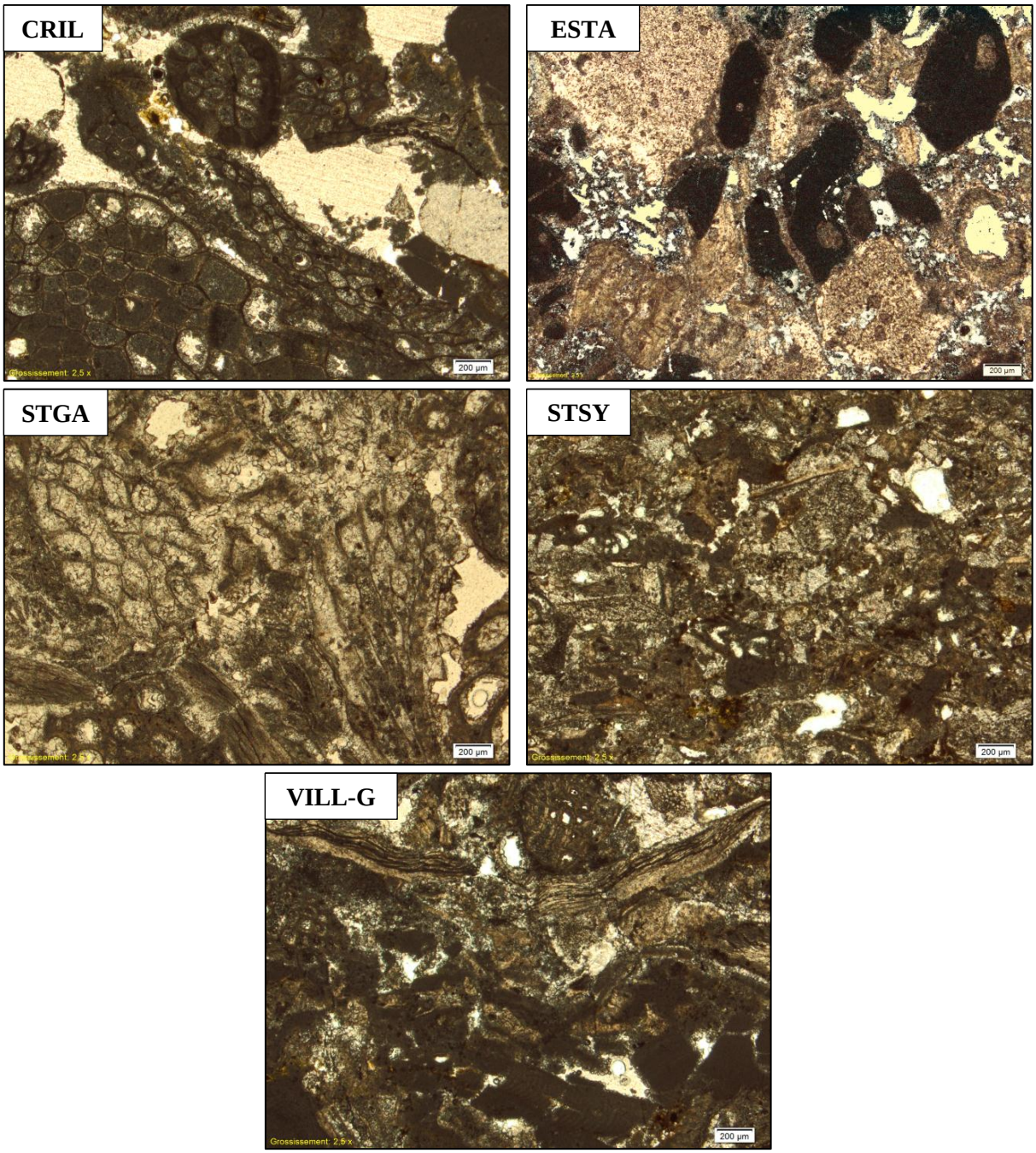


FIGURE II-19. Clichés photographiques des lames minces sous le microscope photonique en lumière polarisée non analysée (grossissement x 25) appartenant aux échantillons CRIL, ESTA, STGA, STSY et VILL-G.

Tout d'abord, un certain nombre d'éléments figurés, plus ou moins fragmentés peuvent être identifiés au sein de ces roches calcaires. On distinguera les éléments figurés carbonatés (bioclastes), des éléments détritiques terrigènes.

Parmi les bioclastes reconnus on trouve :

- des Algues rouges (AR) autrement appelées Rhodophytes ;
- des fragments de Mollusques appartenant principalement à la classe des bivalves (BIV) ;

- des Coraux tels que les Polypiers et les Bryozoaires (BRY) montrant des structures foliées dans un sens et des zoécies en formes de « ruche d'abeilles » dans l'autre sens ;
- des fragments d'Echinodermes (ECH) sous formes de plaques affectées de « pitting » ;
- et des Foraminifères (FOR) parmi lesquels on peut distinguer notamment des nummulites et des milioles.

Leurs proportions relatives et leurs tailles varient d'un échantillon à l'autre (**figures II-18** et **II-19**). Par exemple, les échantillons BARB, CARO-J, CRIL, ESTA et STGA sont majoritairement composés de Coraux (Polypiers et Bryozoaires) et d'Algues rouges de grande taille (> 500 µm). Cette association biologique semble correspondre au type RHODOALGAL. A l'inverse, les échantillons CARO-G, STSY et VILL-G sont constitués de fragments de Bivalves, de Foraminifères et de Bryozoaires de taille inférieure à 200 µm. Ils peuvent être regroupés sous l'association biologique MOLECHFOR. Par ailleurs, les éléments figurés carbonatés de l'échantillon BIBE s'apparentent à des intraclastes (INT). Ils sont composés de fragment de bioclastes ou de sédiments ayant été remaniés pour former de nouveaux grains dont les contours ne correspondent pas aux contours originels. Enfin, au sein des échantillons CARO-J, ESTA, VILL-G, on note la présence de lithoclastes (LIT) de micrite ne présentant aucune structure interne.

Les éléments détritiques terrigènes reconnus dans les différents échantillons sont les grains de quartz (QTZ), de feldspath, de muscovite (rare) et d'oxy-hydroxyde de fer (OXY). La forme extérieure des grains de quartz (majoritairement nette et anguleuse) témoigne de leur faible transport avant leur dépôt. Cet aspect montre qu'ils appartiennent à une fraction de sables dunaires côtiers, entraînés en mer et incorporés à la sédimentation carbonatée générale (Triat, 1982). Des enrichissements ferrugineux sont observés en bordures des bioclastes (CARO-G et CARO-J, **figure II-18**). De plus, des amas de glauconie (GLA) sous la forme de péloïdes de couleur verte (**figure II-20**, CARO-G) ainsi que des remplissages glauconieux dont la coloration pléochroïque va du vert à l'ocre brun (**figure II-20**, BARB et CARO-J) sont observés au sein de tous les échantillons sauf ESTA. Ces éléments figurés sont d'aspect microcristallin.

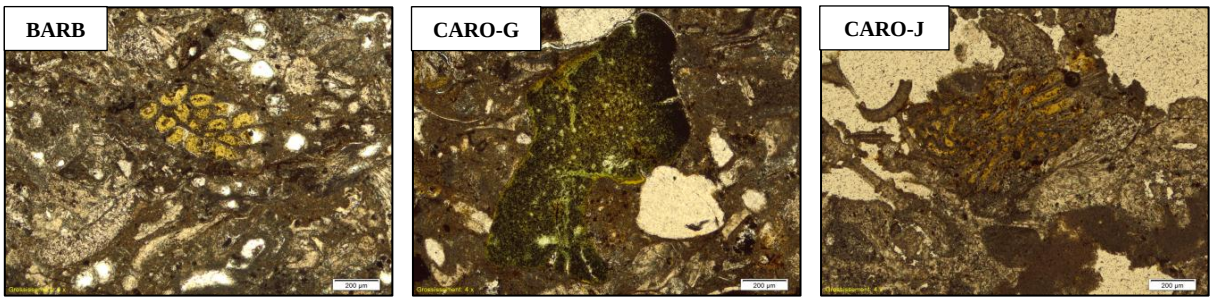


FIGURE II-20. Clichés photographiques de glauconie et de remplissage glauconieux sous le microscope photonique en lumière polarisée non analysée (grossissement x 40).

La composition chimique de ces remplissages glauconieux a été étudiée par le biais de la microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur les lames minces d'échantillons. La **figure II-21** est constituée des cartographies chimiques élémentaires obtenues et traduisant la composition chimique d'un remplissage glauconieux de Bryozoaires présents dans l'échantillon CARO-J. Alors que le contour du Bryozoaire est

majoritairement constitué de calcium (Ca), l'intérieur des loges est composé d'un mélange dominé par le silicium et l'aluminium (Si > Al > Fe > K). Ceci témoigne de la présence d'alumino-silicates dans la composition minéralogique du remplissage glauconieux. La nature minéralogique de ces alumino-silicates devra cependant être précisée par d'autres méthodes. Ce sujet sera abordé lors de la partie IV portant sur la définition et la quantification du cortège de phyllosilicates.

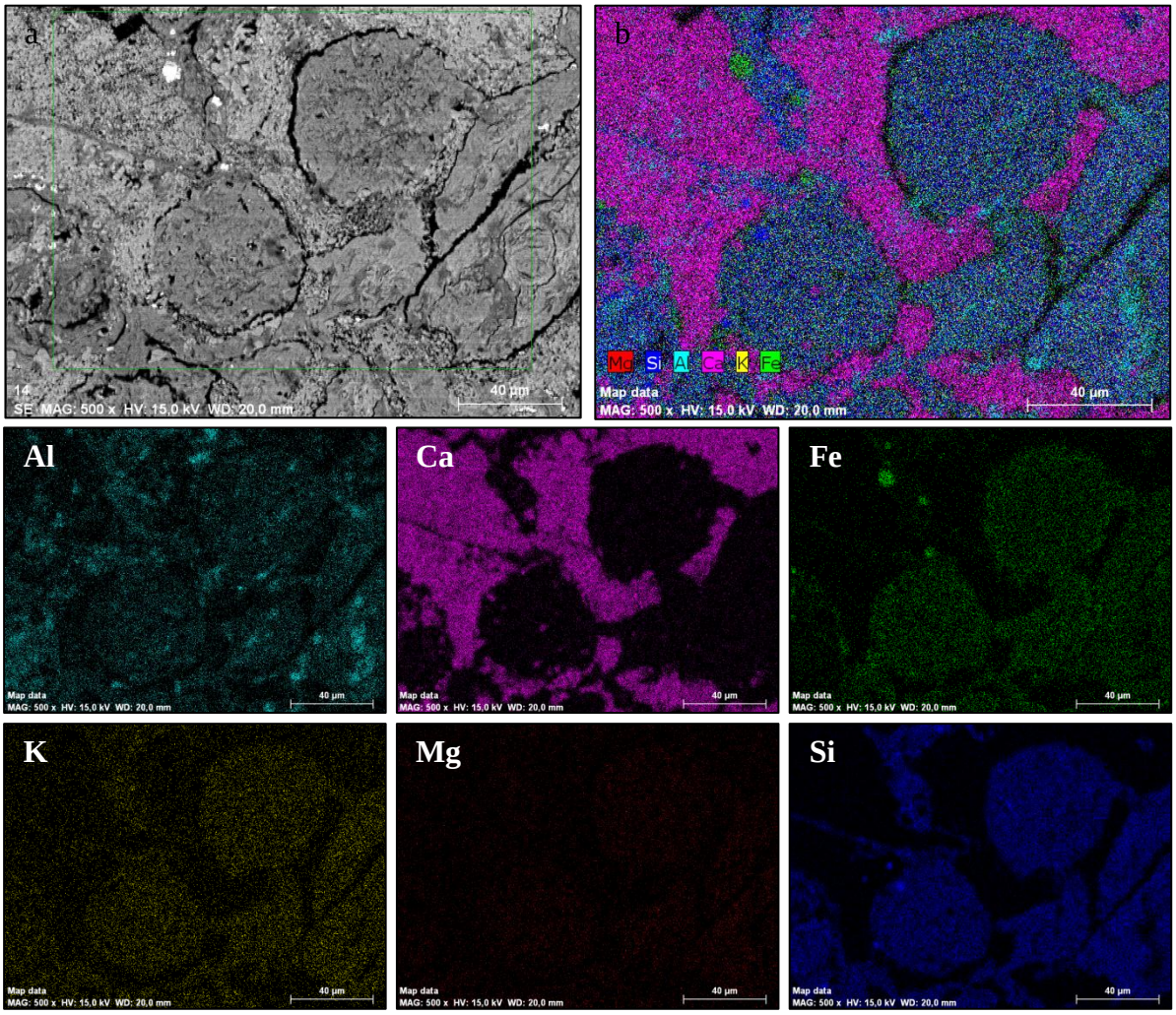


FIGURE II-21. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur un remplissage glauconieux de l'échantillon CARO-J avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg et Si).

La phase de liaison comprise entre les différents éléments figurés est variable en termes de nature et de proportion relative. Dans tous les cas, cette phase de liaison est observable entre les éléments figurés et à l'intérieur (remplissage) de certains bioclastes (Bryozoaires et Foraminifères notamment).

Les échantillons BIBE et STGA (**figures II-18** et **II-19**) présentent un ciment sparitique équigranulaire composé de cristaux de calcite discernable au microscope photonique et dont la taille est de plusieurs dizaines de microns. L'observation au MEB des cristaux de calcite composant ce ciment (**figure II-22**) montre qu'ils possèdent des arêtes fines et régulières, ainsi que des sommets bien définis. Ceci caractérise la cristallisation

diagénétique géodique sans contrainte (Triat, 1982) qui a permis la cristallisation lente des cristaux de calcite. Ce ciment est donc post-sédimentaire.

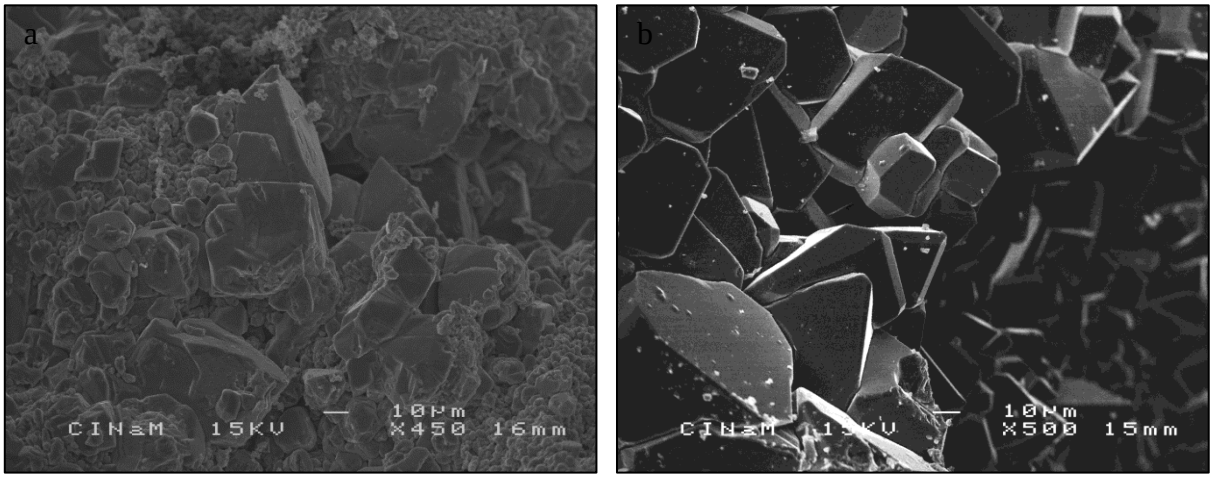


FIGURE II-22. Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires (SE) des cristaux de calcite composant le ciment sparitique des échantillons (a) STGA et (b) BIBE.

A l'inverse, les autres échantillons (BARB, CARO-G, CARO-J, CRIL, ESTA, STSY et VILL-G) montrent une phase de liaison de type matrice microcristalline (**figure II-23**) sombre, autrement appelée micrite et dont la taille des cristaux est inférieure à 4 µm (Tucker, 1981). La composition minéralogique de cette matrice est difficilement identifiable du fait de sa faible cristallinité.

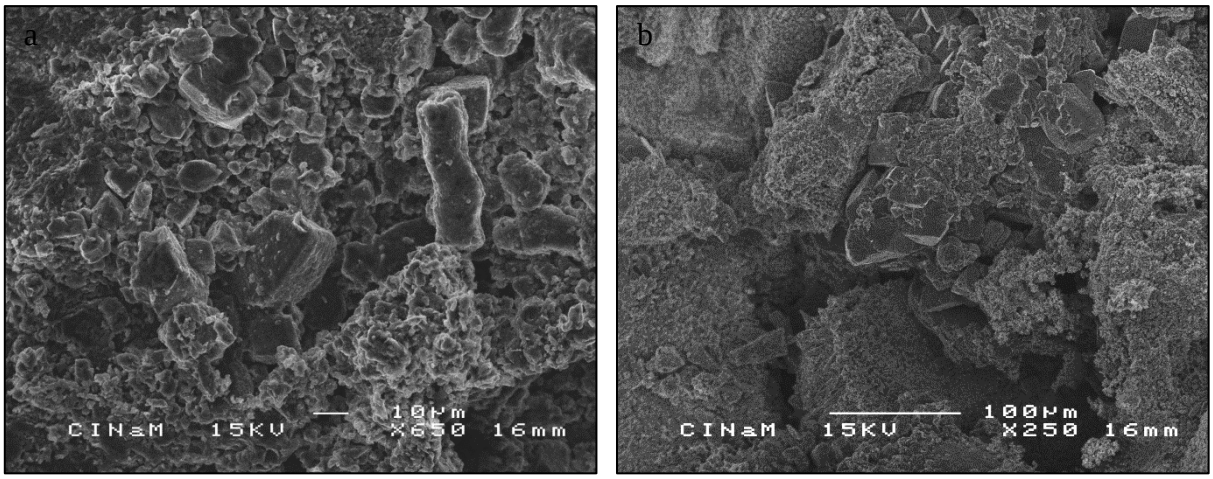


FIGURE II-23. Clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons secondaires (SE) des matrices microcristallines des échantillons (a) CARO-J et (b) STSY.

Cependant, une variation de densité s'observe entre les échantillons BARB, CARO-G et VILL-G où elle est très dense et de couleur sombre, et les échantillons CARO-J, CRIL et STSY où elle est moins dense, ce qui lui donne une teinte plus claire. La forte proportion relative de cette matrice dans les échantillons BARB, CARO-G et VILL-G semble expliquer la coloration grisâtre observée macroscopiquement et ayant donné lieu à leurs faciès distincts. La composition chimique de la matrice de l'échantillon BARB est présentée dans la **figure II-24**. On observe qu'en plus de la présence de calcium, des enrichissements en silicium (grains de quartz) existent par endroit. De plus, il semble que la matrice soit parsemée de phases

riches en Al, Si, Mg et K. Comme pour les remplissages glauconieux, il pourrait s'agir d'alumino-silicates de type phyllosilicates dont la nature minéralogique devra être déterminée par la suite. Il semble donc qu'une fraction non négligeable de marne (mélange de calcaire et d'argile, Foucault & Raoult, 2005) ait été incorporée au cours du dépôt de ces sédiments.

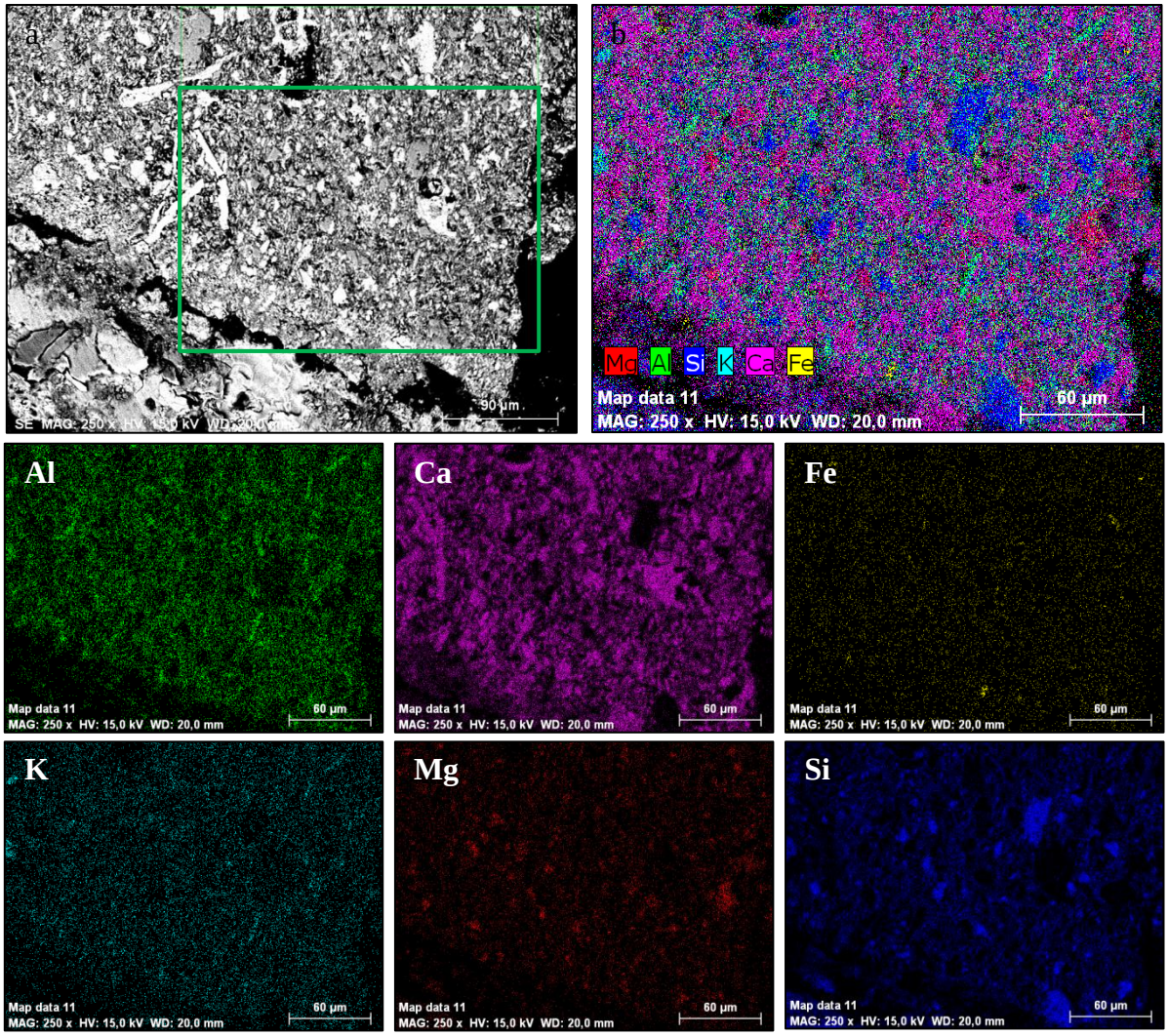


FIGURE II-24. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur la matrice de l'échantillon BARB avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces différents éléments.

Le litage stratigraphique observable à l'échelle macroscopique est peu visible en microscopie photonique. La porosité, correspondant aux espaces non occupés par des grains ou une phase de liaison, de ces échantillons est à la fois inter et intra corpusculaire. Elle représente une proportion importante (> 20 %) des échantillons CARO-J, CRIL, ESTA et VILL-G. De plus, une porosité de fissure est observée dans l'échantillon CARO-G.

L'ensemble des critères de description pétrographique permettant de définir ces échantillons de « Pierre du Midi », dont les proportions relatives de différents éléments figurés, sont regroupés dans le **tableau II-9**.

ECHANTILLON	ELEMENTS FIGURES										PHASE DE LIAISON		POROSITE (%)	CLASSIFICATION (Dunham, 1962)
	Carbonatés							Détritiques			Type	Teinte		
	AR	BIV	BRY	ECH	FOR	LIT	INT	QTZ	OXY	GLA				
BARB											micrite intra et intergranulaire	sombre	15 - 20	packstone à bioclastes
BIBE											sparite intergranulaire	claire	5 - 10	grainstone à intraclastes
CARO-G											micrite intergranulaire	sombre	5 - 10	packstone à bioclastes
CARO-J											micrite intra et intergranulaire	claire	15 - 20	packstone à bioclastes
CRIL											micrite intra et intergranulaire	claire	20 - 25	packstone à bioclastes
ESTA											micrite intergranulaire	claire	25 - 30	packstone à bioclastes
STGA											sparite intra et intergranulaire	claire	5 - 10	grainstone à bioclastes
STSY											micrite intergranulaire	claire	10 - 15	packstone à bioclastes
VILL-G											micrite intra et intergranulaire	sombre	10 - 15	packstone à bioclastes

TABLEAU II-9. Description pétrographique des lames minces de « Pierre du Midi »

En somme, les échantillons de calcaires bioclastiques étudiés peuvent être classés sous l'appellation de packstones à bioclastes (BARB, CARO-G, CARO-J, CRIL, ESTA, STSY et VILL-G) et de grainstone à bioclastes (STGA) ou à intraclastes (BIBE) selon Dunham. Il s'agit, par ailleurs, de biomicrites (BARB, CARO-G, CARO-J, CRIL, ESTA, STSY et VILL-G) ou de biosparites (STGA et BIBE) selon la classification de Folk.

3. Caractérisation minéralogique

Afin de définir la nature minéralogique des grains constitutifs cristallisés des pierres observées en lames minces, la diffraction des rayons X a été utilisée.

3.1 Diffraction de rayons X

Cette technique, par le biais de la méthode des poudres désorientées, mesure les distances entre les plans du réseau cristallin (distances interréticulaires) des minéraux présents dans un mélange. Ces distances, ainsi que leurs intensités relatives permettent d'identifier le cortège minéralogique des pierres.

3.1.1 Principe de la méthode

Les conditions de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (**figure II-25**) sont définies par la loi de Bragg (**équation II-1**) :

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta \qquad \textit{(II-1)}$$

avec n : l'ordre de diffraction ; λ : la longueur d'onde du rayonnement incident ; d : la distance interréticulaire et θ : l'angle d'incidence des rayons X.

L'ensemble de 3 à 5 distance interréticulaire *d*, associée à une famille de plans *hkl* (cf. PARTIE I § IV.*1.1*), permet de diagnostiquer un système cristallin ainsi que les atomes composant la maille cristalline. Une phase cristalline donnée est donc facilement mise en évidence par les raies de diffraction de rayons X qu'elle présente.

Cependant, la polycristallinité des poudres d'échantillons naturels rend les diffractogrammes complexes. Afin de pallier cette complexité, des logiciels d'identification des phases cristallisées à partir des distances interréticulaires et des rapports d'intensités des principales raies de diffractions ont été développés. Ils permettent de tirer des diffractogrammes expérimentaux une information qualitative sur les phases minérales bien cristallisées composant une poudre d'échantillon. Le seuil d'identification d'une phase cristalline par cette technique est compris entre 1 et 5 %.

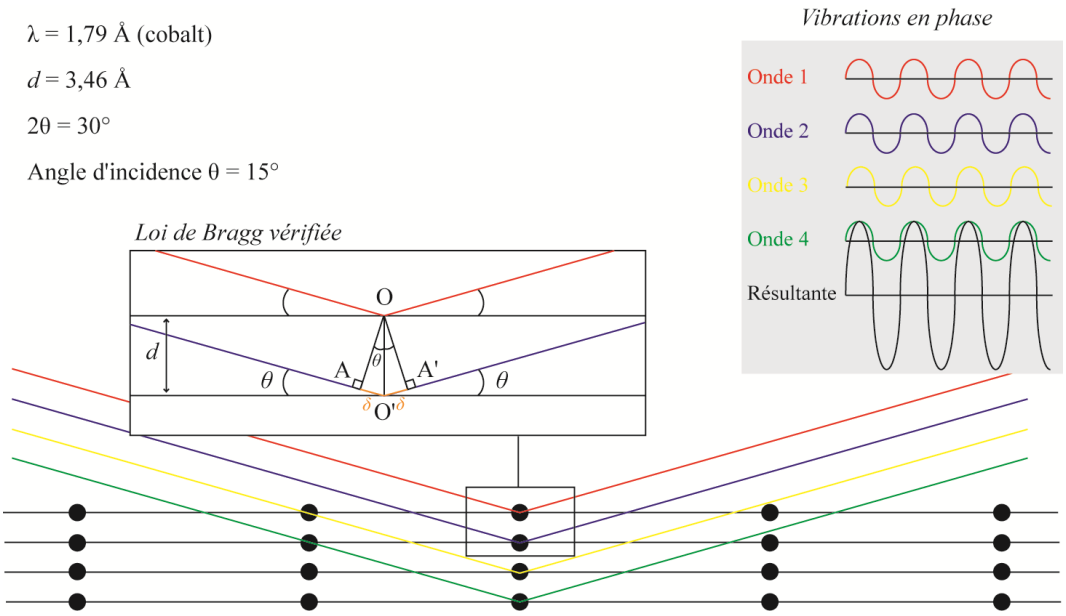


FIGURE II-25. Représentation schématique des vibrations en phase d'une famille de plans réticulaires équidistants séparés par une distance *d* constante et vérifiant la loi de Bragg (d'après Bouchet *et al.*, 2000).

3.1.2 Appareillage utilisé

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Focus (laboratoire du CICRP). Dans cet appareil, les rayons X sont émis à partir d'un générateur constitué d'une anode de Cobalt ($\lambda_{Co\ K\alpha}$ = 1,79026 Å). Les rayons X, subissant une diffraction lors de leur passage dans les plans atomiques de l'échantillon, sont enregistrés par un détecteur Lynx'Eye. Les tailles de la fente de divergence et des deux fentes de Soller sont respectivement de 0,3° ; 2,5° et 2,5°. L'intensité des rayons X diffractés par les échantillons en poudre a été collectée pendant 1 seconde à chaque intervalle angulaire de 0,02 °2θ sur un domaine allant de 3 à 70 °2θ.

L'identification des phases cristallines a été effectuée à l'aide du logiciel EVA ® (Bruker) par comparaison avec les données de la base du Joint Committee for Powder Diffraction Files (ICDD-JCPDS).

3.1.3 Préparation des échantillons

Dans un premier temps, les échantillons bruts, réduits en poudre (< 100 µm) dans un mortier en agate, ont été analysés. En raison de la prédominance de la calcite ($CaCO_3$) observée sur les diffractogrammes de rayons X de poudre totale, environ 100 g de chaque échantillon ont été soumis à une attaque acide ménagée (acide acétique à 20 %) dans l'objectif

de dissoudre les carbonates. Au cours de cette attaque acide, le pH a été contrôlé en permanence et maintenu au-dessus de 5 pour préserver les phyllosilicates de toute dissolution comme cela est recommandé par Moore & Reynolds (1989).

Les fractions insolubles des échantillons ont été pesées une fois que l'attaque a été jugée complète (absence de calcite dans les diffractogrammes de rayons X) et leurs pourcentages massiques ont été calculés par rapport aux 100 g de matière initiale. De plus, la minéralogie de ces fractions insolubles a été étudiée par diffraction de rayons X afin d'identifier des minéraux dont les pics de diffraction auraient pu être masqués dans les poudres totales.

3.1.4 Minéralogie globale

Les diffractogrammes expérimentaux acquis sur les poudres totales des échantillons sont présentés dans la **figure II-26**.

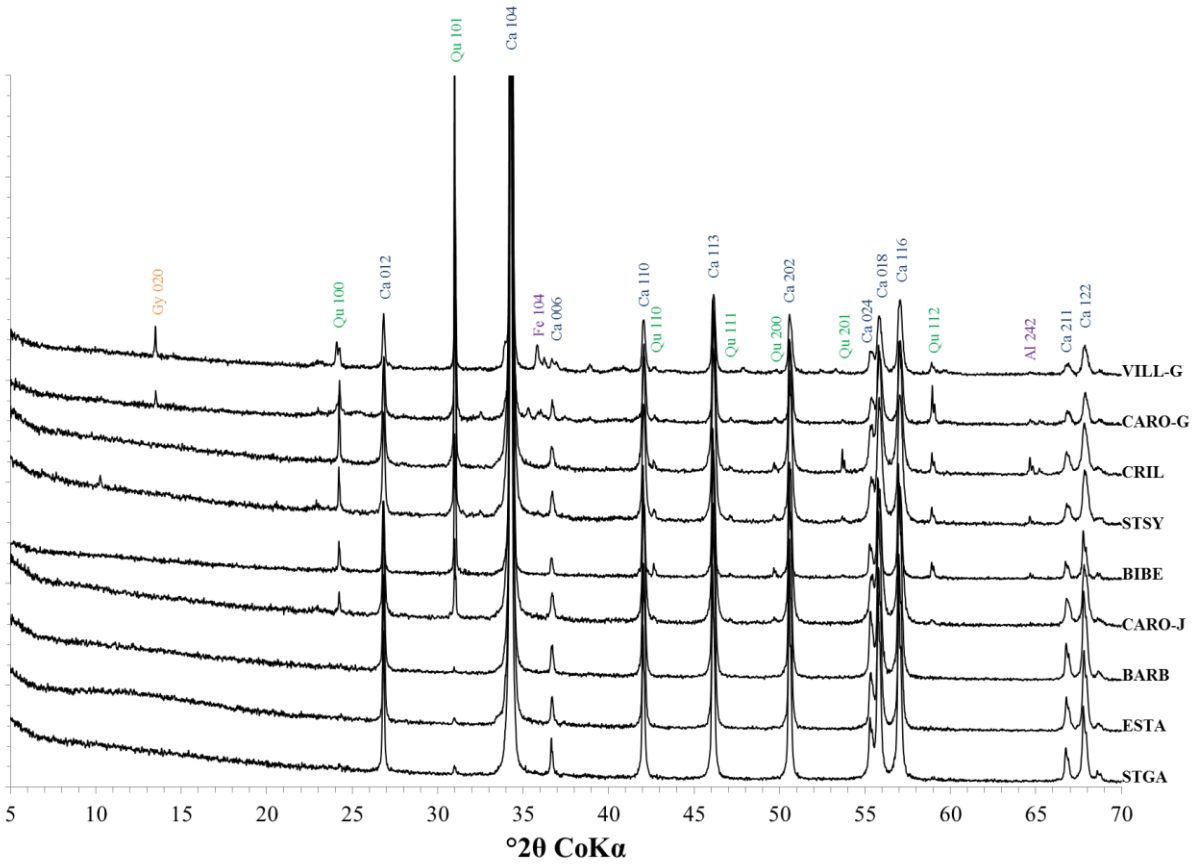


FIGURE II-26. Diffractogrammes de rayons X sur poudre totale des échantillons. Avec, *Ca* : calcite, *Qu* : quartz, *Gy* : gypse et *Fe :* feldspath alcalin. Les indices de Laue (indices de Miller (*hkl*) x l'ordre de la diffraction) sont indiqués pour chaque pic de diffraction.

Cette figure permet d'évaluer la composition minéralogique majoritairement dominée par la calcite des échantillons de « Pierre du Midi » (BARB, ESTA et STGA notamment). En

plus de ce minéral, une proportion variable de quartz et d'albite est observée. Enfin, les échantillons VILL-G et CARO-G présentent une légère proportion de gypse. Cette composition majoritaire de calcite est en accord avec les observations pétrographiques. En effet, les éléments figurés carbonatés ainsi que la phase de liaison de tous les échantillons sont composés de ce minéral.

3.1.5 Minéralogie de la fraction insoluble

A la suite de l'attaque acide (acide acétique), la fraction résiduelle de chaque échantillon a été quantifiée (**tableau II-10**) et étudiée par diffraction de rayons X sur poudre désorientée. Les résultats de cette deuxième étude par diffraction de rayons X sont présentés dans la **figure II-27**. L'échantillon ESTA est absent de cette figure car aucune fraction insoluble à l'acide acétique n'a pu être récupérée après l'attaque acide.

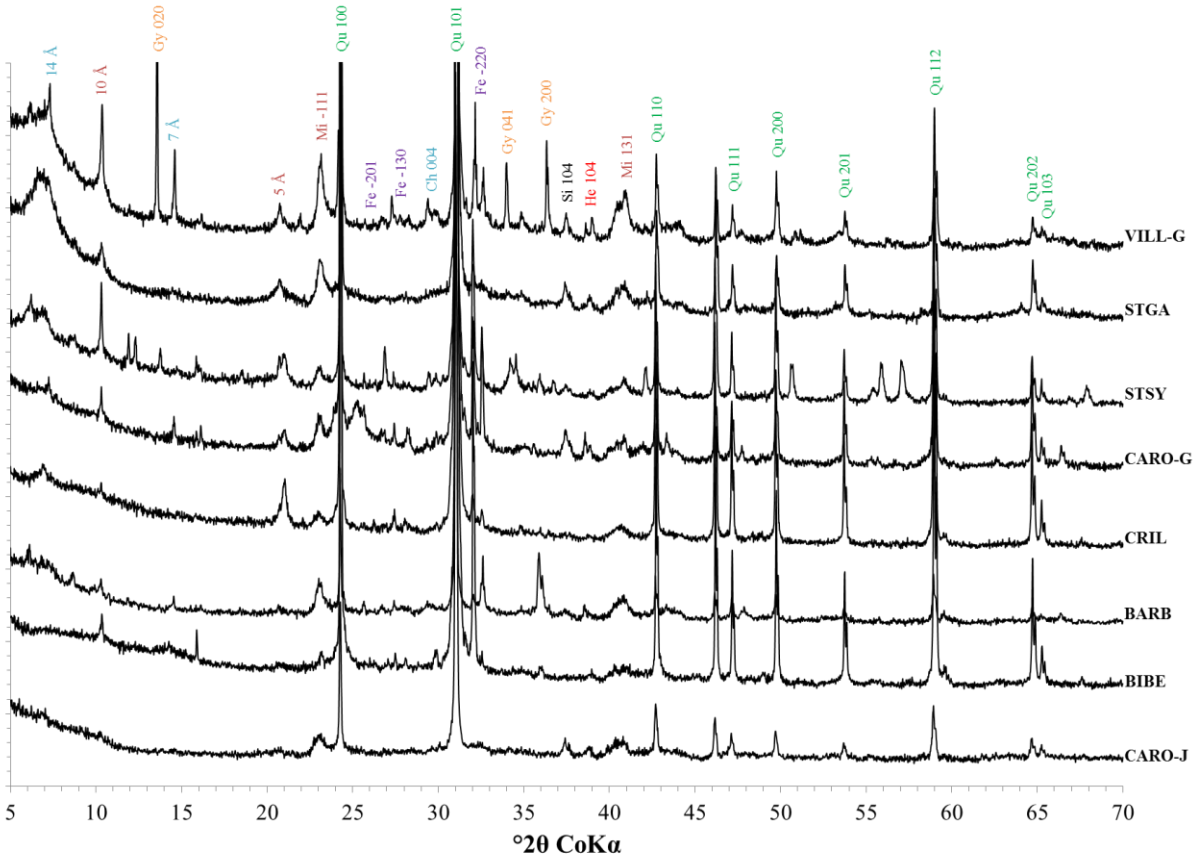


FIGURE II-27. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de la fraction insoluble à l'acide acétique des échantillons. Avec, *Ch* : chlorite, *Mi* : mica, *Gy* : gypse, *Qu* : quartz, *Fe* : feldspath alcalin, *Si* : sidérite et *He* : hématite. Les indices de Laue (indices de Miller (*hkl*) x l'ordre de la diffraction) sont indiqués pour chaque pic de diffraction.

3.2 Calcimétrie Bernard

Le pourcentage de $CaCO_3$ des échantillons a été déterminé par « calcimétrie Bernard » selon la norme NF X 31-105 dans les laboratoires du BRGM. Pour chaque échantillon, environ 300 mg de poudre totale (< 100 µm) ont été mis en contact avec une solution d'acide chlorhydrique à 10% (2,78 N). Le volume de dégagement gazeux (CO_2) consécutif à la réaction a été mesuré, puis rapporté à celui dégagé par un échantillon de référence ($CaCO_3$ pur). Etant donné que c'est le volume de CO_2 produit lors de la réaction qui permet de mesurer la teneur en $CaCO_3$, la dissolution partielle d'autres minéraux (phyllosilicates par exemple) n'altère pas les résultats. Ces résultats sont exprimés en pourcentage de $CaCO_3$ avec une incertitude de l'ordre 0,9 % liée à la lecture du volume gazeux dégagé.

3.3 Composition minéralogique

Le **tableau II-10** montre la composition minéralogique des échantillons étudiés, déduite des résultats de diffraction de rayons sur poudre désorientée et de calcimétrie Bernard (% $CaCO_3$).

ECHANTILLON	Calcimétrie Bernard	FRACTION INSOLUBLE								Σ
		Quartz	Feldspath	Sidérite	Hématite	Gypse	Phyllosilicates			
	% $CaCO_3$						10 Å	14 Å	%	%
BARB	89,5	***	**				*	*	13,6	103.1
BIBE	85,2	***	**				tr		15,7	100.9
CARO-G	90,4	***	**	*	*	*	*	*	28,1	118.5
CARO-J	93,0	***	*	*	*		*		6,5	99.5
CRIL	80,7	***	*				*		14,4	95.1
ESTA	100								0.0	100.0
STGA	96,5	***	tr	*	*		*		0,8	97.3
STSY	90,4	**				*	*	tr	13,7	104.1
VILL-G	78,0	***	**	*	*	**	*	*	14,2	92.2

TABLEAU II-10. Composition minéralogique globale des échantillons étudiés d'après les résultats de calcimétrie Bernard et de DRX sur poudre de la fraction insoluble.

A partir des résultats de la caractérisation minéralogique, les échantillons de « Pierre du Midi » se trouvent, sans surprise, être majoritairement (entre 78 et 100 %) composés de calcite. Minéralogiquement, les fractions insolubles à l'acide acétique sont constituées de quartz et de feldspaths dans tous les cas. De plus, la plupart des échantillons présentent de l'hématite (α-Fe_2O_3), de la sidérite ($FeCO_3$) ainsi que des phyllosilicates à 10 et 14 Å. Ces minéraux accessoires composent la fraction détritique ainsi que les remplissages ferrugineux et glauconieux (**figure II-21**) décrits en microscopie photonique et électronique. Les phyllosilicates à 14 Å (correspondant à la famille des chlorites) identifiés dans les échantillons de faciès gris (BARB, CARO-G et VILL-G), sont probablement des minéraux hérités pouvant être associés à la matrice microcristalline (**figure II-24**) et expliquant la coloration grisâtre de ces échantillons.

D'importantes différences entre le pourcentage massique de calcite mesuré par calcimétrie Bernard et la fraction insoluble mesurée après attaque à l'acide acétique sont notées pour les échantillons CARO-G (Σ = 118,8 %) et VILL-G (Σ = 92,2 %). Ces différences peuvent être expliquées par la différence de quantité d'échantillon analysée par ces deux techniques d'une part, et par l'utilisation de deux acides différents d'autre part. Le dosage du $CaCO_3$ par calcimétrie Bernard étant réalisée sur 300 mg d'échantillon, un manque de représentativité de la mesure peut être entraîné. Ce peut être le cas pour l'échantillon VILL-G dont la proportion de $CaCO_3$ est visiblement sous-estimée. Par ailleurs, l'utilisation de l'acide chlorhydrique dans le cadre de la calcimétrie Bernard a pu provoquer une dissolution des autres carbonates (sidérite par exemple) présents dans l'échantillon CARO-G et ainsi induire une surestimation de la proportion de calcite. Les résultats de la proportion d'insoluble étant basés sur une attaque acide plus ménagée et sur une quantité d'échantillon plus importante, ils ont été jugés plus pertinents.

4. Discussion sur l'origine sédimentologique des échantillons

La composition minéralogique et la texture des différents types de « Pierre du Midi » sont héritées des conditions sédimentologiques de dépôt et de diagénèse (Chamley, 1987 ; Boulvain, 2008). La description pétrographique des échantillons de « Pierre du Midi » à l'aide de la microscopie photonique et électronique a permis de distinguer trois associations biologiques distinctes ainsi que des variations en termes d'éléments détritiques et de cimentation. Ces caractéristiques sont le résultat de variations de position au sein de la plate-forme carbonatée et de l'apport détritique lors du dépôt, ainsi que des conditions diagénétiques postérieures au dépôt.

4.1 Positions sur la plate-forme carbonatée

Les associations biologiques discernées au sein des différents types de « Pierre du Midi » peuvent être reliées aux conditions de vie des organismes sédimentaires constitutifs. En effet, l'association générale qui englobe tous les échantillons est de type FORAMOL. Cette association est typique des zones tempérées à eau douce (Simone & Carannante, 1988) et se retrouve dans les carbonates de latitudes moyennes (Lees & Buller, 1972). Cependant, une distinction entre les faciès RHODOALGAL (BARB, ESTA, STGA, CARO-J, CRIL) et MOLECHFOR (STSY, CARO-G, VILL-G) a pu être réalisée.

Le faciès RHODOALGAL correspond à un ensemble dominé par les Algues rouges (Rhodophycées) et les Bryozoaires accompagnés parfois de Foraminifères benthiques. Cette association se retrouve en milieu tropical et a été reconnue comme dominante au Burdigalien (Besson, 2005). A partir du Burdigalien supérieur, les faciès prenant une teinte rousse se caractérisent par une association de type MOLECHFOR. Ce faciès se retrouve principalement

dans les plates-formes carbonatées d'eau froide. Les Mélobésiées disparaissent alors que les fragments de Mollusques, d'Echinodermes et de Bryozoaires dominent la fraction bioclastique. Une augmentation des apports terrigènes est aussi observée et conduit progressivement à l'apparition de faciès dits mixtes.

Malgré cette différence climatologique lors de leur dépôt, tous les échantillons observés appartiennent à des bioconstructions de plate-forme externe. On parle aussi de bioherme, c'est-à-dire de masse limitée en forme de dôme ou de lentille, exclusivement ou principalement construite par des organismes sédimentaires et renfermée dans une roche de caractère lithologique différent. La plate-forme externe de domaine marin est comprise entre la haute mer et la basse mer, c'est-à-dire dans la zone de battement des marées. Un type particulier de zone de récif positionnée en bordure de cette plate-forme peut convenir à l'explication de l'origine des dépôts étudiés. Il s'agit du SMF 12 (Boulvain, 2008) comprenant les grainstones, packstones et rudstones bioclastiques, avec prédominance de certains types d'organismes tels que les Crinoïdes, les Bivalves, et les Dasycladales.

Cet environnement de dépôt correspond à la rampe médiane, c'est-à-dire la zone située entre la base de la zone d'action des vagues de temps calme et la base de la zone d'action des vagues de tempête. La profondeur y est de plusieurs dizaines de mètres. Suivant l'importance du remaniement des bioclastes, les échantillons étudiés appartiennent soit au RF 4, soit au RF 5 (Boulvain, 2008). Dans le premier cas (BARB, CARO-J, CRIL, ESTA et STGA), il s'agit de monticules squelettiques et de récifs bioconstruits incluant des niveaux à organismes en position de vie. Le RF 5 (CARO-G, STSY, VILL-G) se distingue du type précédent par un remaniement important ainsi qu'une fragmentation des bioclastes et des stratifications obliques. Ceci témoigne de l'écart entre la position de vie des bioclastes et leur lieu de dépôt au sein de ces échantillons. Enfin, l'échantillon BIBE est particulier du fait de sa proportion d'intraclastes. Un remaniement et un transport des bioclastes encore plus important que précédemment peuvent expliquer la formation de ces intraclastes. La mise en place tardive (séquence S7 datée du Tortonien) explique cette différence.

4.2 Variabilité de l'apport détritique

Les dépôts du début et de la fin de la séquence S2 datée du Burdigalien sont donc légèrement différents en termes d'association biologique. Cette différence est aussi marquée par un enrichissement en éléments d'origine détritique lors de la mise en place des monticules de type MOLECHFOR. En effet, à la suite des différentes études sédimentologiques du bassin molassique rhodano-provençal, une augmentation de l'apport détritique a été mise en évidence (cf. § II.*2.1*) au cours du temps. De plus, cette augmentation est reconnue pour être particulièrement visible au sein des séquences de dépôts datées du Burdigalien (S2 et S3).

4.2.1 Les éléments détritiques terrigènes

La variation de l'apport détritique se manifeste expérimentalement par la différence de proportion massique de la fraction insoluble à l'acide acétique. Celle-ci varie de 7,1 $\pm$ 6,8 % pour les échantillons de type RHODOALGAL (BARB, CARO-J, CRIL, ESTA et STGA), jusqu'à 18,7 $\pm$ 8,2 % pour les échantillons de type MOLECHFOR (CARO-G, STSY et VILL-G). L'identification des minéraux constitutifs de cette fraction insoluble en diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la prédominance d'éléments détritiques terrigènes tels que le quartz, les feldspaths ainsi que certains phyllosilicates. Il s'agit de phases minérales à 14 Å pouvant appartenir à la famille des chlorites ainsi que de phases à 10 Å pouvant appartenir aux micas tels que la muscovite. La présence de ces minéraux peut être aisément expliquée par l'érosion de roches plutoniques suite à une accélération de l'orogénèse alpine correspondant au début de la surrection.

4.2.2 Les minéraux néoformés

En plus des minéraux détritiques terrigènes, un certain nombre de minéraux identifiés en DRX peuvent avoir été formés au sein des sédiments après leurs dépôts. Ce phénomène de formation est appelée néoformation ou authigénèse.

Observée sous la forme de péloïde ou en remplissage des tests de Coraux et de Bryozoaires, la glauconie (ou remplissage glauconieux) fait partie de ces associations de minéraux néoformés. De couleur verte à brune (pléochroïque) et d'aspect microcristallin, les pellets de glauconie, ainsi que les remplissages glauconieux des tests d'organismes (Foraminifères et Bryozoaires), retrouvés au sein des roches sédimentaires marines sont reconnus pour présenter une considérable variabilité minéralogique (Meunier & El Albani, 2006 ; Baldermann *et al.*, 2012). La caractérisation minéralogique et chimique d'assemblages de ce type provenant de différentes régions a été réalisée par Odin (1988), Parron (1989) et Meunier & El Albani (2006). Il en ressort que la composition minéralogique de ces amas couvre une série minérale complète allant des smectites riches en fer au mica déficitaire appelé glauconite avec des phases intermédiaires interstratifiées.

Le processus de formation de la glauconite est reconnu sous le nom de glauconitisation. Au cours de la glauconitisation, des minéraux interstratifiés sont formés lorsque le processus de diffusion est interrompu par la sédimentation, la compaction ou la cimentation (Meunier & El Albani, 2006). Les caractéristiques pétrophysiques du sédiment (porosité, perméabilité, tortuosité) sont donc cruciales dans ce processus (Meunier & El Albani, 2006). Ces propriétés vont en effet définir la profondeur des échanges avec l'eau de mer et donc la diffusion des éléments chimiques tels que le potassium (K^+) et le fer (Fe) qui contrôlent la réaction.

Par ailleurs, la glauconie est un indicateur de faible de taux de sédimentation en environnement marin (Amorosi, 1997) et elle témoigne d'une plate-forme « ouverte » (Boulvain, 2008) où la profondeur moyenne est comprise entre 50 et 500 m (Odin, 1988).

4.3 Les conditions diagénétiques

Les principaux processus diagénétiques qui affectent les dépôts sédimentaires sont la cimentation, la dissolution, la recristallisation et le remplacement (Boulvain, 2008). La cimentation correspond à la précipitation de matière sur un substrat et à l'accroissement progressif des cristaux ainsi formés. La cimentation a pour conséquence la diminution progressive de la porosité. A l'inverse, la dissolution d'un substrat ou d'une phase diagénétique préexistante a pour conséquence l'augmentation de la porosité. La recristallisation implique un changement de cristallinité de la phase préexistante, sans modification chimique. Enfin, le remplacement implique non seulement un changement de cristallinité mais également un changement chimique et minéralogique du substrat préexistant. La dolomitisation et la silicification en sont des exemples fréquents. Les minéraux peuvent être remplacés sans que leur morphologie soit affectée. On parle, dans ce cas, d'épigénie ou de pseudomorphose.

Au sein des échantillons étudiés, peu de figures témoignant de ces processus diagénétiques sont observées. Les conditions de diagénèse correspondent à la diagénèse vadose en contexte phréatique (Le Strat, communication personnelle) qui concourt principalement à la solidification de la phase de liaison présente entre les particules bioclastiques. De ce fait, la qualité de la cimentation des particules bioclastiques semble permettre de distinguer les types de « Pierre du Midi » entre eux. En effet, Il semblerait que la matrice microcristalline observée dans la plupart des échantillons (BARB, CARO-G, CARO-J, CRIL, ESTA, STSY, VILL-G) ait évolué en ciment sparitique (BIBE, STGA) du fait de conditions diagénétiques particulières. On parle dans ce cas de néomorphisme. Le ciment sparitique observé chez BIBE et STGA présente des cristaux de calcite équigranulaires (de tailles équivalentes) ayant subi une cristallisation de type géodique.

BIBLIOGRAPHIE

Amorosi A. (1997). Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony : a tool for provenance research. *Sedimentary Geology*, 109, p. 135-153.

Baldermann A., Grathoff G.H. & Nickel C. (2012). Micromilieu-controlled glauconitization in fecal pellets at oker (Central Germany). *Clay Minerals*, 47, p. 513-538.

Besson D., Clauzon G., Couëffé R., Dexcoté Y., Ferry S., Jimenez Moreno G., Parize O., Rubino J.L., Suc J.P. & Tessier B. (2002). Le Néogène du bassin d'avant-pays rhodano-provençal, Livret-guide d'excursion, Congrès « Strati 2002 ». *Société Géol. France*, 162 p.

Besson D. (2005). Architecture du bassin rhodano-provençal miocène (Alpes, SE France). Relations entre déformation, physiographie et sédimentation dans un bassin molassique d'avant-pays. *Thèse Doct. « Dynamique et Ressources des Bassins Sédimentaires » E.N.S.M.P.*, 438 p.

Bouchet A., Meunier A. & Sardini P. (2000). Minéraux Argileux : Structure cristalline, identification par diffraction des rayons X. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod.*, Pau, Mém. 23, 136 p.

Boulvain F. (2008). Identification microscopique des principaux constituants des roches sédimentaires (notes et travaux pratiques). Cours en ligne de l'Université de Liège, 54 p.

Chamley H. (1987). Sédimentologie. Ed. Dunod, 175 p.

Demarcq G. (1962). Etude stratigraphique du Miocène Rhodanien. *Thèse Doct.*, 405 p.

Dunham R.J. (1962). Classification of carbonates rocksadding to depositional texture. *In : W.E. Ham Ed., Classification of carbonate rocks.* A.A.P.G., Tulsa, p. 108-121.

Foucault A. & Raoult J.F. (2005). Dictionnaire de Géologie. Ed. Dunod, 382 p.

Homewood P. W., Mauriaud P. & Lafont F. (2002). Best practices in sequence stratigraphy for explorationists and reservoir engineers. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod.*, Mem. 25, 81 p.

Jones B. & Desrochers A. (1992). Shallow platform carbonates. *In: Walker R.G. and James N.P. (eds): Facies models. Response to sea level change.* p. 277-301.

Lees A. & Buller A.T. (1972). Modern temperate-water and warm-water shelf carbonate sediments contrasted. *In: Marine Geology 13,* p. 67-73.

Meunier A. & El Albani A. (2006). The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, 19, p. 95-104.

Merzeraud G. (2009). Stratigraphie séquentielle : Histoire, principes et applications. *Société Géologique de France, Editions Vuibert,* 152 p.

Moore D.M. & Reynolds R.C. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *2nd ed. Oxford University Press,* New York.

Odin G.S. (1988). Green Marine Clays. Oolithic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-bearing Facies – A comparative study. Elsevier, Amsterdam, 445 p.

Parize O., Rubino J.L. & Besson D. (2001)**.** Architecture et organisation interne de corps sablo-clastiques en remplissage de complexes de vallées incisées dans le bassin Miocène d'Avignon-Carpentras. Int. Meet. « Anatomy of carbonates bodies, Marseille 2001 » field-trip guide-book, *Rapp. TOTAL – E.N.S. des Mines de Paris (Soc. Géol. France),* 40 p.

Parize O. & Rubino J.L. (2005). Les systèmes oligo-miocènes carbonatés et clastiques de Basse-Provence. Des témoins de l'évolution géodynamique de la marge provençale et du bassin d'avant-pays alpin. Excursion animée par D. Besson, R. Borgovini, G. Conesa, J.J. Cornée, F. Demory, Y. Dexcoté, C. Duvail, F. Galloni, P. Le Strat, P. Münch, J. Oudet, O. Parize, J.Y. Reynaud, J.L. Rubino. 10ième Congrès Association des Sédimentologistes Français, *Livret Guide Excursions E8/E9,* 120 p.

Parron C. (1989). Voies et mécanismes de cristallogénèse des minéraux argileux ferrifères en milieu marin. Le processus de glauconitisation : évolution minérales, structurales et géochimiques. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 411 p.

Ravenne C. (2002). Sequence stratigraphy evolution since 1970. *C. R. Palevol 1,* p. 415-438.

Rubino J.L., Lesueur J.L., Guy L. & Clauzon G. (1990) – Le Miocène inférieur et moyen du Bassin Rhodanien. Stratigraphie séquentielle – Sédimentologie. *Livret Guide Excursion ASF,* 73 p.

Scolari G. & Lille R. (1973). Nomenclature et classification des roches sédimentaires. *Bull. B.R.G.M.* n°2, IV, 125 p.

Simone L. & Carannante G. (1988). The fate of foramol (« temperate type ») carbonate platforms. *In: Sedimentary Geology 60,* p. 347-354.

Triat J-M. (1982). Pierres utiles en Provence. *Cahiers de la chamber de commerce et d'industrie de Marseille.*

Tucker M.E. & Wright V.P. (1990). Carbonate sedimentology. *Oxford, Blackwell science,* 482 p.

Vail P.R., Colin J.P., Chene R., Kuchly J., Mediavilla F. & Trifilicff V. (1987). La stratigraphie séquentielle et son application aux corrélations chronostratigraphiques

dans le Jurassique du Bassin de Paris. *Bulletin de la Société Géologique de France*, v. 8-III (7), p. 1301-1321.

Vennin E. (2010). Le role du vivant dans la formation des dépôts carbonatés. *Géosciences*, 11, p. 29-37.

PARTIE III : IDENTIFICATION, QUANTIFICATION ET LOCALISATION DES PHYLLOSILICATES

I. INTRODUCTION 133

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE 134
1. Identification des phyllosilicates 134
1.1 Séparation granulométrique 134
1.2 Saturation cationique au calcium 135
1.3 L'étude des phyllosilicates par DRX sur lames orientées 135
1.4 Préparation des lames orientées 136
1.5 Paramètres d'acquisition 136
2. Caractérisation cristallochimique (MET-EDS) 136
2.1 Principe de la méthode 137
2.2 Calibration du détecteur EDS 137
2.3 Caractérisation cristallochimique des échantillons 138
2.3.1 Calcul des formules structurales 139
2.3.2 Expression des résultats 140
3. Simulation des raies 00ℓ de diffraction de rayons X 141
3.1 Intensité diffractée par une phase discrète 141
3.1.1 La fonction d'interférence 141
3.1.2 Le facteur de structure 143
3.1.3 Le facteur de Lorentz-polarisation 145
3.1.4 Autres facteurs de correction 147
3.2 Intensité diffractée par les phases interstratifiées à deux types de feuillets 149
3.2.1 L'approche probabiliste 149
3.2.2 Les principaux types d'empilement 151
3.3 Modifications entraînées par l'introduction d'un troisième type de feuillet 153
3.3.1 Les principaux types d'empilement 153
3.4 Algorithme de simulation retenu 156
3.5 Procédure de simulation 157
3.5.1 Expression des résultats 157
3.5.2 Paramètres ajustables 157
3.5.3 Paramètres fixés 158
3.5.4 Facteur de qualité de la simulation (R_p) 158
4. Localisation des feuillets expansifs 159
4.1 A l'échelle millimétrique 159
4.2 A l'échelle micrométrique 160
4.3 A l'échelle nanométrique 160
4.3.1 Isolement des zones d'intérêt 160
4.3.2 Amincissement ionique (PIPS) 161
4.3.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 161

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX 163
1. Identification des phyllosilicates 163
1.1 Suivi massique de la fraction < 4 µm au cours des cycles de séparation 163
1.2 Description qualitative des diffractogrammes de rayons X 164
1.2.1 Le groupe I 166
1.2.2 Le groupe II 167
1.2.3 Le groupe III 168
2. Caractérisation cristallochimique 169
2.1 Calcul et validation des « k-facteurs » 170
2.2 Caractérisation cristallochimique des fractions < 4 µm 171
2.2.1 Le groupe I 172
2.2.2 Le groupe II 174
2.2.3 Le groupe III 175
2.2.4 Calcul des formules structurales moyennes 176
3. Simulation des raies 00ℓ de diffraction de rayons X 177
3.1 Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et calculés 177
3.2 Les différentes phases de phyllosilicate utilisées 182
3.3 Quantification des différentes phases 190
4. Validité des modèles structuraux proposés 192
4.1 Limites de la description qualitative des diffractogrammes de rayons X 192
4.2 Apports de l'approche utilisée pour la définition des modèles structuraux 193
4.2.1 Modifications induites par l'utilisation de phases théoriques 193
4.2.2 Validité des phases définies dans les modèles structuraux 197
4.3 Amélioration de l'interprétation des résultats MET-EDS 198
5. Le cortège de phyllosilicates de la « Pierre du Midi » 199
6. Localisation des feuillets expansifs 201
6.1 Repérage des zones d'intérêt 202
6.2 Etude au microscope électronique à balayage (MEB-EDS) 203
6.3 Amincissement ionique 209
6.4 Localisation des phyllosilicates au MET-EDS 210
6.5 Nanostructures au MET-HR 212

IV. DISCUSSION 216
1. Impact de la quantité de minéraux argileux 216
2. Impact de la proportion massique de feuillets expansifs 217
3. Répartition des feuillets expansifs dans la texture 221

BIBLIOGRAPHIE 222

I. INTRODUCTION

Au sein de la famille des phyllosilicates (cf. PARTIE I § IV.*2.2*), certains feuillets ont la propriété de gonfler en fonction des changements d'humidité relative et/ou de la teneur en eau liquide. Ces feuillets sont dits expansifs. Cependant, et jusqu'à aujourd'hui, le rôle spécifique des feuillets de phyllosilicates expansifs dans le processus de dégradation par desquamation en plaques des pierres calcaires n'a jamais été étudié. De plus, aucun travail ne s'est attaché à mettre en évidence la corrélation possible entre la quantité de ces feuillets et le degré de desquamation observé. Cela peut être expliqué par la difficulté de l'identification et de la quantification des assemblages de phyllosilicates dans les pierres calcaires. Ces assemblages peuvent avoir une origine aussi bien détritique qu'authigénétique. D'une part, les phyllosilicates d'origine détritique présentent des compositions chimiques variables héritées des processus diagénétiques qu'ils ont subi. Parmi ces processus, le transfert d'éléments dissous à travers les fluides en circulation dans les sédiments induit des évènements de dissolution et de recristallisation qui modifient partiellement la composition des minéraux. D'autre part, des phyllosilicates peuvent se former au sein des sédiments au cours de la diagénèse. Ils sont alors régulièrement constitués de feuillets interstratifiés faiblement cristallisés, et sont dits authigénétiques.

Cependant, l'objectif principal de ce travail est d'étudier le rôle des minéraux argileux dans le processus de dégradation de la « Pierre du Midi » par desquamation en plaques. Pour ce faire, une méthodologie spécifique a été développée. Cette méthodologie a nécessité, en premier lieu, une préparation des échantillons visant à en extraire la fraction inférieure à 4 µm. Les différents types de phyllosilicates présents dans les fractions < 4 µm ont été identifiés à l'aide de la diffraction des rayons X sur lames orientées. La composition chimique des différents phyllosilicates reconnus a ensuite été caractérisée par l'analyse cristallochimique des particules composant la fraction < 4 µm à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS) calibré préalablement. Une simulation complète des raies 00ℓ des diffractogrammes de rayons X des préparations orientées séchées à l'air et saturées en éthylène glycol, a été réalisée en recalculant l'intensité diffractée par le cortège de phyllosilicates en chaque point angulaire à l'aide du logiciel ASN. Pour cette simulation, un modèle structural, comprenant aussi bien des phases discrètes que des phases interstratifiées, a été défini pour chaque échantillon. Les différentes phases utilisées dans ces modèles ont enfin été quantifiées précisément. Enfin, pour certains échantillons particulièrement riches en feuillets expansifs, une étude microscopique multi-échelle (photonique et électronique) a été menée dans le but de les localiser précisément au sein de la roche.

L'impact des minéraux argileux, tant du point de l'importance de la fraction les contenant que de celui de la quantité des feuillets expansifs, sur le degré de desquamation en plaques des échantillons de « Pierre du Midi » est discuté à la fin de cette partie.

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

La méthodologie mise en place pour l'identification, la quantification et la localisation des phyllosilicates va être présentée en détail. La procédure de quantification a été appliquée à tous les échantillons sauf un (ESTA) qui ne présentait aucune fraction insoluble à l'acide acétique ($CaCO_3$ = 100 %). Cette approche originale a fait l'objet d'une publication scientifique reproduite dans son intégralité en Annexe 1.

1. Identification des phyllosilicates

Le seuil d'identification de la diffraction des rayons X sur poudre désorientée ainsi que la faible cristallinité des phyllosilicates rendent leur identification difficile à l'aide de cette technique (cf. PARTIE II § IV.2). De ce fait, leur étude nécessite un protocole analytique spécifique débutant par la séparation de la fraction granulométrique enrichie en phyllosilicates.

1.1 Séparation granulométrique

Les dimensions réduites des phyllosilicates rencontrés dans les sédiments constituent l'une de leurs caractéristiques fondamentales. Dans le domaine de la pédologie, la fraction dite « argileuse » définit l'une des trois fractions granulométriques constituantes d'un sol et comprend les composants dont la taille est inférieure à 2 µm. Cette fraction granulométrique a donc souvent été utilisée pour l'étude des phyllosilicates. Cependant, depuis quelques temps, certains auteurs s'intéressent à la fraction < 4 µm tant elle semble offrir une meilleure représentativité des phyllosilicates détritiques et authigénétiques présents dans les sédiments (Franzini *et al.*, 2007).

L'extraction des fractions granulométriques est basée sur la vitesse de sédimentation des particules supposées sphériques en solution. Pour des solutions stables, la relation entre le rayon des particules sphériques r (en m) et leur vitesse de sédimentation v (en $m.s^{-1}$) est traduite par la loi de Stockes (**équation III-1**) :

$$v = \frac{2r^2 g \Delta(\rho)}{9\mu} \qquad (III\text{-}1)$$

avec g : l'accélération de la pesanteur (9,81 $m.s^{-1}$), $\Delta(\rho)$: la différence de masse volumique entre la particule et le fluide et μ : la viscosité du fluide (Pa.s). Lors de la sédimentation des particules dans l'eau, la différence de masse volumique équivaut à la masse

volumique des phyllosilicates (ρ_{phy} ~ 2700 kg.m^{-3}). La suspension (particules + eau) est considérée comme diluée et sa viscosité est égale à celle de l'eau, soit μ = 1,002.10^{-3} Pa.s (à 20°C). En intégrant ces données, Holtzapffel (1985) définit une expression pratique du temps de sédimentation *t* (en min) au bout duquel les particules de diamètre *d* (en µm) arrivent à une profondeur *x* (en cm) (**équation III-2**) :

$$t = \frac{190x}{d^2} \qquad \textit{(III-2)}$$

En suivant cette loi, la fraction < 4 µm de chaque échantillon a été extraite de la suspension préalablement défloculée à l'aide d'hexamétaphosphate de sodium. Les prélèvements successifs des 10 cm supérieurs de la suspension ont été effectués après 1h58' (*t* = 118 minutes) de sédimentation. La masse sèche d'un prélèvement a été pesée après chaque cycle d'extraction. Enfin, la séparation de la fraction < 4 µm a été considérée terminée dès que la masse sèche du dernier prélèvement était inférieure à 1 % de la masse cumulée des prélèvements précédents. La masse totale de la fraction < 4 µm a donc été déterminée à l'issue de la séparation permettant de déterminer un pourcentage massique de minéraux argileux dans la fraction insoluble.

1.2 Saturation cationique au calcium

A la suite de la séparation granulométrique, les suspensions de fractions < 4 µm récupérées ont été progressivement saturées au calcium (Ca^{2+}). Cette saturation a été effectuée dans l'objectif de faciliter la lecture des diffractogrammes de rayons X sur lames orientées en rendant monocationiques les espaces interfoliaires accessibles à l'échange cationique. Quatre cycles comprenant une mise en contact avec une solution de $CaCl_2$ (110,9 g.L^{-1}, 1N) et un lavage à l'eau distillée ont été réalisés (Holtzapffel, 1985). Les particules ainsi saturées ont été mises en suspension dans une solution aqueuse et dispersées à l'aide d'un pistolet à ultrason. Une partie de la solution a été utilisée pour la réalisation de lames orientées (DRX) et une autre partie pour la réalisation de dépôts gouttes (MET-EDS).

1.3 L'étude des phyllosilicates par DRX sur lames orientées

Les phyllosilicates présentent des dimensions de mailles voisines selon les axes a et b, parallèles à leur allongement. Ces minéraux peuvent cependant être discriminés grâce à l'axe c* (ou distance basale, d_{001}) qui varie suivant les grandes familles de phyllosilicates (cf. PARTIE I **§** IV.*1.4*). La dimension de la d_{001} fluctue autour d'une dizaine d'angströms et peut donc être déterminée par la diffraction des rayons X dont la longueur d'onde (λ) est du même ordre de grandeur. Dans cet objectif, une technique de préparation spécifique est employée

pour la caractérisation des phyllosilicates par diffraction des rayons X : la préparation de lames dites « orientées ». Elle consiste à laisser les particules argileuses se déposer à plat sur un support afin d'orienter l'axe c* des différentes cristallites perpendiculairement à celui-ci dans le but de mieux répondre aux conditions de Bragg (cf. PARTIE II § IV.*3.1*).

1.4 Préparation des lames orientées

Après la saturation cationique au calcium, une partie des suspensions enrichies en phyllosilicates (fraction < 4 µm) a été déposée sur des lames de verre afin de réaliser des préparations orientées (Holtzapffel, 1985). Pour l'identification des phyllosilicates, trois traitements ont été appliqués à ces lames orientées. Le premier d'entre eux consiste à laisser sécher la préparation orientée à l'air dans un environnement à température et humidité relative constantes. Cette première préparation a été notée « AD » (pour Air Dried). Le second traitement vise à provoquer le gonflement des feuillets expansifs lorsqu'ils sont présents. Pour ce faire, les préparations orientées sont placées dans un dessiccateur avec une solution d'éthylène glycol pendant 24 heures. Ce type de préparation a été noté « EG » (pour Ethylène Glycol). Enfin, certains phyllosilicates présentent un comportement particulier au chauffage ce qui facilite leur identification. Les lames minces ont donc été chauffées à 500°C pendant 2 heures. Ces préparations ont donc été notées « 500 ».

1.5 Paramètres d'acquisition

L'acquisition des diffractogrammes de rayons X sur lames orientées (AD, EG et 500) a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Focus (cf. PARTIE II § IV.*3.1*). L'intensité des rayons X diffractés a été enregistrée pendant 4 secondes à chaque intervalle angulaire de 0,01426 °2θ sur un domaine allant de 2,5 à 60 °2θ Co Kα.

2. Caractérisation cristallochimique (MET-EDS)

Les analyses cristallochimiques des particules de phyllosilicates composant les fractions < 4 µm ont été opérées à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET de type JEOL JEM 2010, CINaM/CNRS) couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS de type BRUKER X-flash Silicon Drift Detector 5030). Pour ces microanalyses, une goutte de suspension de chaque fraction < 4 µm a été déposée sur une grille de cuivre

recouverte d'une membrane de carbone. L'ensemble a ensuite été séché à l'air ambiant jusqu'à évaporation complète de l'eau.

2.1 Paramètres d'acquisition

Au sein du MET, les microanalyses EDS ont été réalisées sous un grossissement de 50 000, une taille de sonde de 4L, une inclinaison de l'échantillon (tilt) de 20° en direction du détecteur, une constante de temps de 60 kcp.s^{-1}, un domaine énergétique de 20 keV et un temps de comptage corrigé de 30 s. Le diamètre du faisceau d'électrons a été réglé autour de 20 nm (200 Å) dans le but de pouvoir contenir les plus petites particules. La densité du faisceau mesurée par le système est d'environ 63,5 pA.cm^{-2}.

2.2 Calibration du détecteur EDS

Le logiciel QUANTAX développé par Bruker propose une procédure de quantification élémentaire à partir des données énergétiques des photons x reçues par le détecteur EDS du MET. Cette procédure implique le calcul de facteurs de correction appelés « *k* facteurs » définis initialement dans la méthode de Cliff et Lorimer (Cliff et Lorimer, 1975 ; Lorimer et Cliff, 1976 ; Mellini et Menichini, 1985). Ces « *k* facteurs » ont été calculés au cours de ce travail pour les émissions de photons x de la raie K_α des éléments chimiques (*x*) suivants : O, F, Na, Mg, Al, K, Ca et Fe. Pour chaque élément, le calcul du « *k* facteur » a été effectué en fonction du silicium (Si) d'après la formule suivante (**équation III-3**) :

$$k_{x/Si} = \frac{A_x}{A_{Si}} \times \frac{n_x}{n_{Si}} \times \frac{I_{Si}}{I_x} \qquad (III\text{-}3)$$

avec $k_{x/Si}$: le « *k* facteur » de l'élément *x* par rapport à Si, *A* : la masse atomique de l'élément considéré, *n* : le coefficient stœchiométrique de l'élément déduit de la formule structurale théorique de la particule analysée, et *I* : l'intensité intégrée des photons x émis après la soustraction du bruit de fond (en keV). Chaque « *k* facteur » a été calculé à l'aide de minéraux standards de composition chimique connue et homogène (**tableau III-1**).

Standard	Origine	Formule structurale
Kaolinite	*Synthèse expérimentale*	$Si_2\ O_5\ (Al_2)\ (OH)_4$
Talc	*Synthèse expérimentale*	$Si_4\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2$
Celadonite Sp1	*Parana (Brésil)*	$[Si_{3,88}Al_{0,12}]\ O_{10}\ (Al_{0,43}Fe_{0,87}Mg_{0,64})\ (OH)_2\ K_{0,91}$
Celadonite Boli	*Parana (Brésil)*	$[Si_{3,92}Al_{0,08}]\ O_{10}\ (Al_{0,3}Fe_{1,04}Mg_{0,56})\ (OH)_2\ K_{0,9}$
Muscovite	*Synthèse expérimentale*	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ K$
Polylithionite	*Synthèse expérimentale*	$Si_4\ O_{10}\ (AlLi_2)\ (OH,F)_2\ K$
Paragonite	*Synthèse expérimentale*	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ Na$
Wollastonite	*Chester (CO, USA)*	$CaSiO_3$

TABLEAU III-1. Liste des échantillons standards utilisés pour la détermination des « *k* facteurs » ainsi que leurs origines et leurs formules structurales.

Ces phyllosilicates proviennent soit de synthèses expérimentales (kaolinite, talc, muscovite, polylithionite, paragonite) réalisées dans les conditions stœchiométriques, soit d'échantillons largement étudiés par ailleurs (céladonites, wollastonite). Après le broyage, une suspension de chaque échantillon dans de l'eau distillée, a été soumise aux ultrasons et déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Dans chaque cas, dix particules isolées ont été analysées. La constance de leur taille ainsi que de leur épaisseur ont été surveillées. Les particules sont déshydratées sous le vide du MET. Une molécule d'H_2O a donc été soustraite de la formule structurale pour le calcul des coefficients stœchiométriques. Autrement dit, la base anhydre du calcul des formules structurales a été employée (cf. § II.*2.3.1*).

Les « *k* facteurs » des huit éléments ont ensuite été testés pour validation par la caractérisation cristallochimique d'une céladonite (Sp8, Parana, Brésil) de composition chimique connue. Pour ce faire, les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur les mêmes particules en microsonde électronique (WDS) et en analyse chimique (ICP-MS).

2.3 Caractérisation cristallochimique des échantillons

Une fois les facteurs correctifs définis et validés, les particules de la fraction < 4 µm de chaque échantillon ont été analysées afin d'en caractériser la cristallochimie. Les microanalyses chimiques ont été conduites sur environ cent particules par échantillon. La quantification des principaux éléments (O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca et Fe) a été réalisée en appliquant la procédure « Bruker AXS MET line mark » dans laquelle les « *k* facteurs » définis ont été intégrés.

2.3.1 Calcul des formules structurales

La composition cationique exprimée en pourcentage atomique a été utilisée pour calculer la formule structurale de chaque particule. Les calculs ont été réalisés en supposant que le fer était présent uniquement sous sa forme ferrique (Fe^{3+}). A titre de comparaison, le calcul des formules structurales avec le fer sous sa forme ferreuse (Fe^{2+}) a été fait pour un échantillon (BARB). Cependant, un certain nombre d'incohérences du point de vue de l'électro neutralité des formules structurales ont été identifiées. De ce fait, la forme ferrique a été préférée.

La méthode utilisée pour le calcul des formules structurales consiste à rapporter le nombre de cations au nombre théorique d'anions O^{2-} dans la maille cristalline. Ce nombre est appelé « base anionique » et diffère suivant le type de phyllosilicate considéré. Dans les conditions expérimentales (vide du MET et impossibilité de doser l'hydrogène), la base déshydroxylée (anhydre) peut être de trois valeurs différentes :

- de 7 oxygènes, soient 14 valences négatives ($O_5(OH)_4$) pour les phyllosilicates 1/1 (kaolinite) ;
- de 11 oxygènes, soient 22 valences négatives ($O_{10}(OH)_2$) pour les phyllosilicates 2/1 (micas, micas déficitaires, vermiculites, smectites) ;
- ou de 14 oxygènes, soient 28 valences négatives ($O_{10}(OH)_8$) pour les phyllosilicates 2/1/1 (chlorites).

La répartition des cations dans les structures a été faite conformément aux règles d'encombrement stérique et de coordinence définies par Pauling (1929) :

- le silicium est entièrement placé en site tétraédrique. S'il reste des sites vacants, la couche tétraédrique est d'abord complétée à 4 atomes par Al^{3+}, puis par Fe^{3+} ;
- l'aluminium (Al^{3+}) restant, le fer (Fe^{3+}, Fe^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}) sont placés, selon cet ordre, dans la couche octaédrique ;
- le potassium (K^+), le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{2+}) sont attribués aux sites interfoliaires ;
- enfin, le fer (Fe^{3+}) et le magnésium (Mg^{2+}) en excès sont placés dans une couche interfoliaire de type brucite dans les phyllosilicates 2/1/1.

A l'issue de la répartition des cations dans la structure anionique, la neutralité de la formule structurale doit être respectée. Ceci est vérifié par la stricte compensation des charges tétraédrique et octaédrique (charge du feuillet) par la charge interfoliaire.

2.3.2 Expression des résultats

Les résultats ont été placés dans des diagrammes ternaires (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989 cf. PARTIE I, § IV.*1.4*) de coordonnées M^+–4Si–R^{2+} (avec $M^+ = K^+ + (2 \times Ca) + Na$; 4Si = Si/4 et R^{2+} = Mg) et Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (avec Al^{VI} = Al octaédrique) dans le but de faire la distinction entre les différents types de phyllosilicates présents. Il est à noter que la position des points d'analyses sur ces diagrammes est indépendante du choix de la base anionique. Les pôles théoriques des principaux types de phyllosilicates ont aussi été placés sur les diagrammes ternaires. Leurs formules structurales ainsi que les droites de mélanges qu'ils définissent sont présentées dans le **tableau III-2**.

Référence	**Symbole**	**Formule structurale**	**Droite de mélange**
Muscovite	Mus	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ K$	Micas
Phlogopite	Phl	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ K$	
Al-Mica déficitaire	Al-DM	$[Si_{3.2}Al_{0.8}]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ K_{0.8}$	Micas déficitaires
Mg-Mica déficitaire	Mg-DM	$[Si_{3.2}Al_{0.8}]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ K_{0.8}$	
Al-Beidellite (haute charge)	Al-Bei (hc)	$[Si_{3.4}Al_{0.6}]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ Ca_{0.3}$	
Saponite (haute charge)	Sap (hc)	$[Si_{3.4}Al_{0.6}]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ Ca_{0.3}$	
Al-Beidellite (basse charge)	Al-Bei (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	Smectite Di-octahédriques
Mg-Beidellite (basse charge)	Mg-Bei (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Fe_{1.3}Mg_{1.05})\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	
Fe-Saponite (basse charge)	Fe-Sap (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Fe_{0.78}Mg_{1.83})\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	Smectite Tri-octahédriques
Saponite (basse charge)	Sap (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	
Kaolinite	Kao	$Si_2\ O_5\ (Al_2)\ (OH)_4$	
Sudoïte	Sud	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_{1.8}Fe_{0.2})\ (OH)_2\ (AlMg_2)\ (OH)_6$	
Clinochlore	Cli	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_1Mg_2)\ (OH)_2\ (Mg_3)\ (OH)_6$	
Glauconite	Gla	$[Si_{3.75}Al_{0.25}]\ O_{10}\ (Al_{0.5}Fe_1Mg_{0.5})\ (OH)_{2K0.75}$	
Fe-Montmorillonite	Fe-Mo	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ (OH)_2\ Ca_{0.2}$	

TABLEAU III-2. Composition chimique des phyllosilicates de référence placés dans les diagrammes ternaires M^+–4Si–R^{2+}.

La valeur moyenne des formules structurales des particules proches des phyllosilicates de référence dans les diagrammes ternaires a ensuite été calculée. Ces particules ont été assimilées à des **phases discrètes**, c'est-à-dire pour lesquelles toutes les cristallites sont constituées du même type de feuillet.

Dans le cas des particules présentant des compositions chimiques intermédiaires entre deux phyllosilicates de référence sur les diagrammes ternaires, des **phases interstratifiées** (IS) ont été suggérées. Les formules structurales des feuillets présents dans les phases interstratifiées ayant aussi été identifiées en tant que phase discrète ont été calculées. A l'inverse, une formule structurale théorique a été attribuée aux feuillets uniquement présents dans les phases interstratifiées, c'est le cas notamment des feuillets smectitiques.

Ces **phases**, qu'elles soient discrètes ou interstratifiées, représentent une population de particules dont les caractéristiques (composition chimique, d_{001}, cristallinité, proportion, taux de ségrégation) varient autour d'une valeur moyenne (Lanson, 1997).

3. Simulation des raies 00ℓ de diffraction de rayons X

En plus de la définition et de la caractérisation cristallochimique du cortège de phyllosilicates présents dans un échantillon, il est possible de les quantifier en modélisant les diffractogrammes expérimentaux. Cette démarche analytique dite de « simulation des raies 00ℓ » (Ferrage, 2004) implique le calcul de l'intensité diffractée pour chaque point du diffractogramme en fonction de l'angle θ. Elle se décompose en deux approches selon que les phases des phyllosilicates étudiées sont discrètes ou interstratifiées.

3.1 Intensité diffractée par une phase discrète

Dans le cas d'une phase discrète pour laquelle tous les cristallites sont constitués du même type de feuillet, l'intensité diffractée selon l'axe c* ($d_{00\ell}$) a été définie dans Moore & Reynolds (1989) par la formule suivante (**équation III-4**) :

$$I(\theta) = \Phi(\theta) \times |F(\theta)|^2 \times Lp(\theta) \qquad \textit{(III-4)}$$

avec $I(\theta)$: l'intensité diffractée en fonction de l'angle θ, $\Phi(\theta)$: la fonction d'interférence, $F(\theta)$: le facteur de structure de l'espèce considérée et $Lp(\theta)$: le facteur de Lorentz-polarisation. Ces trois fonctions interviennent dans le calcul de l'intensité diffractée en chaque point angulaire. Leur produit permet de simuler les diffractogrammes en intégrant les paramètres cristallochimiques, d'empilement, et d'orientation caractéristiques de la phase considérée. Ces fonctions mathématiques ainsi que les paramètres ajustables par l'opérateur vont être détaillés car ils permettent de comprendre la production des diffractogrammes calculés mais aussi le degré de liberté inhérent à la méthode.

3.1.1 La fonction d'interférence

Dans le cas d'une phase discrète, le premier paramètre à définir est la distance basale notée $d_{00\ell}$. Elle établit directement les positions angulaires où la loi de Bragg sera validée (cf. PARTIE I § II.*2.1*) et donc, où la diffraction cohérente formera un signal accessible au détecteur. En plus de cette valeur dimensionnelle, l'étendue de l'empilement, c'est-à-dire le nombre N de feuillets identiques contigus constituant le domaine cohérent de diffraction (Coherent Scattering Domain Size, CSDS), déterminera l'intensité diffractée et la largeur des

pics de diffraction. Ces paramètres sont traduits, dans le calcul, par la fonction d'interférence (**équation III-5**) :

$$\Phi(\theta) = \frac{sin^2\left(\frac{2\pi N d_{00\ell} sin\theta}{\lambda}\right)}{sin^2\left(\frac{2\pi d_{00\ell} sin\theta}{\lambda}\right)} \qquad (III\text{-}5)$$

La résolution de cette équation en fonction de θ se caractérise par une série rationnelle de pics correspondant aux maxima d'interférence définis par la loi de Bragg aux positions $d_{00\ell}/n$ (avec n entier) propres à la phase considérée (**figure III-1**). Ainsi, le paramètre d_{001} permet non seulement de définir la position de la raie de diffraction 001 mais aussi celle de toutes ces harmoniques rationnelles.

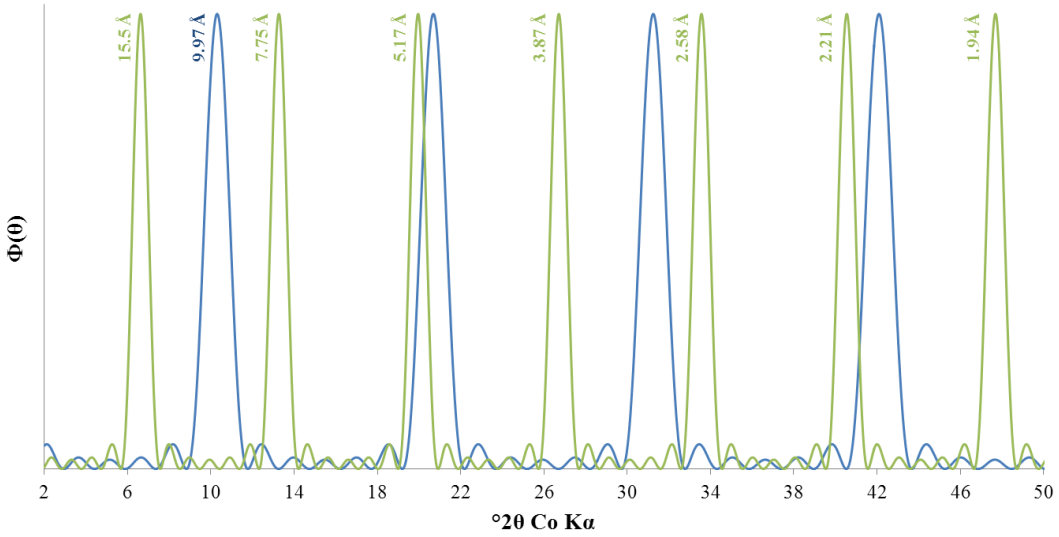


FIGURE III-1. Fonction d'interférence calculée pour des d_{001} de 15,5 Å (en vert) et 9,97 Å (en bleu). Dans chaque cas le nombre de feuillets participant à la diffraction cohérente N est égal à 7.

L'évolution de la fonction d'interférence avec le nombre N de feuillets participant à la diffraction cohérente des rayons X incidents (**figure III-2**) permet de constater que l'augmentation de la valeur de N conduit à un renforcement de l'intensité des pics ainsi qu'à l'amincissement de leur forme. En somme, l'augmentation de la taille et de la cristallinité de la phase considérée provoquent une meilleure définition des pics.

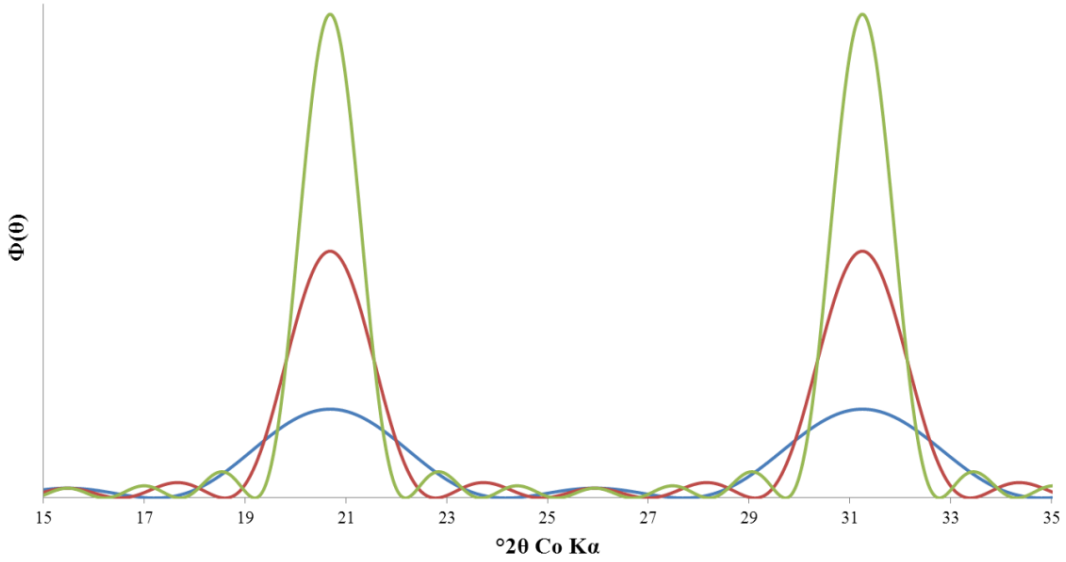


FIGURE III-2. Influence de la taille de domaine cohérent N (N=3 : en bleu, N=5 : en rouge et N=7 : en vert) sur le calcul de la fonction d'interférence. Le paramètre d_{001} a été fixé à 9,97Å.

3.1.2 Le facteur de structure

Lorsque les rayons X incidents rencontrent l'échantillon, l'interaction de ceux-ci avec la matière se fait essentiellement avec le cortège électronique des atomes. L'intensité diffusée par un atome *i* correspond à l'intégrale du phénomène de diffusion de l'ensemble de ses électrons (densité électronique). Le facteur de diffusion atomique (f_i) en fonction de l'angle d'incidence des photons x s'écrit (**équation III-6**) :

$$f_i(\theta) = f_i exp\left[\frac{-B_i(sin^2\theta)}{\lambda^2}\right] \qquad (III\text{-}6)$$

L'intensité diffusée est amortie par la température isotrope de l'atome qui est représentée, dans le calcul, par le facteur B_i (approximé à 2Å² pour les cations et 1,5Å² pour les anions). Enfin, le facteur de diffusion atomique étant lié à la densité électronique, il dépend du numéro atomique de l'atome considéré (**figure III-3**). En conséquence, la cristallochimie des phyllosilicates, soumis au rayonnement X, pourra avoir une forte influence sur l'intensité diffractée (cas du remplacement de l'Al par Fe dans l'octaèdre par exemple).

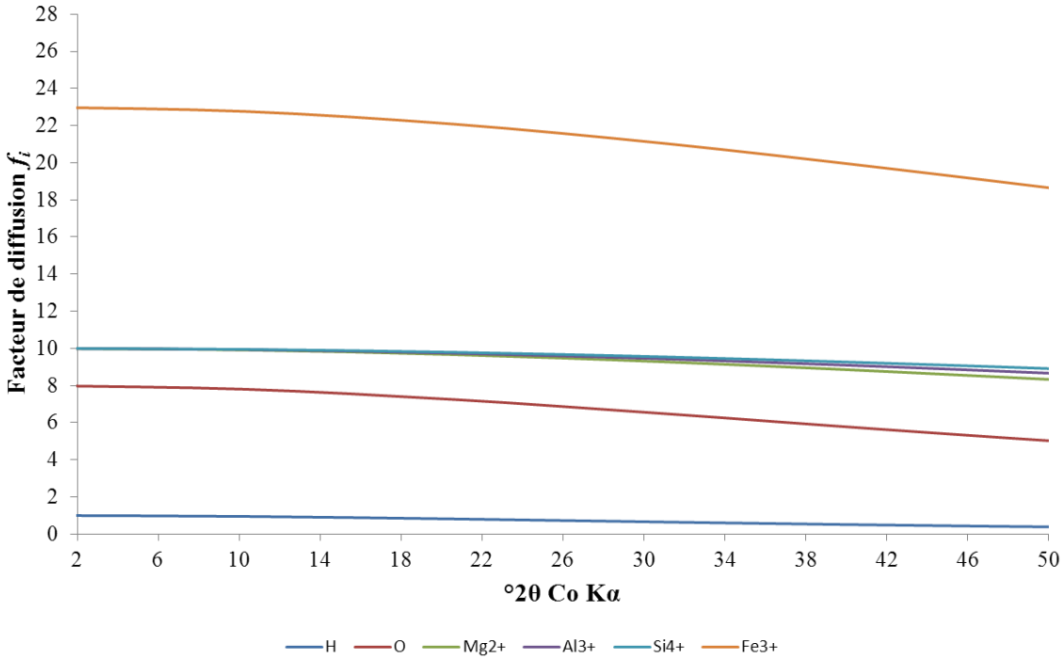


FIGURE III-3. Facteurs de diffusion de quelques ions fréquents dans les phyllosilicates.

La **figure III-3** permet aussi de prédire que l'influence de la cristallochimie sera minimale dans le cas des substitutions d'atomes ayant quasiment le même nombre d'électrons (cas fréquent du remplacement de Si par Al dans le tétraèdre, et de l'Al par Mg dans l'octaèdre). Cette influence est prise en compte dans le facteur de structure, non seulement par l'intermédiaire du facteur de diffusion des atomes présents dans la maille, mais aussi par leur quantité et leur positionnement. Le facteur de structure correspond, en définitive, à la somme des contributions du motif atomique élémentaire de la maille considérée. Il est défini par l'**équation III-7** :

$$F(\theta) = \sum_i f_i n_i cos\left(\frac{4\pi z_i \sin\theta}{\lambda}\right) \qquad (III\text{-}7)$$

avec f_i : le facteur de diffusion de l'atome i, n_i : la quantité de cet atome exprimée en fraction du nombre total d'atomes dans la maille et z_i : le déplacement de cet atome par rapport à l'origine située au centre de la maille. Cette équation n'est valable que pour les structures centro-symétriques.

Si l'on considère, par exemple, deux phases discrètes appartenant à la famille des phyllosilicates 2/1/1 dite des chlorites et présentant une variation de fer (Fe^{3+}) dans l'octaèdre et dans la couche brucitique, on peut observer l'impact de ce paramètre sur le facteur de structure (**figure III-4**). On constate que les raies de diffraction autour de 14 et 30 °2θ (correspondant aux harmoniques 002 et 004) sont fortement influencées.

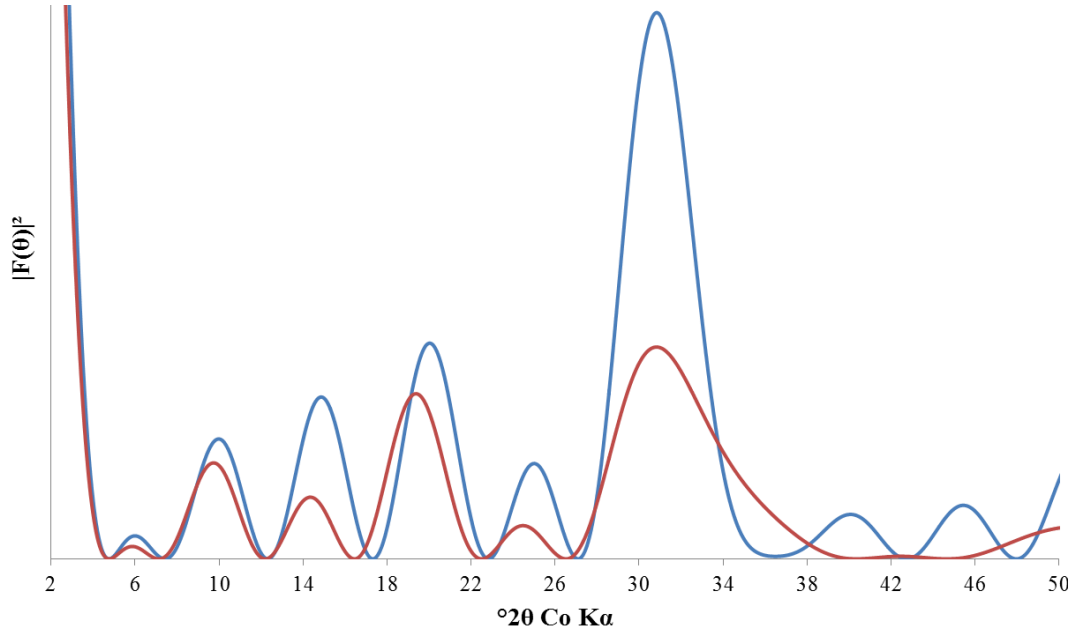


FIGURE III-4. Carrés des facteurs de structure d'une sudoïte ferrique (en bleu) et d'une sudoïte alumineuse (en rouge).

Dans le cadre du calcul de l'intensité diffractée, cette fonction module les intensités relatives des pics déduits de la fonction d'interférence en fonction de l'angle θ. Pour cette raison, ce facteur a été calculé pour chaque phase discrète identifiée à l'aide des formules structurales déduites des analyses cristallochimiques (cf. § *2.3*).

3.1.3 Le facteur de Lorentz-polarisation

Dans le dispositif classique des diffractomètres, les rayons X ne sont pas polarisés à leur sortie du tube, cependant, ils le deviennent progressivement en interagissant avec la matière et ce, à un degré variable suivant leur angle d'incidence. Pour traduire ce phénomène Reynolds (1986) a introduit dans le calcul le facteur de correction (**équation III-8**) suivant, dit de « Lorentz-polarisation » :

$$Lp(\theta) = \frac{\left(1+ cos^2(2\theta)\right)\psi}{sin(2\theta)} \qquad (III\text{-}8)$$

Cette fonction fait intervenir le paramètre ψ (**équation III-9**) permettant de rendre compte du degré d'orientation des particules. Il est défini par l'équation suivante :

$$\psi = \frac{erf(Q)\sqrt{2\pi}}{2\sigma^*\bar{S}} - \frac{2\,sin\theta}{\bar{S}^2}[1 - exp(-Q^2)] \qquad (III\text{-}9)$$

avec le paramètre Q défini selon l'**équation III-10** :

$$Q = \frac{\bar{S}}{2\sqrt{2\,sin\theta\,\sigma^*}} \qquad (III\text{-}10)$$

avec σ^* : l'angle correspondant à la déviation standard d'une fonction gaussienne de l'orientation des cristaux, et (**équation III-11**) :

$$\bar{S} = \sqrt{(S_1/2)^2 + (S_2/2)^2} \qquad (III\text{-}11)$$

avec S_1 *et* S_2 : l'ouverture des fentes de Soller (en degré) appartenant au dispositif expérimental. Le seul paramètre variable est le σ^* dont l'évolution est corrélée positivement à l'orientation homogène des particules. Ce facteur induit une augmentation de l'intensité et du fond continu d'un facteur 2 aux petits angles, là où la diffusion est maximale et décroît continuellement jusqu'à atteindre une valeur minimale lorsque $\theta = 90°$ (**figure III-5**).

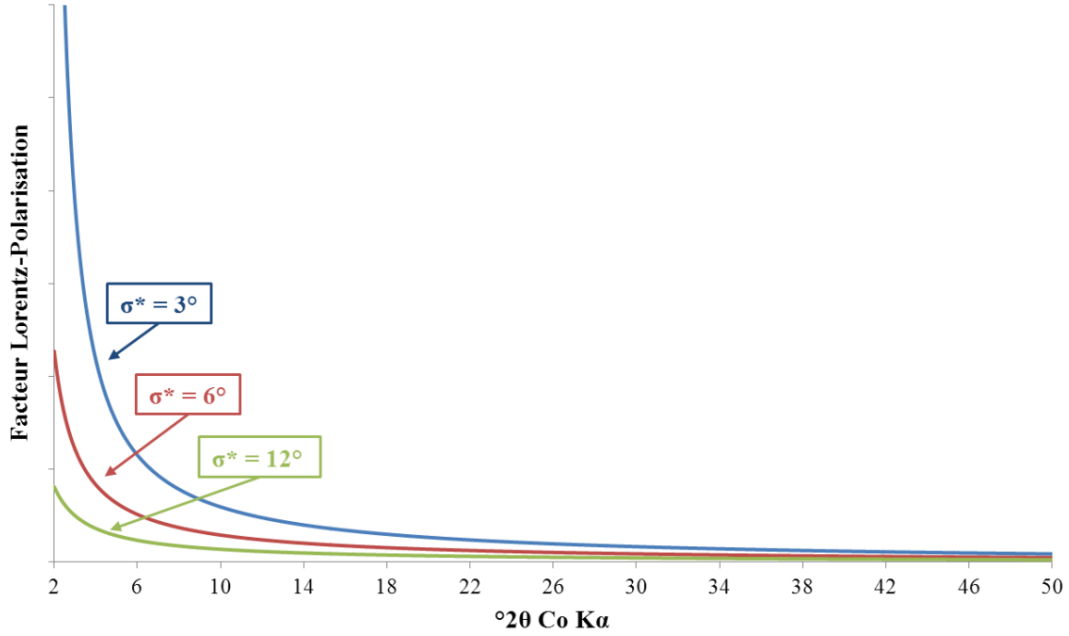


FIGURE III-5. Influence du paramètre σ* sur la forme du facteur de Lorentz-Polarisation pour des fentes de Soller de 2,5°.

L'intensité diffractée par une phase discrète dont les feuillets sont orientés sur une lame mince peut donc être simulée par le produit de ces trois fonctions. La résolution pour un mica déficitaire de type glauconite est présentée sur la **figure III-6**.

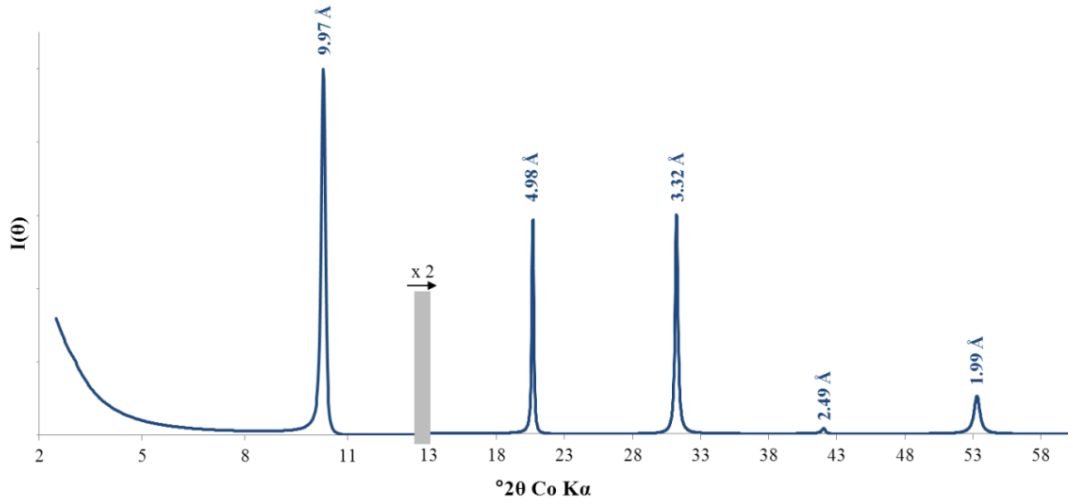


FIGURE III-6. Intensité diffractée en fonction de l'angle θ tenant compte des trois fonctions calculées pour une glauconite (d_{001} = 9,97 Å, N = 60, σ* = 12°) de formule structurale $[Si_{3,24}Al_{0,76}]\ O_{10}\ (Al_{1,59}Fe_{0,18}Mg_{0,29})\ OH_4\ K_{0,72}Ca_{0,04}\ Na_{0,05}$.

3.1.4 Autres facteurs de corrections

En plus des trois fonctions définies précédemment, le calcul de l'intensité diffractée doit tenir compte de l'évolution de l'absorption des rayons X d'une part, et de la surface irradiée d'autre part et ce, en fonction de l'angle θ. Ces deux phénomènes justifient l'emploi des facteurs de corrections suivants dans la simulation.

Correction liée à l'absorption :

Lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon, une partie de ceux-ci est absorbée et est donc exclue de l'intensité diffractée. Ce phénomène peut être décrit par la loi de Lambert-Law (**équation III-12**) :

$$I = I_0 \exp(-\mu^* \rho_E) \qquad (III\text{-}12)$$

avec μ^* : le coefficient d'absorption de masse (μ^* = 45 g.cm^{-2} pour les phyllosilicates étudiés d'après Ferrage, 2004) et ρ_E : la densité surfacique de l'échantillon (en g.cm^{-2}). Du fait de l'épaisseur limitée de l'échantillon soumis aux rayons X, l'absorption varie en fonction de θ (**figure III-7**).

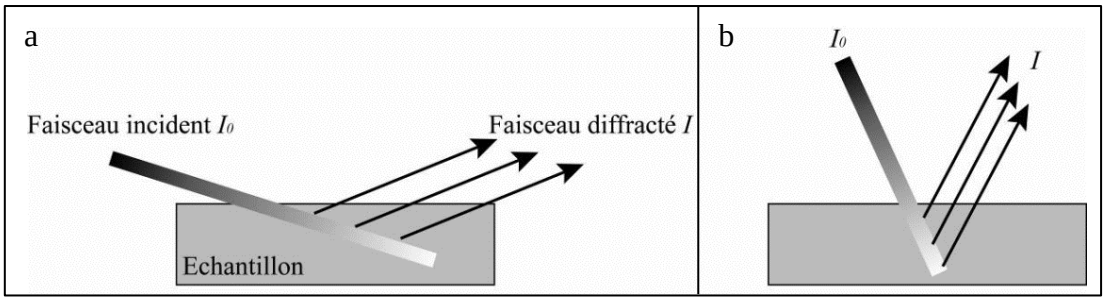


FIGURE III-7. Phénomène d'absorption des rayons X incidents dans l'échantillon aux petits (a) et aux grands (b) angles θ.

Cette absorption est exprimée en fonction de l'angle θ par l'**équation III-13** :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{sin\theta}{2\mu^* g}\left[1 - exp\left(\frac{-2\mu^* g}{sin\theta}\right)\right] \qquad (III\text{-}13)$$

Ainsi, plus l'angle θ et la densité surfacique g sont faibles, plus l'absorption devient importante. Cette correction aura donc pour principal effet de modifier les intensités des raies 00ℓ par rapport à la raie 001.

Correction liée à l'inclinaison :

En plus de l'absorption, l'intensité calculée est corrigée par rapport à la variation de la surface irradiée (LB) en fonction de θ. Celle-ci se trouve, en effet, plus faible pour les petits angles que pour les grands angles (**figure III-8**).

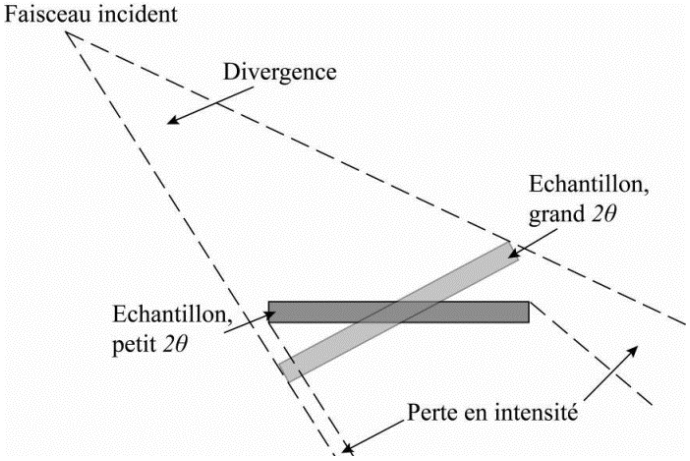


FIGURE III-8. Influence de l'inclinaison de l'échantillon sur la surface irradiée.

Dans le calcul de cette correction (**équation III-14**), seules les valeurs de l'ouverture de la fente de divergence, notée α (en degré) et du rayon du goniomètre, noté R_0 (en centimètre) sont nécessaires :

$$LB = R_0 \frac{\tan\alpha}{\sin\theta} \qquad (III\text{-}14)$$

L'intensité calculée est alors multipliée par la longueur de l'échantillon et divisée par LB, pour des valeurs de LB supérieures à la longueur de l'échantillon.

3.2 Intensité diffractée par les phases interstratifiées à deux types de feuillets

En raison de la proximité des dimensions a et b des phyllosilicates, l'empilement de feuillets de natures différentes est fréquemment observé : on parle dans ce cas d'interstratification (cf. PARTIE I § IV.*1.5*). Expérimentalement, ce phénomène est détecté par la présence d'une série non rationnelle de raies basales. En conséquence, et afin de simuler les diffractogrammes obtenus, il est nécessaire de pouvoir décrire les séquences d'empilement des différents types de feuillets au sein du cristal.

3.2.1 L'approche probabiliste

Si, dans un premier temps, on prend le cas d'un interstratifié (IS) composé de deux types de feuillets (A et B) dans un empilement à M feuillets, il est possible de décrire les motifs de ces différentes sous-entités par un raisonnement probabiliste reposant sur les probabilités Markoviennes. Outre W_A et W_B représentant les abondances respectives des feuillets A et B dans le cristal, il est nécessaire de définir les probabilités de succession P_{ij} (probabilité qu'un feuillet *i* suive un feuillet *j*) non-indépendantes, c'est-à-dire en l'occurrence : P_{AA}, P_{AB}, P_{BA} et P_{BB}. Elles résultent d'une part de la composition de l'interstratifié et d'autre part du degré d'ordre de la structure. Ce dernier paramètre pouvant se caractériser par le facteur dit de Reichweit (R) indiquant la portée des interactions entre feuillets (Jagodzinski, 1949 ; Kakinoki et Komura, 1952, 1954). Pour une portée d'interaction se limitant à deux feuillets (R = 1), les six paramètres (W_A, W_B, P_{AA}, P_{AB}, P_{BA} et P_{BB}) permettant de décrire le système sont reliés entre eux par les expressions suivantes :

$$W_A + W_B = 1$$
$$P_{AA} + P_{AB} = 1$$
$$P_{BA} + P_{BB} = 1$$
$$W_A.P_{AB} = W_B.P_{BA}$$

Ainsi, pour R = 1, seuls les paramètres W_A et P_{AA} suffisent à décrire le système, les autres pouvant être déduits à partir de ces relations. En représentant sur un graphique, la probabilité de succession de deux feuillets A (P_{AA}) en fonction de la proportion du feuillet A (W_A) dans l'interstratifié AB, il est possible de caractériser tous les types d'empilements possibles (**figure III-9**).

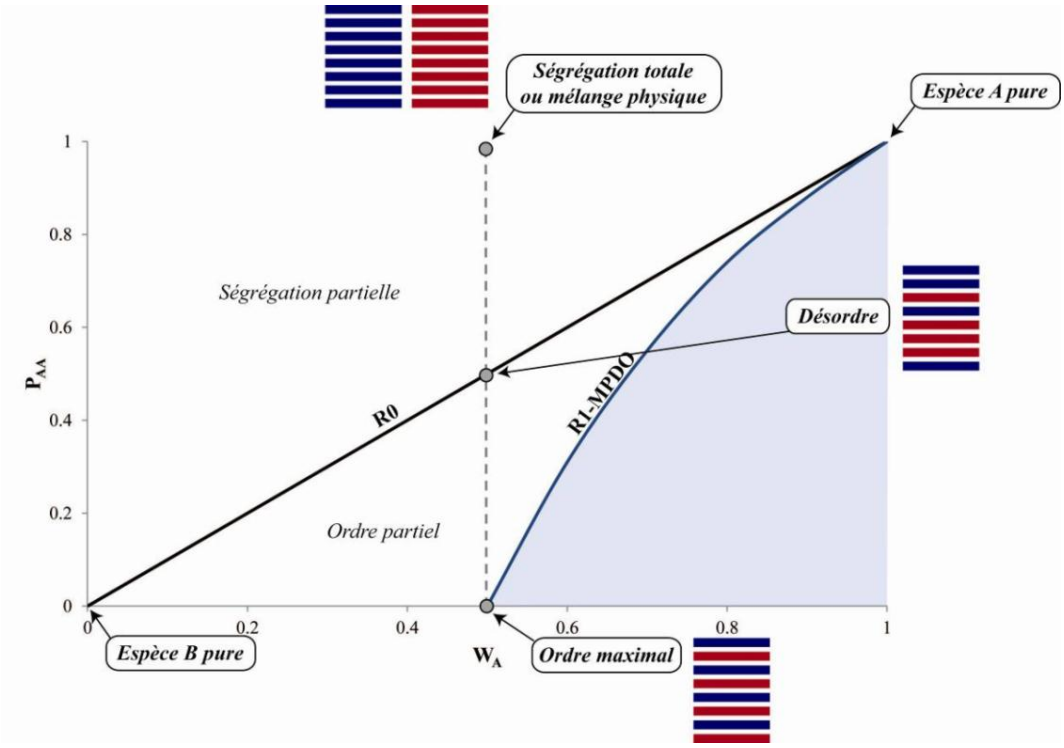


FIGURE III-9. Diagramme de probabilité de succession de feuillets de type A (P_{AA}) en fonction de leur proportion relative (W_A) dans l'interstratifié AB (modifié d'après Bethke & Altaner, 1986).

En considérant la quantité de feuillets A invariante, on peut donc distinguer trois principaux types d'empilements en fonction de la probabilité de succession des feuillets A.

Le premier d'entre eux correspond à l'ordre maximal (noté **R1-MPDO** pour Maximum Possible Degree of Ordering) et est défini en interdisant la succession de deux feuillets en proportion minoritaire. Par exemple, si le feuillet B est minoritaire, P_{BB} = 0 et, d'après les relations définies précédemment, P_{BA} = 1, $P_{AB} = W_B/W_A$ et donc $P_{AA} = 1\text{-}W_B/W_A = (2 \times W_A - 1)/W_A$.

Au fur et à mesure que la probabilité de succession de deux feuillets de même nature augmente, l'ordre diminue (il devient partiel) jusqu'à atteindre le degré d'empilement dit aléatoire (**R0**). Dans ce cas, aucune séquence d'empilement n'est interdite, la probabilité d'apparition d'un feuillet dans une séquence ne dépend donc que de son abondance. De ce fait, $P_{AA} = W_A$.

Enfin, si la probabilité de succession de deux feuillets de même nature dépasse son abondance (par exemple $P_{AA} > W_A$), alors une ségrégation des feuillets va apparaître. Cette ségrégation sera maximale lorsqu'on interdit deux feuillets de nature différente de se succéder ($P_{AB} = P_{BA} = 0$). A l'inverse, la probabilité que deux feuillets de même nature se succèdent est égale à 1 ($P_{AA} = P_{BB} = 1$) et il ne s'agit plus d'interstratification car les deux types de feuillets ne coexistent plus au sein du même cristal. On parle, dans ce cas, de **mélange physique** ou de ségrégation totale.

Sur un diffractogramme de rayons X, en plus des modifications dans les rapports d'intensité, les modalités d'empilement des feuillets vont fortement influencer les positions

des différentes raies de diffraction. De ce fait, et sauf dans le cas particulier d'un interstratifié R1-MPDO avec des proportions égales des deux constituants, l'interstratification engendrera une perte de rationalité dans les positions des raies 00ℓ. Nous allons donc essayer de comprendre la variation de la fonction de mélange induite par l'interférence des rayons X et sur un empilement composé de feuillets de natures différentes représentatif des cas observés au cours de cette étude.

3.2.2 Les principaux types d'empilement

Dans le cas d'un interstratifié composé à 50 % de chaque phase en présence (W_A = W_B = 0,5) et dont la probabilité de succession de l'espèce A est égale à 0 (P_{AA} = 0), un ordre parfait ABABAB s'établit. On parle dans ce cas d'une sur-structure ou bien d'une structure **R1-MPDO**. La raie 001 de diffraction de cette structure correspond à la d_{001} du feuillet AB, c'est-à-dire à l'addition des d_{001} des feuillets constituant le cristal. Si l'on considère l'interstratification régulière d'une glauconite (d_{001} = 9,97 Å) avec une smectite (Fe-montmorillonite) bi-hydratée (d_{001} = 15,5 Å), cette raie équivaudra à environ 25,5 Å. La fonction de mélange présentera donc une série rationnelle de raies relative à cette sur-structure (**figure III-10**).

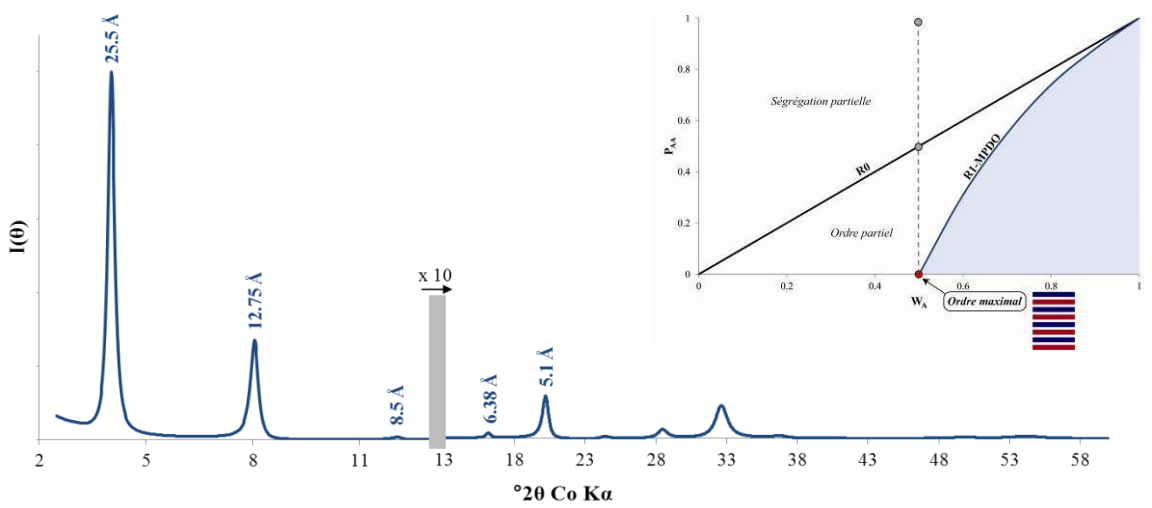


FIGURE III-10. Intensité diffractée calculée pour une structure interstratifiée glauconite / Fe-montmorillonite 2W (d_{001} = 9,97 Å et 15,5 Å respectivement). Cas du degré d'ordre maximal (P_{AA} = 0) dit **R1-MPDO** avec 50% de feuillets glauconite et 50% de feuillets Fe-montmorillonite 2W. Position sur le diagramme de probabilité donnée en vignette.

Si dans un second cas, pour une même quantité de feuillets A (W_A = 0,5), le mélange atteint une probabilité de succession des feuillets A égale à 0,5, alors l'empilement devient aléatoire (on parle de structure **R0**). Les raies 00ℓ de la fonction de mélange résultante se situent à des positions intermédiaires entre les positions des raies théoriques des espèces pures et forment des pics bien définis (fins et intenses) lorsque celles-ci sont proches. A l'inverse, lorsque les raies des phases discrètes sont éloignées, les pics résultant ont une largeur de raies

importante et une position intermédiaire qui varie en fonction de l'abondance relative des feuillets dans l'empilement selon les règles définies par Mering (1949) (**figure III-11**).

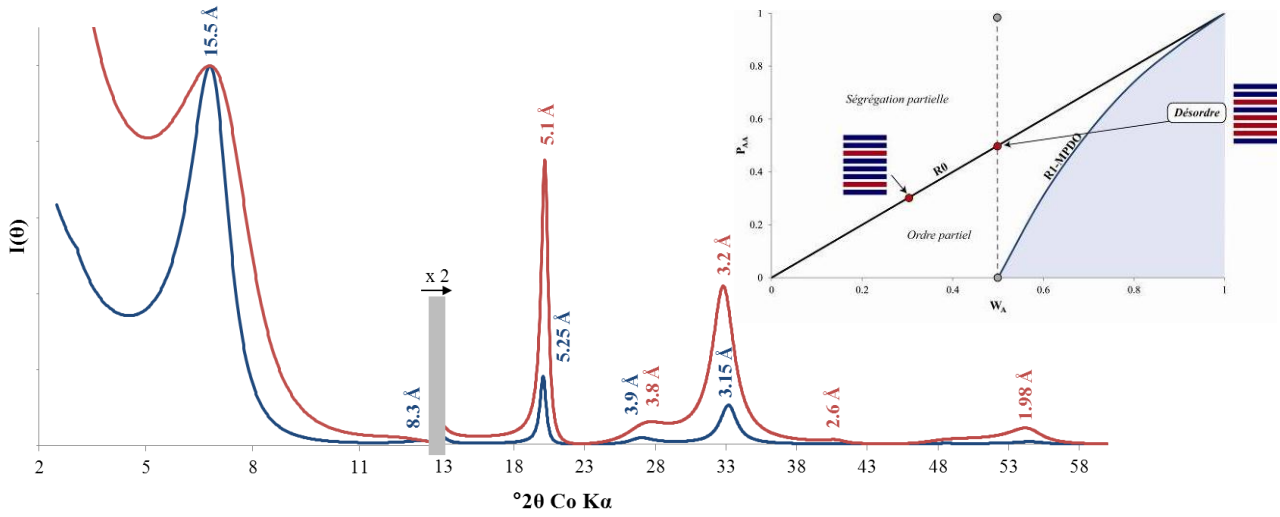


FIGURE III-11. Intensité diffractée calculée pour une structure interstratifiée glauconite / Fe-montmorillonite 2W (N = 20). Cas de l'empilement aléatoire (ou désordre $P_{AA} = W_A$) dit **R0** avec des proportions relatives variables entre les deux composants (50-50 en rouge et 30-70 en bleu). Position sur le diagramme de probabilité donnée en vignette.

Enfin, lorsque la proportion de succession des feuillets A devient supérieure à la quantité de ces mêmes feuillets, apparait le phénomène de ségrégation. Celle-ci devient maximale lorsque $P_{AA} = 1$. On parle alors de **mélange physique**. La fonction de mélange correspond alors à l'addition des deux fonctions d'interférence des deux composants présents dans l'empilement (**figure III-12**).

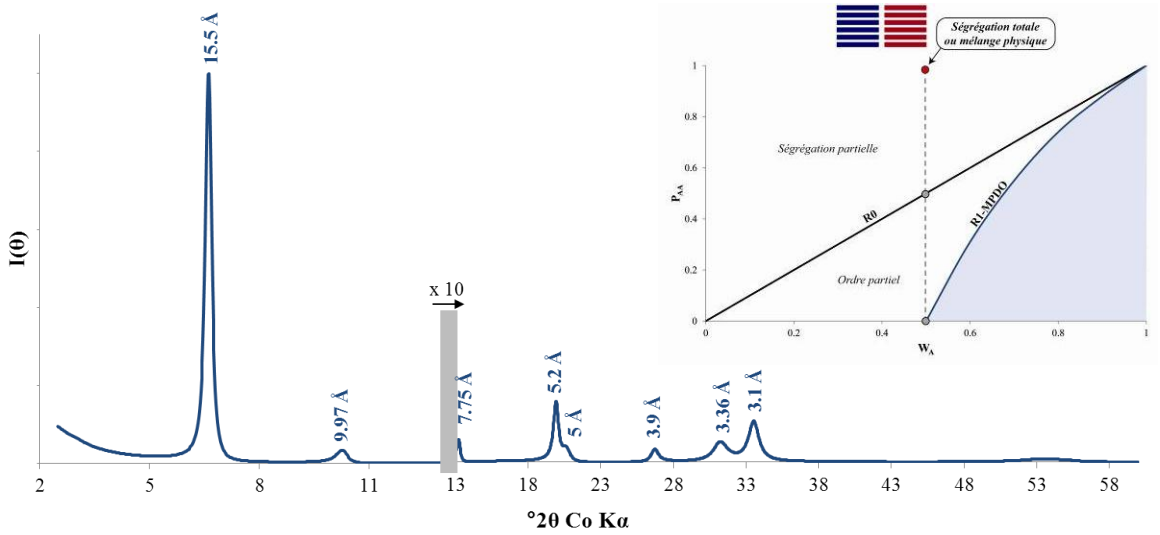


FIGURE III-12. Intensité diffractée calculée pour une structure interstratifiée glauconite / Fe-montmorillonite 2W. Cas du **mélange physique** ($P_{AA} = 1$) avec 50% de feuillets glauconite et 50% de feuillets Fe-montmorillonite 2W. Position sur le diagramme de probabilité donnée en vignette.

La **figure III-12** permet de noter que même si la structure est composée à 50 % de chaque type de feuillets, le rapport des intensités des raies 001 est très éloigné de 1. Le cas présent est une illustration du rôle du facteur de structure sur les rapports d'intensité entre les raies. Elle met en évidence le biais analytique des techniques de quantification utilisant ces

rapports d'intensités, ou la décomposition des pics de diffraction par le calcul intégral de l'aire sous le pic. En effet, dans l'exemple présenté, une surestimation de la proportion de Fe-montmorillonite serait engendrée par ces méthodes. De ce fait, l'utilisation de l'approche de « simulation des raies 00ℓ » a été préférée.

Bien entendu, tout le domaine de probabilité entre les trois cas exposés peut être envisagé pour décrire les séquences d'empilements naturels. Par exemple, le domaine compris entre l'empilement aléatoire **R0** et le **mélange physique** correspond au domaine de la ségrégation, dans lequel tendent à se former des « clusters » (amas) de phases discrètes.

3.3 Modifications entraînées par l'introduction d'un troisième type de feuillet

Tant d'un point de vue mathématique que minéralogique, il n'existe aucune limitation quant au nombre de composants (feuillets) présents dans une phase interstratifiée. Dans le présent travail, on considérera au maximum trois composants traduisant en pratique les différents états d'hydratation des feuillets smectitiques (smectite 0i, 1i et 2i avec i une couche d'eau ou d'éthylène glycol, d'après Ferrage, 2004). La matrice de probabilité P correspondante (**équation III-15**) s'écrit :

$$P = \begin{pmatrix} AA & AB & AC \\ BA & BB & BC \\ CA & CB & CC \end{pmatrix} \qquad (III\text{-}15)$$

En pratique, la seule connaissance de P_{BB}, P_{BC}, P_{CB} et P_{CC} est nécessaire pour le calcul. Afin de représenter les modifications induites par l'introduction d'un troisième type de feuillet dans la structure, les modalités de construction des diffractogrammes de rayons X des deux types d'empilement rencontrés dans cette étude vont être explicités.

3.3.1 Les principaux types d'empilement

L'introduction d'un troisième type de feuillet dans la simulation des diffractogrammes de rayons X a souvent pour origine le gonflement hétérogène des feuillets smectitiques en présence d'eau ou d'éthylène glycol (Bérend *et al.*, 1995 ; Cases *et al.*, 1997 ; Cuadros, 1997 ; Ferrage *et al.*, 2005).

Pour un édifice composé de feuillets de kaolinite et de smectite (Al-montmorillonite) interstratifiés dans un empilement aléatoire (R = 0), on peut étudier l'influence de la proportion relative en feuillets smectitiques déshydratés ou mono-hydratés avec une composition en kaolinite fixée arbitrairement (W_k = 0,7). Sur la **figure III-13**, on observe

l'impact du remplacement progressif des feuillets déshydratés par les feuillets mono-hydratés sur les diffractogrammes calculés. Lorsque le pourcentage de feuillets mono-hydratés augmente, le pic à 8,48 Å (position intermédiaire entre les raies 001 de la kaolinite, 7 Å et la smectite déshydratée, 9,97 Å) se dissocie progressivement en deux pics à 13,5 Å et 7 Å. Ceci provient du fait que la raie 001 des feuillets mono-hydratés n'interfère plus avec celle des feuillets de kaolinite.

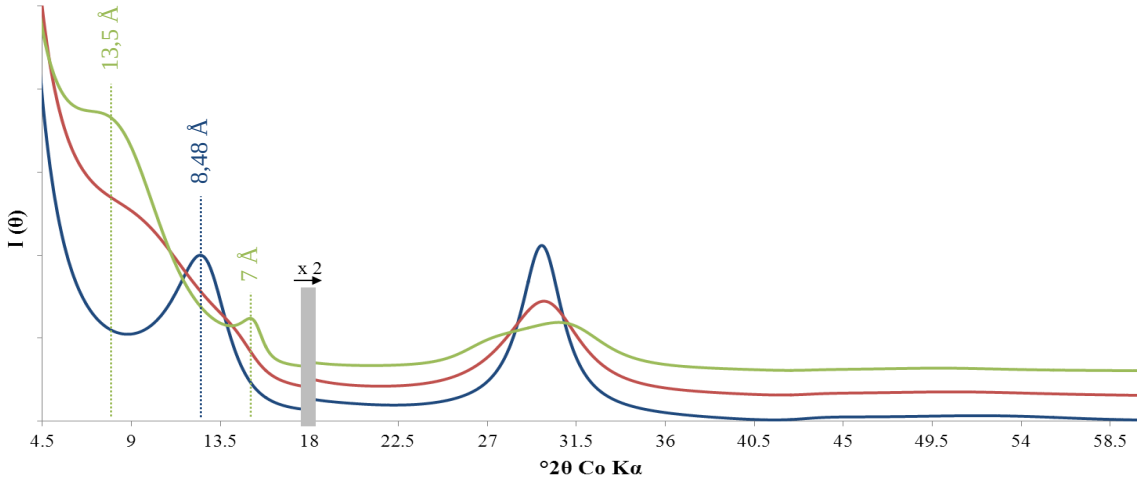


FIGURE III-13. Intensités diffractées calculées pour des structures interstratifiées kaolinite / Al-montmorillonite 0i / Al-montmorillonite 1i. Cas de l'empilement aléatoire (R=0) avec des proportions variables de feuillets smectitiques (WS0i = 0,3 / WS1i = 0 : en bleu ; WS0i = 0,15 / WS1i = 0,15 : en rouge et WS0i = 0 / WS1i = 0,3 : en vert). Les proportions de kaolinite ont été fixées à 70%.

Dans un deuxième cas de figure, on considère un édifice interstratifié composé à 50 % d'un feuillet de type mica déficitaire (glauconite) et à 50 % de feuillets de smectite (Al-montmorillonite) d'hydratation variable (mono ou bi-hydratés). A cela s'ajoute, une ségrégation partielle des feuillets bi-hydratés.

On peut, dans un premier temps, étudier l'influence de la variation des proportions relatives des feuillets mono et bi-hydratés pour un taux de ségrégation constant (0,36). Dans ce cas de figure, le pic de diffraction à 11,25 Å se décompose progressivement en deux pics distincts à 15,5 Å et à 9,97 Å comme pour un empilement aléatoire (**figure III-14**). A cette différence près que le pic correspondant aux feuillets ségrégés est très bien défini.

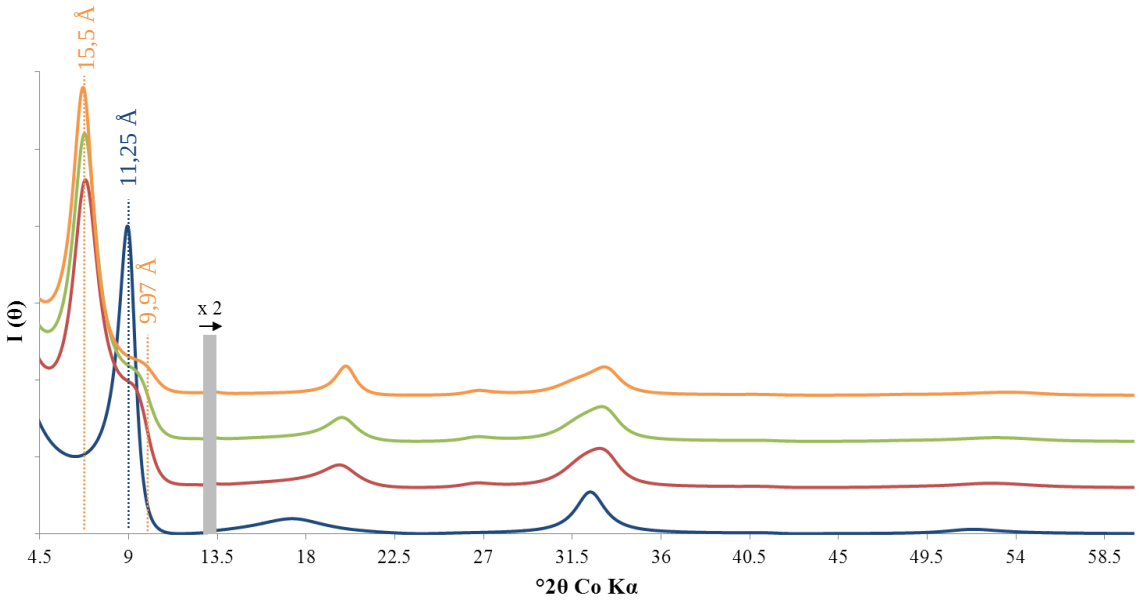


FIGURE III-14. Intensités diffractées calculées pour une structure interstratifiée à trois composants (glauconite / Al-montmorillonite 1i / Al-montmorillonite 2i). Cas d'un R1 ségrégé avec un taux de ségrégation ≈ 0.36 avec des proportions variables (WS1i = 0,5 / WS2i = 0 : en bleu ; WS1i = 0,25 / WS2i = 0,25 : en rouge ; WS1i = 0,2 / WS2i = 0,3 : en vert et WS1i = 0,1 / WS2i = 0,4 : en orange) de feuillets mono-hydratés (1i) et bi-hydratés (2i).

Si, à l'inverse, on fixe les proportions relatives des trois types de feuillets d'hydratation différente (W_G = 0,5 ; W_{S0i} = 0,25 et W_{S1i} = 0,25) et que l'on fait varier le taux de ségrégation des feuillets bi-hydratés, on peut détailler l'impact de la ségrégation. On constate, une fois de plus, la distinction progressive des raies basales des feuillets bi-hydratés, à commencer par un pic à 15,5 Å de mieux en mieux défini (**figure III-15**).

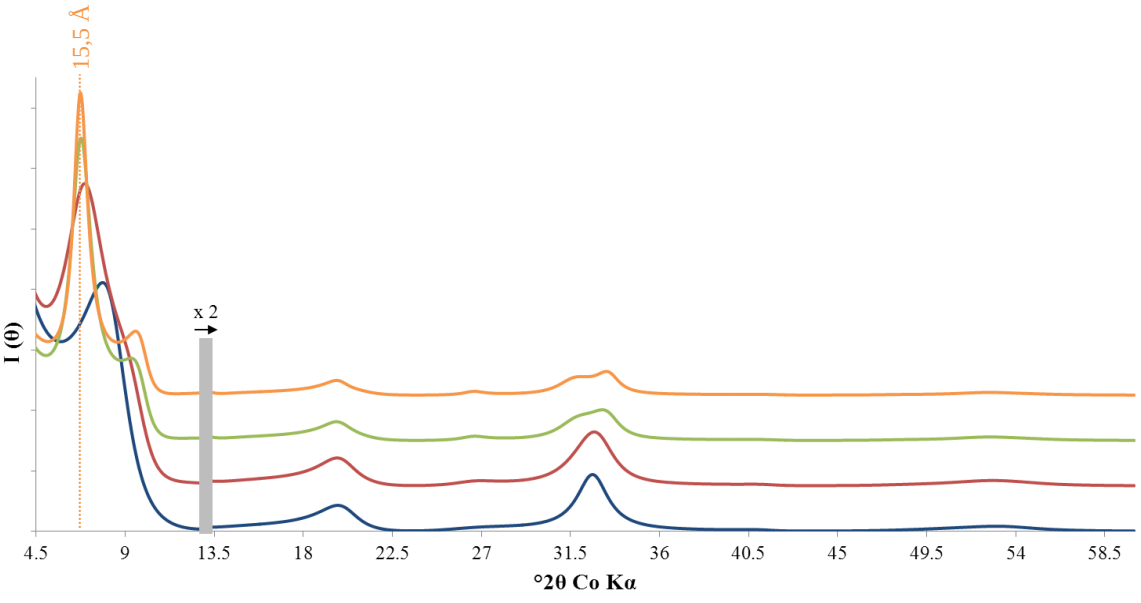


FIGURE III-15. Intensités diffractées calculées pour une structure interstratifiée à trois composants (glauconite / Al-montmorillonite 1i / Al-montmorillonite 2i) dont les proportions ont été fixées. Influence du taux de ségrégation des feuillets bi-hydratés (P_{2i-2i} = W2i : en bleu ; P_{2i-2i} = 0,4 : en rouge ; P_{2i-2i} = 0,6 : en vert et P_{2i-2i} = 0,7 : en orange).

3.4 Algorithme de simulation retenue

La quantification des différents phyllosilicates présents dans un échantillon et la définition de la composition des phases interstratifiées ont constitué l'objectif de nombreux travaux. Les auteurs ont proposé des abaques d'identifications calculées à l'aide de logiciels de simulation tel que le logiciel Newmod (Reynolds, 1985) qui a été largement utilisé. Son formalisme se base sur le calcul de la position des pics de diffraction et dans certains cas sur les rapports d'intensité entre ces pics. Ces méthodes se veulent simples et rapides d'utilisation, mais des travaux de thèse publiés au cours des dernières années (Claret, 2001 ; Ferrage, 2004 ; Hubert, 2008) ont montré que cette simplification présentait deux défauts majeurs lorsqu'on est en présence de phases interstratifiées. D'une part, l'interstratifié est supposé unique et composé de feuillets de seulement deux natures. Et, d'autre part, les paramètres statistiques de l'interstratification sont fixés de manière arbitraire.

Afin de s'affranchir de ces limites, une méthode de comparaison directe entre les profils expérimentaux et les diffractogrammes calculés à partir des modèles structuraux cohérents a donc été proposée. Cette méthode est issue du formalisme du calcul basé sur le travail de Kakinoki et Komura (1952) reformalisée ensuite par Sakharov et Drits (1973), Plançon et Tchoubar (1977), et Drits et Tchoubar (1990). Fruit de cette approche, le logiciel ASN (non distribué par ailleurs) développé par Sakharov et Drits (1973) a été retenu à la suite d'une formation théorique à la simulation des diffractogrammes des rayons X suivie au sein du Master IMACS (International Master in Advanced Clay Science) de l'Université de Poitiers. Une formation spécifique à l'utilisation de ce logiciel, ainsi que la simulation des diffractogrammes expérimentaux préalablement enregistrés ont été réalisées en étroite collaboration avec M. Eric Ferrage (UMR 6269-CNRS/INSU-Université de Poitiers).

Le logiciel ASN permet de calculer les diffractogrammes de phases pures et interstratifiées sans limitation sur le nombre de composants ni sur les paramètres statistiques utilisés. De plus, il autorise la modification des coordonnées des atomes dans le cristal ainsi que leur nature pour reproduire au mieux la composition chimique des phases naturelles. Pour chaque phase interstratifiée, doivent être définis : les proportions des différents types de feuillets (0i, 1i ou 2i en particulier), le nombre de feuillets constituant les cristaux et les séquences d'empilement des différents types de feuillets au sein des cristaux. Enfin, en présence d'un échantillon polyphasique, le logiciel ajuste automatiquement le pourcentage des différentes phases simulées. A la vue de ces particularités, il apparait que le degré de liberté laissé à l'utilisateur permet de définir des structures complexes mais cohérentes du point de vue minéralogique.

3.5 Procédure de simulation

Les diffractogrammes expérimentaux obtenus après séchage à l'air (Ca + AD) et saturation à l'éthylène glycol (Ca + EG) ont été recalculés sur le domaine angulaire allant de 4,5 à 60 °2θ Co Kα. Ces deux traitements permettent d'obtenir des diffractogrammes expérimentaux radicalement différents en termes de profil et de position des raies pour un même échantillon. De ce fait, la caractérisation des minéraux interstratifiés contenant des feuillets expansifs a été réalisée selon la méthode multi spécimen suggérée par Sakharov *et al.* (1999). La cohérence des modèles structuraux envisagés pour la réalisation des profils calculés suivant les deux traitements permet d'en apprécier la validité.

3.5.1 Expression des résultats

Pour chaque échantillon, les résultats de la procédure de « simulation des raies 00ℓ » se présentent sous la forme d'un modèle structural composé de différentes phases de phyllosilicates. Les paramètres structuraux ainsi que les proportions relatives des différentes phases utilisées dans le modèle sont exprimés pour chaque échantillon et suivant le traitement (AD ou EG). Etant donnée la meilleure définition des pics de diffraction sur les diffractogrammes EG (saturation des feuillets expansifs plus effective), les résultats de ce traitement ont été retenus. Ceux obtenus à partir de la simulation des diffractogrammes AD permettent, par ailleurs, d'estimer l'incertitude des valeurs.

3.5.2 Paramètres ajustables

Pour chaque phase interstratifiée utilisée, le nombre, la proportion et la séquence d'empilement des différents types de feuillets ont été considérés comme des paramètres ajustables. Comme cela a été exposé (cf. § *3.2*), les statistiques Markoviennes ont été employées pour décrire l'empilement des feuillets et leur abondance relative. Trois paramètres de Reichweite, R (Jagodzinski, 1949) caractérisant le nombre de feuillets adjacents influençant la nature d'une couche donnée, ont été retenus : le **R0** (empilement aléatoire, ou désordre), le **R1-ségrégé** et le **R1-MPDO** (ordre maximal). Par ailleurs, la distribution de la taille du domaine cohérent de diffraction (CSDS) a été supposée suivre une loi log normale. Elle a été caractérisée par une valeur moyenne N (Drits *et al.*, 1997b) qui a été ajustée au cas par cas et ce, pour toutes les phases utilisées (discrète ou interstratifiée). Cet indice de cristallinité traduit fortement la définition des pics de diffraction en termes d'intensité, de forme et de largeur à mi-hauteur.

3.5.3 Paramètres fixés

Toutes les phases des modèles structuraux ont été définies avec une d_{001} unique. De plus, la procédure de simulation des raies 00ℓ permet la définition de plusieurs types de feuillets smectitiques en fonction de leur état d'hydratation ou de gonflement et de leurs d_{001} respectives (Drits *et al.*, 2002a). Suivant le traitement (AD ou EG), trois types de feuillets smectitiques saturés au calcium (Ca) ont été distingués (d'après Moore & Reynolds, 1989 ; Claret *et al.*, 2004 ; Ferrage *et al.*, 2005, 2007) :

- les feuillets déshydratés (notés *0W* avec d_{001} ~ *9,97 Å*) ;
- les feuillets mono-hydratés (*1W :* d_{001} ~ *12,5 Å*) ou mono-glycolés (*1G :* d_{001} ~ *13,2 Å*) ;
- les feuillets bi-hydratés (*2W :* d_{001} ~ *14,55 Å*) ou bi-glycolés (*2G :* d_{001} ~ *17 Å*).

Les compositions chimiques des structures ont été fixées à partir des résultats obtenus lors de l'analyse cristallochimique (MET-EDS) des échantillons. Seuls les feuillets de smectite uniquement présents dans les phases interstratifiées ont été calculés à partir d'une formule théorique de montmorillonite ferrique (Si_4 O_{10} ($Fe_{1,6}$ $Mg_{0,4}$) OH_2 $Ca_{0,2}$) ou alumineuse (Si_4 O_{10} ($Al_{1,6}$ $Mg_{0,4}$) OH_2 $Ca_{0,2}$) suivant le cas de figure. Les coordonnées atomiques ont été établies à partir des recommandations de Moore et Reynolds (1989) pour les phyllosilicates. Le coefficient d'absorption massique (μ^*) et le paramètre d'orientation préférentielle des particules (σ^*) des échantillons ont été fixés respectivement à 45 g.cm^{-2} et 12° comme cela est aussi recommandé dans Moore & Reynolds (1989). Les facteurs instrumentaux et expérimentaux nécessaires tels que les divergences horizontales et verticales du faisceau, le rayon du goniomètre, la longueur et l'épaisseur des lames orientées ont été mesurés et introduits dans le logiciel de calcul sans aucun ajustement.

3.5.4 Facteur de qualité de la simulation (R_p)

Un modèle structural a été considéré comme valide à partir du moment où une bonne concordance sur la position des raies, leurs profils et leurs rapports d'intensité, est obtenue entre la simulation et l'expérience. Cette concordance doit être effective pour l'ensemble des diffractogrammes expérimentaux (AD et EG) enregistrés à partir du même échantillon. En plus des critères visuels d'appréciation, la qualité de la simulation des diffractogrammes expérimentaux est traduite par le facteur non-pondéré R_p (Howard & Preston, 1989) qui est défini par la fonction (**équation III-16**) suivante :

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum[I(2\theta_i)^{obs} - I(2\theta_i)^{cal}]^2}{\sum[I(2\theta_i)^{obs}]^2}} \qquad \textit{(III-16)}$$

avec, $I(2\theta_i)^{obs}$ et $I(2\theta_i)^{cal}$: les intensités observées et calculées à la position angulaire ($2\theta_i$), respectivement. Ce facteur est dit « non-pondéré » car il ne prend pas en considération les écarts entre les intensités des différentes raies. La qualité des simulations proposées augmente, par conséquent, lorsque le facteur de qualité R_p tend vers 0. Celui-ci a été calculé entre 5 et 60 °2θ pour les diffractogrammes AD et EG. Le domaine angulaire entre 4,5 et 5 °2θ a été écarté du calcul du facteur de qualité à cause des écarts systématiquement observés aux bas angles et qui semblent être dus à une incidence directe des rayons X sur le détecteur aux bas angles. De plus, les domaines angulaires comprenant des pics de diffraction attribués à des minéraux accessoires (*i.e.* quartz, feldspath, hématite, …) ont été exclus du calcul du facteur de qualité des simulations.

4 Localisation des feuillets expansifs

En plus de leur quantification, la localisation précise des phyllosilicates, et notamment des feuillets expansifs, dans la texture des échantillons de « Pierre du Midi » a été étudiée. Pour ce faire, une méthodologie d'observation à échelle décroissante a été mise en place depuis les observations en microscopie photonique jusqu'à leur visualisation en microscopie électronique en transmission (MET). Celle-ci a été conduite sur quatre zones d'intérêts réparties sur trois échantillons (BARB, CARO-G et CARO-J). Ces échantillons ont été choisis car ils présentent soit une matrice microcristalline composée d'aluminosilicates (BARB), soit des pellets de glauconie (CARO-G), soit des remplissages glauconieux de test de Bryozoaire (CARO-J).

4.1 A l'échelle millimétrique

Les lames minces collées à l'aide d'une résine thermofusible (*lakeside*) (cf. PARTIE II § IV.2) ont été réutilisées dans le cadre de cette approche. L'étude en microscopie photonique a été réalisée à l'aide d'un microscope Olympus BX51 (CINaM/CNRS). Elle a permis de préciser les relations entre les phyllosilicates et les autres minéraux ainsi que de visualiser la répartition des phyllosilicates en relation avec la porosité. Des zones d'intérêt pour la localisation des feuillets expansifs dans la structure ont ensuite été repérées.

4.2 A l'échelle micrométrique (MEB-EDS)

Des observations microstructurales ainsi que des cartographies élémentaires ont ensuite été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM 6320 F couplé avec un détecteur de type spectromètre à énergie dispersive (EDS) de type Bruker (CINaM/CNRS). Toutes les observations en mode électrons secondaires ainsi que toutes les analyses élémentaires en mode électrons rétrodiffusés ont été faites sur les lames minces rendues conductrices par métallisation au carbone.

4.3 A l'échelle nanométrique

Afin d'appréhender les relations entre les différents minéraux finement divisés que sont les phyllosilicates et les oxy-hydroxydes de fer au sein des zones d'intérêt, l'emploi du microscope électronique en transmission (MET) est indispensable.

4.3.1 Isolement des zones d'intérêt

Les zones d'intérêt pour l'observation et l'analyse cristallochimique au MET ont donc été isolées des lames minces des différents échantillons. Pour ce faire, un *slot* de cuivre de 3 mm de diamètre percé d'un espace de forme ovale (1 mm de largeur et 2 mm de longueur) a été collé à l'araldite sur chaque zone d'intérêt (**figure III-16**). Après séchage de la résine, l'ensemble *slot* – matériau a été désolidarisé de la lame de verre par fusion du *lakeside*.

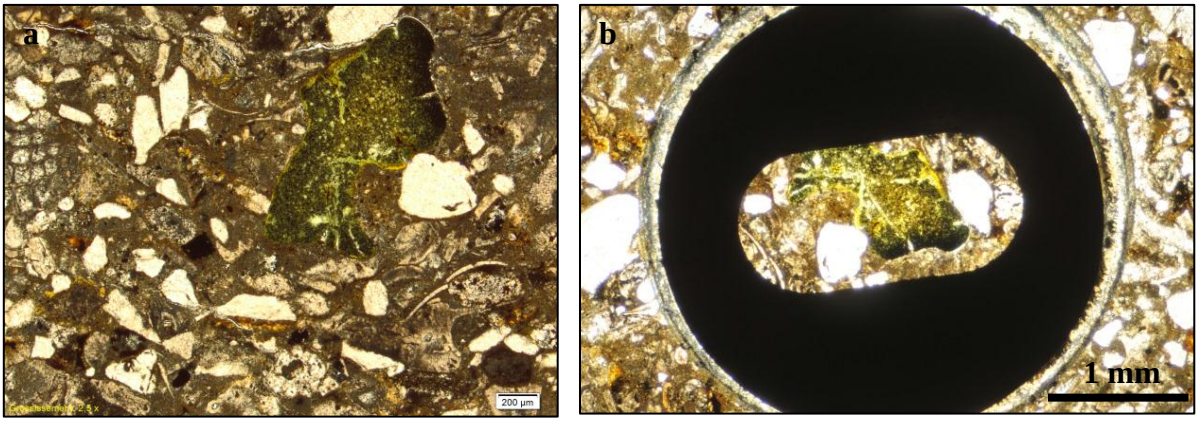


FIGURE III-16. Cliché photographique d'une zone d'intérêt (ici une glauconie) de l'échantillon CARO-G en microscopie photonique en LPNA (a). La même zone (avec une rotation d'environ 80°) observée à la loupe binoculaire après collage d'un *slot* de cuivre (b).

4.3.2 Amincissement ionique (PIPS)

L'épaisseur de l'échantillon détaché de la lame mince est d'environ 30 µm, ce qui le rend opaque aux électrons. Une opération d'amincissement est donc nécessaire. Chaque ensemble *slot* – matériau a été soumis à un double flux d'argon sous faisceau rasant dans l'amincisseur ionique du CINaM. Sous l'action des flux d'argon, le centre de la préparation présente une épaisseur nulle (trou) alors que les bords conservent leur épaisseur de 30 µm. La zone observable et étudiable au MET est donc disposée autour du trou. Le résultat de cette opération peut être apprécié sur la **figure III-17**.

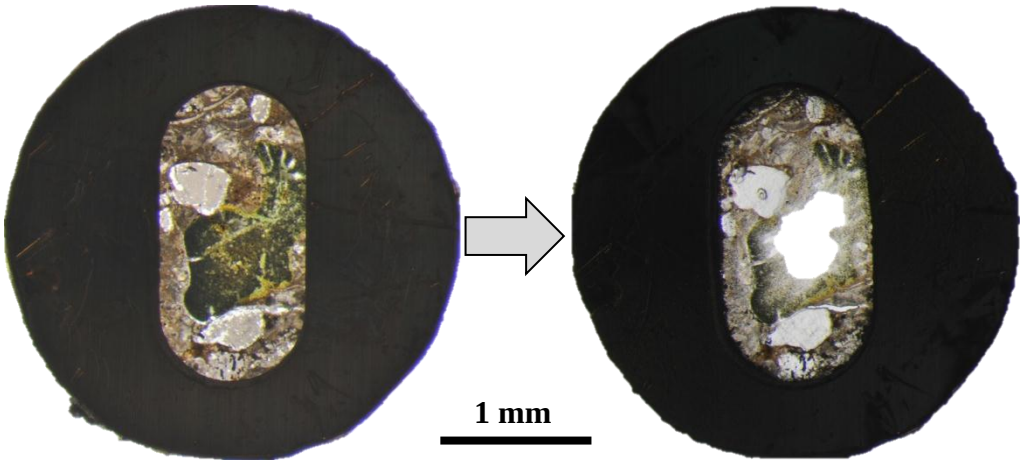


FIGURE III-17. Cliché photographique de l'ensemble *slot* de cuivre – matériau (ici une zone d'intérêt de l'échantillon CARO-G) sous loupe binoculaire avant (à gauche) et après (à droite) amincissement ionique.

Les échantillons ainsi amincis ont ensuite été recouverts d'une fine couche de carbone pour les observations et les analyses cristallochimiques au MET.

4.3.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

L'analyse structurale des phyllosilicates composant les zones d'intérêt sélectionnées préalablement a été accomplie grâce à l'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET) sur deux appareils distincts au CINaM/CNRS.

Sur les parties les plus fines des échantillons amincis, des analyses chimiques (points d'analyses ponctuels, profils et cartographies élémentaires) ont été effectuées à l'aide d'un MET JEOL 2011 équipé du détecteur EDS (BRUKER X-flash Silicon Drift Detector 5030 S). Ces microanalyses chimiques ont eu pour objectif de localiser les feuillets expansifs en les distinguant des feuillets de types micas ou micas déficitaires. En effet, dans un MET, les feuillets expansifs se ferment à 10 Å et ne peuvent être caractérisés que par des différences d'ordre chimique.

Un MET-HR de type JEOL 3010 a ensuite été utilisé afin de réaliser des observations nanostructurales sur la zone 2 de l'échantillon CARO-G. L'étude des relations spatiales et structurales entre les différentes phases coexistant dans les zones d'intérêt a été poursuivie sur cet appareil permettant de travailler à haute résolution (HR).

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Identification des phyllosilicates

1.1 Suivi massique de la fraction < 4 µm au cours des cycles de séparation

A partir des fractions d'échantillon dites « insolubles », c'est-à-dire récupérées après attaque acide (cf. PARTIE II § IV.*3.3*), les fractions argileuses (< 4 µm) ont été séparées. Au cours de cette séparation granulométrique, un suivi massique a été réalisé (**figure III-18**) afin d'observer la cinétique de récupération.

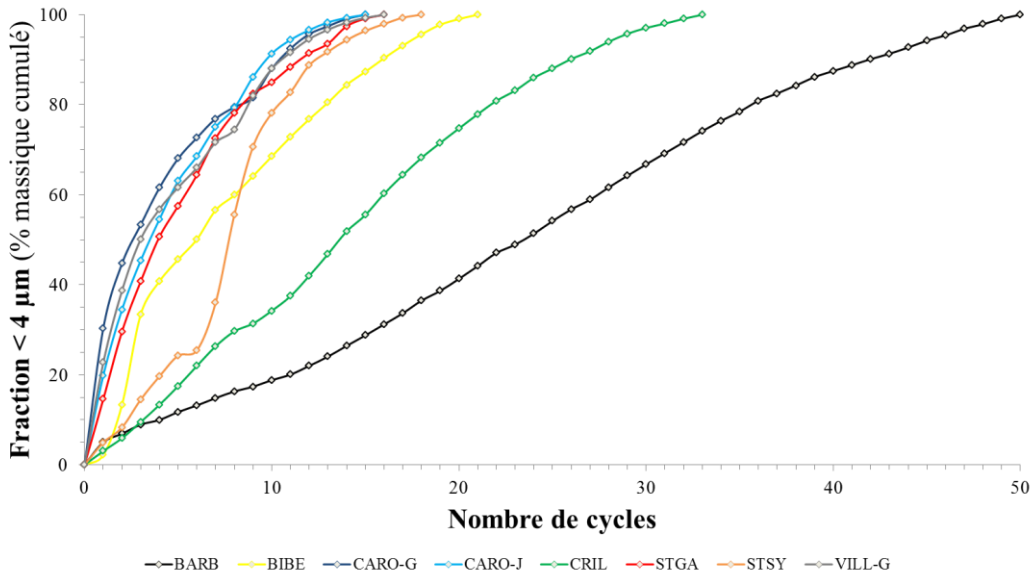


FIGURE III-18. Evolution du pourcentage massique relatif de la fraction < 4 µm récupérée au cours des différents cycles de séparation granulométrique.

Ce suivi massique permet de constater des différences de mobilisation de la fraction < 4 µm dans les échantillons. La séparation granulométrique est achevée au bout de moins de vingt cycles pour tous les échantillons sauf CRIL et BARB. Ces deux derniers ont nécessité respectivement 33 et 50 cycles de séparation. Cette cinétique de récupération plus lente traduit de plus fortes interactions entre les particules (Colas, 2011) composant la fraction inférieure à 4 µm de ces échantillons.

A partir du moment où le produit de la séparation granulométrique était inférieur à 1 % de la masse cumulée, cette étape a été considérée terminée. La contribution massique des fractions < 4 µm par rapport à la masse totale et résultant de cette séparation varie entre 0 % (ESTA) et 11,6 % (CARO-G) (**figure III-19**).

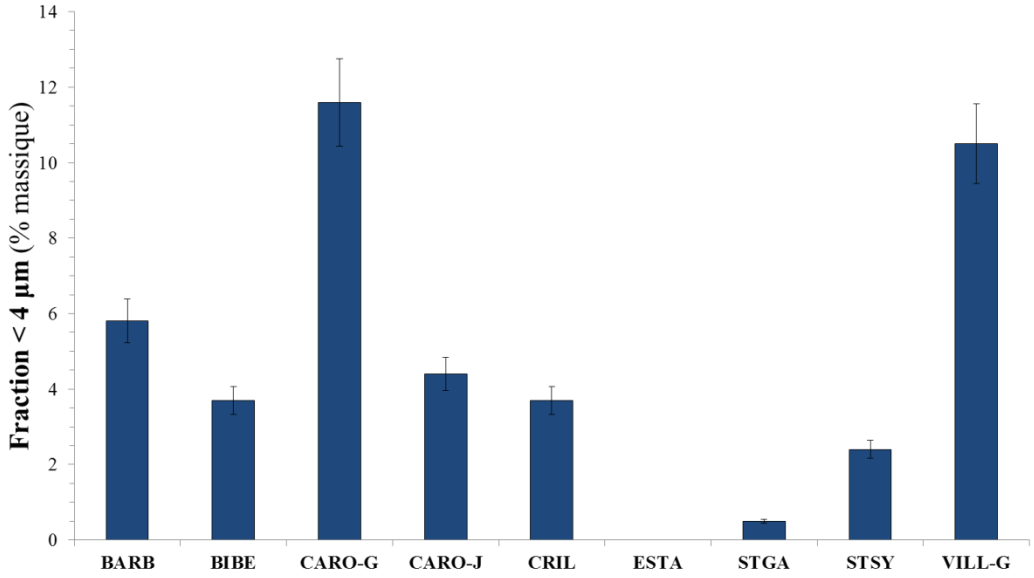


FIGURE III-19. Pourcentages massiques absolus des fractions < 4 µm des différents échantillons.

Les échantillons CARO-G et VILL-G se distinguent du reste des échantillons par l'importance de leur fraction < 4 µm qui dépasse les 10 % massiques. A l'inverse, l'échantillon STGA est caractérisé par la quasi absence de fraction enrichie en phyllosilicates. L'échantillon ESTA, quant à lui, ne présente aucune fraction < 4 µm (cf. PARTIE II § IV.*3.1*).

1.2 Description qualitative des diffractogrammes de rayons X

La composition chimique variable des phyllosilicates contenus dans les pierres calcaires rend les diffractogrammes de rayons X expérimentaux plus complexes. Ainsi, l'identification des phases cristallisées selon les techniques classiques développées pour les phases pures, devient difficile. Cependant, les diffractogrammes expérimentaux obtenus respectivement à l'état AD, après saturation d'EG, et chauffé à 500°C présentent un certain nombre de pics de diffraction qui peuvent être attribués à différentes phases constitutives des échantillons. L'ensemble des pics reconnus dans le panel d'échantillons ainsi que les phases correspondantes sont résumés dans le **tableau III-3**.

Echantillon		BARB			BIBE			CARO-G			CARO-J			CRIL			STGA			STSY			VILL-G		
< 4 µm (*% massique*)		5.8			3.7			11.6			4.4			3.7			0.5			2.4			10.6		
Phase	***Laue***	**AD**	**EG**	**500**	**AD**	**EG**	**500**	**AD**	**EG**	**500**	**AD**	**EG**	**500**	**AD**	**EG**	**500**	**AD**	**EG**	**500**	**AD**	**EG**	**500**	**AD**	**EG**	**500**
IS Mica/Smectite	*001*	14.5	17.2	9.98				14.5	17.5	9.98	12.0	17.0	9.98	14.2	17.2	9.98	14.2	17.4	9.98	14.9	17.3	9.98	12.5	17.2	9.98
Chlorite	*001*	14.2	-	-				14.2	-	-	14.2	-		14.2	-	-	14.2	-	-				14.2	-	-
IS Mica/Chlorite	*002*	12.3	-	-				12.3	-	-	12.3	-		12.3	-	-	12.3	-	-	12.3	-	-	12.3	-	-
Mica	*001*	9.98	-	-	9.98	-	-	9.98	-	-	9.98	-	-	9.98	-	-	9.98	-	-	9.98	-	-	9.98	-	-
IS Mica/Chlorite	*003*	8.21	-																				8.21	-	-
IS Kaolinite/Smectite	*?*				7.42	7.15	7.33																		
Chlorite	*002*	7.11	-	-				7.11	-	-	7.11	-	-				7.11	-	-				7.11	-	-
IS Kaolinite/Mica	*?*				7.10	-																			
IS Kaolinite/Smectite	*?*				7.10	6.89																			
K-Na Feldspath (83-1658)	*001*							6.39	-	-															
Mica	*002*	4.98	-	-	4.98	-	-	4.98	-	-	4.98	-	-	4.98	-	-	4.98	-	-	4.98	-	-	4.98	-	-
Chlorite	*003*	4.72	-	-				4.72	-	-															
Quartz (33-1161)	*100*	4.26	-	-	4.26	-	-	4.26	-	-	4.26	-	-	4.26	-	-	4.26	-	-	4.26	-	-	4.26	-	-
Goethite (29-0713)	*110*				4.18	-	-																		
K-Na Feldspath (83-1658)	*200*							4.12	-	-															
IS Kaolinite/Smectite	*?*				3.54	3.57	3.56																		
IS Kaolinite/Mica	*?*				3.54	-																			
Chlorite	*004*	3.54	-	-				3.54	-	-															
Quartz (33-1161)	*101*	3.34	-	-	3.34	-	-	3.34	-	-	3.34	-	-	3.34	-	-	3.34	-	-	3.34	-	-	3.34	-	-
Mica	*003*	3.31	-	-	3.31	-	-	3.31	-	-	3.31	-	-	3.31	-	-	3.31	-	-	3.31	-	-	3.31	-	-
K-Na Feldspath (83-1658)	*040*	3.25	-	-				3.25	-	-	3.25	-	-										3.25	-	-
Rutile (70-7347)	*110*				3.24	-	-																		
K-Na Feldspath (83-1658)	*002*	3.20	-	-				3.20	-	-	3.20	-	-	3.20	-	-	3.20	-	-	3.20	-	-	3.20	-	-
Ankerite (84-2066)	*104*	2.90	-	-	2.90	-	-																		
Chlorite	*005*	2.83	-	-				2.83	-	-							2.83	-	-						
Siderite (83-1764)	*104*	2.79	-	-																					
Hematite (73-8434)	*104*																						2.70	-	-
Mica	*004*	2.51	-	-	2.51	-	-	2.51	-	-	2.51	-	-	2.51	-	-	2.51	-	-	2.51	-	-	2.51	-	-
Quartz (33-1161)	*110*	2.46	-	-	2.46	-	-	2.46	-	-	2.46	-	-	2.46	-	-				2.46	-	-			
Quartz (33-1161)	*102*	2.28	-	-	2.28	-	-	2.28	-	-	2.28	-	-	2.28	-	-				2.28	-	-			
Quartz (33-1161)	*200*	2.13	-	-	2.13	-	-	2.13	-	-	2.13	-	-	2.13	-	-				2.13	-	-			
Mica	*005*	1.99	-	-	1.99	-	-	1.99	-	-	1.99	-	-	1.99	-	-	1.99	-	-	1.99	-	-	1.99	-	-
Quartz (33-1161)	*112*	1.82	-	-	1.82	-	-	1.82	-	-	1.82	-	-	1.82	-	-				1.82	-	-			

TABLEAU III-3. Récapitulatif des positions en Å des pics de diffraction répertoriés dans les diffractogrammes expérimentaux (AD, EG et 500) ainsi que les phases de phyllosilicates et de minéraux accessoires correspondantes. Les tirets témoignent de la présence d'un pic de diffraction à la même position en Å que sur le diffractogramme AD.

Parmi l'ensemble des pics de diffraction observés sur les diffractogrammes expérimentaux, des réflexions dénotant la présence de minéraux accessoires sont identifiées. Ces réflexions appartiennent aux minéraux identifiés dans les fractions insolubles à l'acide acétique (cf. PARTIE II § IV.*3.1*) tels que le quartz (4,26 Å ; 3,34 Å ; 2,46 Å ; 2,28 Å ; 2,13 Å et 1,82 Å), les feldspaths potassiques et sodiques (3,25 Å et 3,20 Å), la goethite (4,18 Å et 2,69 Å), la sidérite (2,79 Å), l'hématite (2,70 Å), le rutile (3,24 Å) et l'ankérite (2,90 Å). Il se trouve donc que les pourcentages massiques des fractions < 4 µm intègrent d'autres minéraux que les phyllosilicates. Ce cas de figure concerne tous les échantillons. De ce fait, les pics de diffraction appartenant à ces minéraux ne seront pas pris en compte lors de la simulation des diffractogrammes (cf. § III.3).

En excluant ces minéraux accessoires et sur la base des pics de diffraction attribués à des phases de phyllosilicates dans les diffractogrammes expérimentaux (AD, EG et 500), les échantillons peuvent être séparés en trois groupes distincts. Le groupe I est composé des échantillons BARB, STSY et CARO-G. Le groupe II contient STGA, VILL-G, CRIL et

CARO-J. Enfin, le groupe III est uniquement constitué de BIBE. Les diffractogrammes de rayons X enregistrés dans les états AD et EG des échantillons appartenant à chacun de ces groupes sont présentés dans les **figures III-20**, **III-21** et **III-22**. Pour une meilleure lisibilité, les diffractogrammes obtenus après chauffage (500) n'ont pas été placés dans ces figures.

1.2.1 Le groupe I

Le groupe I est caractérisé par un dôme de diffraction centré autour de la valeur de 14,5 Å à l'état AD. Ce dôme est décalé en direction des petits angles après saturation à l'EG et se retrouve centré autour d'une valeur de 17,15 Å. La forme ainsi que l'intensité de ce dôme de diffraction apparaissent modifiées (**figure III-20**). Ces valeurs, ainsi que l'absence de réflexions rationnelles, indiquent la présence d'une phase interstratifiée (IS) contenant une quantité non négligeable de feuillets expansifs (smectite ou vermiculite).

Une série rationnelle de réflexions 00ℓ est ensuite mise en évidence par les pics de diffraction à 14,25 Å (raie de diffraction 001) ; 7,11 Å (002) ; 4,72 Å (003) ; 3,54 Å (004) et 2,83 Å (005). Ces pics sont insensibles au traitement EG et correspondent à une phase discrète de type chlorite.

Une autre série rationnelle de réflexions 00ℓ peut être identifiée au travers des pics de diffraction à 9,98 Å (raie de diffraction 001) ; 4,98 Å (002) ; 3.31 Å (003) ; 2,51 Å (004) et 1,99 Å (005) observés en AD et en EG. Cette série dénote la présence d'une phase discrète de type mica.

Finalement, un épaulement en direction des bas angles du pic de diffraction à 7,11 Å (soit aux alentours de 7,15 Å), visible sur les diffractogrammes de l'échantillon BARB, suggère la présence d'une dernière phase discrète de type kaolinite.

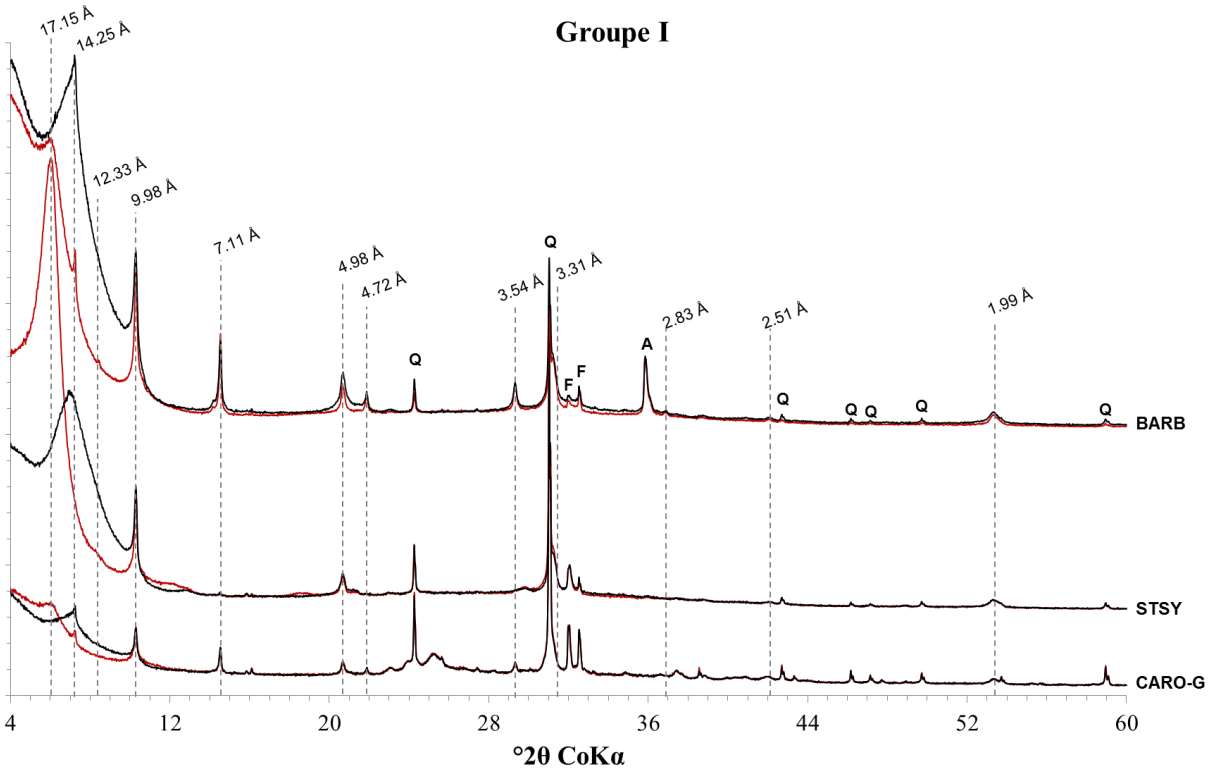


FIGURE III-20. Diffractogrammes expérimentaux des fractions < 4 µm des échantillons appartenant au groupe I (BARB, STSY et CARO-G). Les courbes noires représentent les diffractogrammes enregistrés à l'état AD alors que les courbes rouges correspondent à ceux enregistrés après saturation d'EG. Les triangles indiquent les pics de diffraction appartenant à des minéraux accessoires.

1.2.2 Le groupe II

Le groupe II présente globalement les mêmes caractéristiques de diffraction que le groupe I. Cependant, le rapport d'intensité relative entre la phase interstratifiée riche en feuillets expansifs et la phase discrète de type mica semble être inversé (**figure III-21**).

De plus, le pic de diffraction présent à 12,33 Å, ainsi que ce qui semble en être une réflexion irrationnelle à 8,21 Å (bien visible dans l'échantillon VILL-G), impliquent la présence d'une autre phase interstratifiée. Il est à noter que ces deux pics ne sont pas affectés par le traitement à l'EG et qu'ils pourraient correspondre à une interstratification à fort degré d'ordre entre des feuillets de chlorite (~14 Å) et des feuillets de mica (~10 Å). Dans le cas d'une telle phase interstratifiée, les pics de diffraction à 12,33 Å et à 8,21 Å seraient attribués aux raies (002) et (003) d'une sur-structure (R1-MPDO) dont la raie (001) ne serait pas visible sur les diffractogrammes (~24 Å).

Comme cela a aussi été notifié pour le groupe I, les diffractogrammes de rayons X du groupe II mettent en évidence la présence d'une phase discrète de type chlorite.

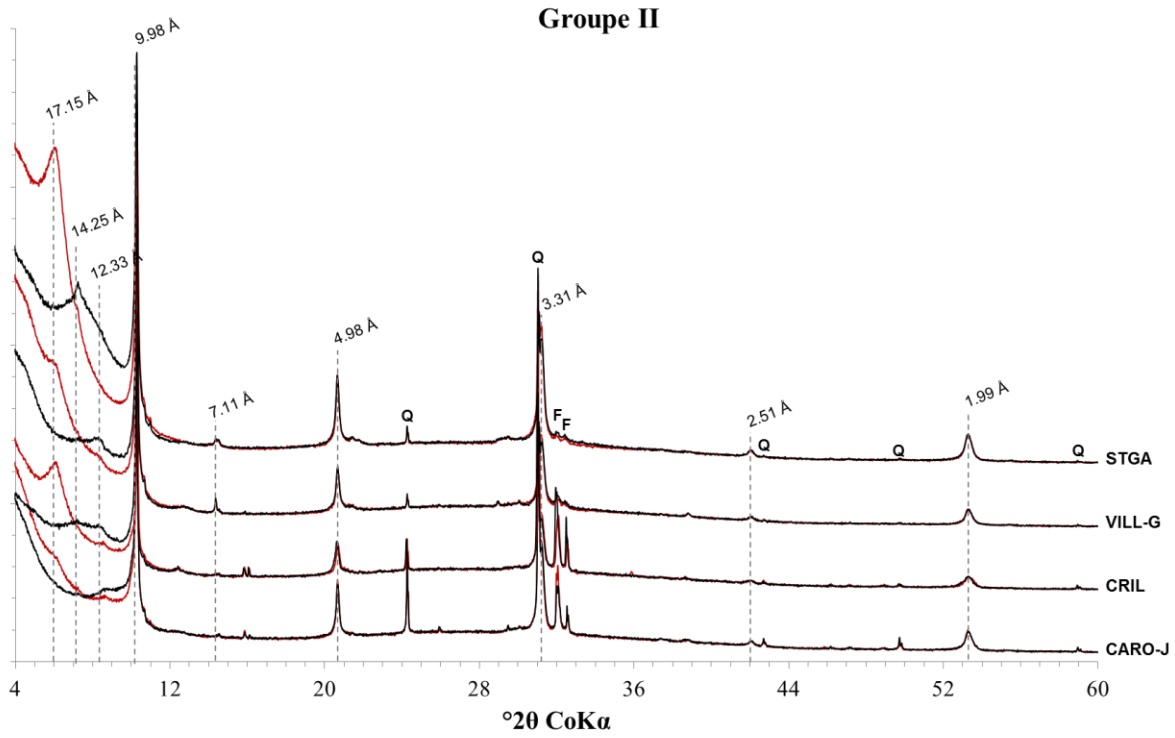


FIGURE III-21. Diffractogrammes expérimentaux des fractions < 4 µm des échantillons appartenant au groupe II (STGA, VILL-G, CRIL et CARO-J). Les couleurs et symboles sont les mêmes que ceux utilisés dans la figure III-20.

1.2.3 Le groupe III

Le groupe III composé du seul échantillon BIBE se distingue des deux autres groupes par un certain nombre de caractéristiques de diffraction observables sur la **figure III-22**. En effet, les dômes de diffraction localisés à 7,42 Å et à 3,54 Å à l'état AD se trouvent dans une région communément attribuée à une phase discrète de type kaolinite. Cependant, ces dômes sont relativement larges et leurs positions angulaires (et donc la distance basale) sont décalées suite à la saturation à l'EG. Une subdivision de ce dôme en deux dômes, l'un dans la direction des bas angles, et l'autre en direction des grands angles est observée dans le diffractogramme EG. En prenant en compte leur évolution, ces pics de diffraction pourraient être assignés à une phase interstratifiée principalement composée de feuillets de kaolinite mais aussi d'une faible quantité de feuillets expansifs (smectite ou vermiculite).

Ce dernier groupe est aussi composé de la phase discrète de type mica (9,98 Å ; 4, 98 Å ; 3,31 Å ; 2,51 Å et 1,99 Å) aussi mise en évidence dans les groupes I et II.

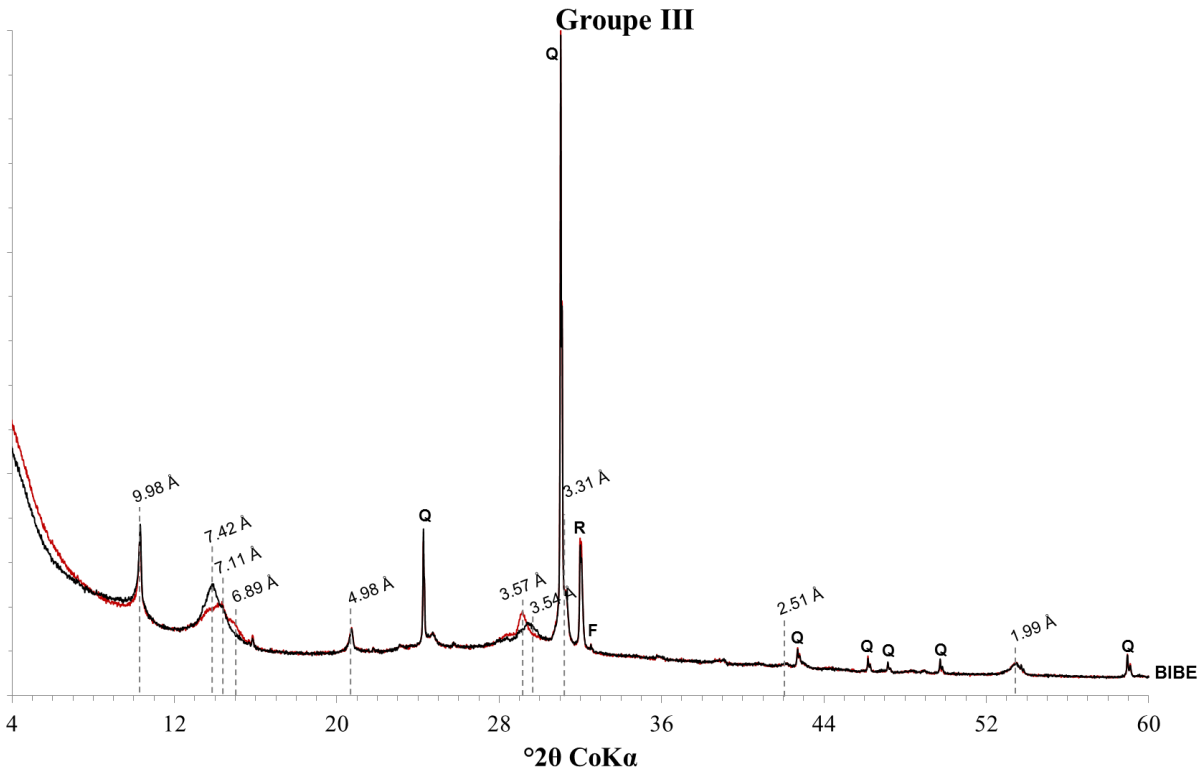


FIGURE III-22. Diffractogrammes expérimentaux des fractions < 4 µm des échantillons appartenant au groupe III (BIBE). Les couleurs et symboles sont les mêmes que ceux utilisés dans la figure III-20.

En résumé, la description qualitative des diffractogrammes de rayons X à l'état AD et EG permet d'obtenir de nombreuses informations sur la nature des différentes phases présentes dans les échantillons. Les différents feuillets composant ces phases (discrète ou interstratifiée) sont aussi mis en évidence. Cette approche a aussi permis de souligner la présence de phases interstratifiées complexes dans lesquelles des feuillets expansifs ont été identifiés.

2. Caractérisation cristallochimique

Dans l'objectif de connaitre la composition chimique des différentes phases reconnues dans les fractions < 4 µm, une caractérisation chimique des particules au MET-EDS a été réalisée. Cependant, une telle approche nécessite la calibration du détecteur EDS pour pouvoir bénéficier d'une information chimique quantitative. Pour ce faire, les facteurs correctifs, dits « k-facteurs » ont été calculés dans un premier temps. Les résultats ont ensuite été validés par la comparaison de la composition chimique d'un échantillon de céladonite homogène déjà défini à l'aide d'autres techniques. Enfin, les particules composant la fraction < 4 µm de chaque échantillon ont été caractérisées.

Par ailleurs, la quantification des phases de phyllosilicates présents dans les échantillons étudiés par simulation des raies 00ℓ requiert une contrainte significative de la composition chimique des feuillets élémentaires. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas

d'assemblages complexes et riches en fer (cf. § II.*3.1.2*). Cette contrainte a donc été réalisée par le biais des résultats acquis à l'aide de cette technique.

2.1 Calcul et validation des « k facteurs »

Les résultats du calcul des « k-facteurs » des éléments sélectionnés pour les différents phyllosilicates standards sont présentés dans le **tableau III-4**.

Standard	$k_{O,Si}$	$k_{F,Si}$	$k_{Na,Si}$	$k_{Mg,Si}$	$k_{Al,Si}$	$k_{K,Si}$	$k_{Ca,Si}$	$k_{Fe,Si}$
Kaolinite	2.225				0.880			
Talc	1.786			1.069				
Muscovite	2.248				1.035	1.298		
Paragonite	1.834		1.072		0.965			
Polylithionite	3.166	1.332			1.022	1.352		
Wollastonite							1.169	
Celadonite Sp1	1.625			1.013	0.94	1.403		1.793
Celadonite Boli	2.238			1.003	1.122	1.193		1.444
Moyenne	**2.160**	**1.332**	**1.072**	**1.028**	**0.994**	**1.312**	**1.169**	**1.619**
Ecart-type	***0.510***	**-**	**-**	***0.036***	***0.084***	***0.090***	**-**	***0.247***

TABLEAU III-4. Résultats du calcul des « *k facteurs* » des éléments sélectionnés (O, F, Na, Mg, Al, K, Ca et Fe) à partir des différents standards.

Ces facteurs correctifs ont permis de calibrer le détecteur EDS en étant introduits dans une procédure de quantification élémentaire proposée par le logiciel Bruker AXS. La procédure « MET Linemark elemental quantification » a été sélectionnée et a ensuite été utilisée pour l'étape de validation des « k-facteurs » calculés. Pour ce faire, la composition chimique d'un échantillon de céladonite (Sp8), dont la formule structurale avait été calculée par le biais de deux autres méthodes (Microsonde WDS et ICP-MS), a été définie. La **figure III-23** permet de comparer les résultats obtenus par ces deux techniques à ceux obtenus à l'aide du MET-EDS calibré par les « k-facteurs ». La répartition des points d'analyse sur les diagrammes ternaires (M^{+}–4Si–R^{2+} et Mg–Al^{VI}–Fe^{3+}) permet d'apprécier la proximité des résultats des trois techniques en termes de valeurs moyennes.

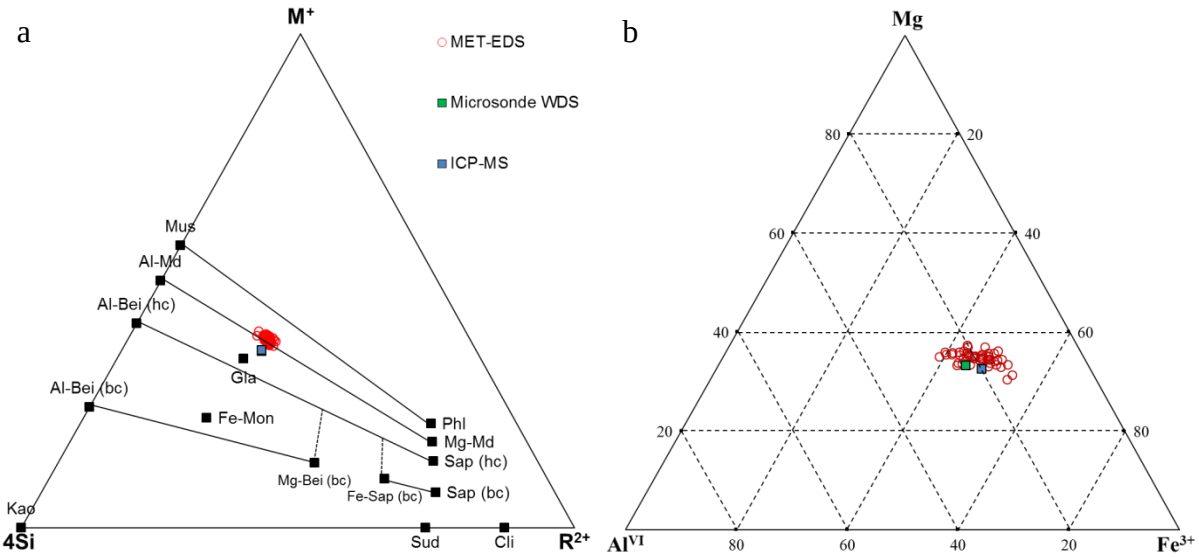


FIGURE III-23. Comparaison de la composition chimique de l'échantillon de céladonite Sp8 définie à partir de l'analyse au MET-EDS avec les résultats obtenus en microsonde WDS et en ICP-MS. Les compositions chimiques sont placées dans les diagrammes ternaires M^{+}–4Si–R^{2+} (a) et Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (b) (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989).

Cependant, une dispersion analytique de la quantité de fer (Fe^{3+}) dans les points d'analyses provenant du MET-EDS est mise en évidence notamment dans le diagramme Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (**figure III-23b**). Malgré cette dispersion, les « k-facteurs » calculés permettent une quantification élémentaire suffisamment précise pour être utilisée dans la caractérisation cristallochimique des fractions < 4 µm.

2.2 Caractérisation cristallochimique des fractions < 4 µm

La variabilité chimique ainsi que la complexité des assemblages de particules étudiés doivent être prises en compte dans l'interprétation des résultats. De plus, il est important de noter que les analyses au MET-EDS sont ponctuelles. De ce fait, les compositions élémentaires intermédiaires entre deux phases pures (ou plus) peuvent être attribuées soit à la présence d'une phase interstratifiée, soit à la superposition de deux particules pures de composition chimique différente. Dans les deux cas, le signal détecté par le spectromètre intègre les informations provenant de tous les feuillets.

Les résultats de la caractérisation cristallochimique sont présentés pour chaque échantillon réparti dans les trois groupes définis précédemment. Les **figures III-24**, **III-25**, **III-26** et **III-27** montrent la répartition des points d'analyse dans les diagrammes ternaires M^{+}–4Si–R^{2+} et Mg–Al^{VI}–Fe^{3+}. Lorsque la formule structurale calculée à partir de la quantification élémentaire d'une particule est proche d'une phase discrète pure, le point d'analyse a été interprété comme appartenant à cette phase. A l'inverse, les points d'analyses de formules structurales intermédiaires entre plusieurs phases discrètes n'ont pu être interprétés. Ces points se positionnent à des endroits intermédiaires entre plusieurs phases pures et ils ont été notés « points intermédiaires ». Ce sont ces points qui ont été projetés dans

les diagrammes ternaires $Mg–Al^{VI}–Fe^{3+}$ afin d'apprécier la variation de leur contenu octaédrique.

2.2.1 Le groupe I

Dans le cas du groupe I, entre deux et quatre phases discrètes ont été identifiées à partir des résultats des analyses au MET-EDS (**figure III-24**). Dans l'échantillon BARB, on distingue la présence de mica (muscovite), de mica déficitaire (glauconite), de sudoïte riche en fer ainsi que de kaolinite. De plus, des points de composition intermédiaire entre les micas déficitaires (glauconite) et la montmorillonite riche en fer sont mis en évidence dans les diagrammes $M^{+}–4Si–R^{2+}$. Ces derniers semblent représenter la contribution majeure de l'ensemble des analyses réalisées pour ce groupe d'échantillons. Lorsque ces analyses sont placées dans les diagrammes $Mg–Al^{VI}–Fe^{3+}$, leur répartition se fait entre un pôle de type mica déficitaire riche en aluminium et un pôle smectitique allant de la Mg-beidellite basse charge à la Fe-montmorillonite. Deux raisons peuvent expliquer une telle répartition :

- les points d'analyses traduisent la convolution du signal provoqué par l'empilement de particules appartenant à différentes phases (superposition) ;
- la droite de mélange entre les deux pôles est le résultat de la présence d'une phase interstratifiée composée de feuillet d'Al-mica déficitaire et de Mg-Fe-smectite.

Cette seconde hypothèse est cohérente avec l'analyse qualitative des diffractogrammes de rayons X de ce groupe d'échantillons. La présence d'une phase interstratifiée riche en feuillets expansifs y avait été observée par la modification de la distance interfoliaire entre l'état AD et EG (**figure III-20**).

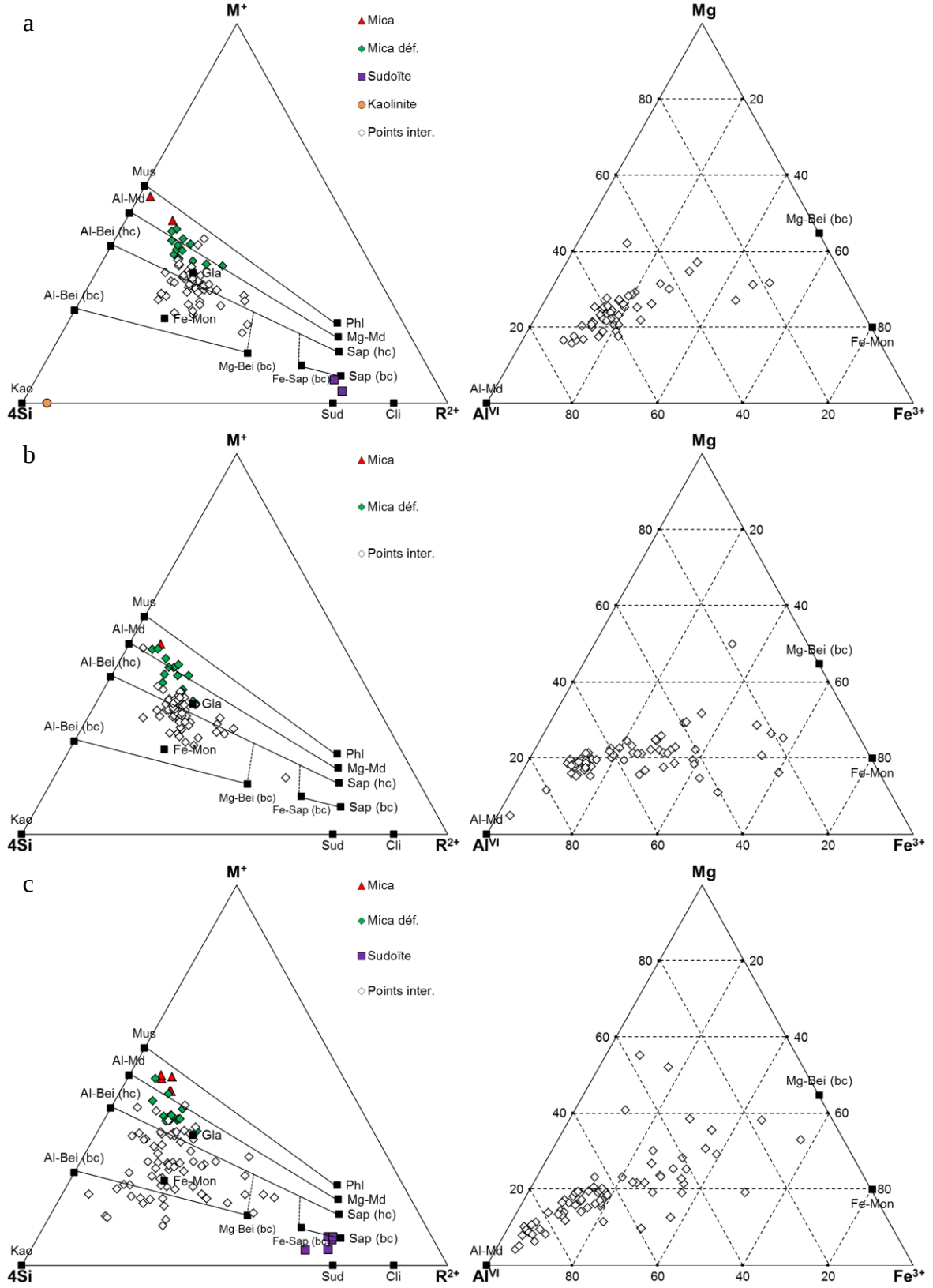


FIGURE III-24. Composition chimique de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe I avec (a) : BARB ; (b) : STSY et (c) : CARO-G placés dans les diagrammes M^{+}–4Si–R^{2+} (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates ont aussi été placés dans les diagrammes Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (à droite).

2.2.2 Le groupe II

Les résultats obtenus pour les échantillons du groupe II et présentés dans les **figures III-25** et **III-26**, indiquent la présence des mêmes phases discrètes que celles observées dans le groupe I. De la même manière, la sudoïte et la kaolinite ne sont pas identifiées dans tous les échantillons.

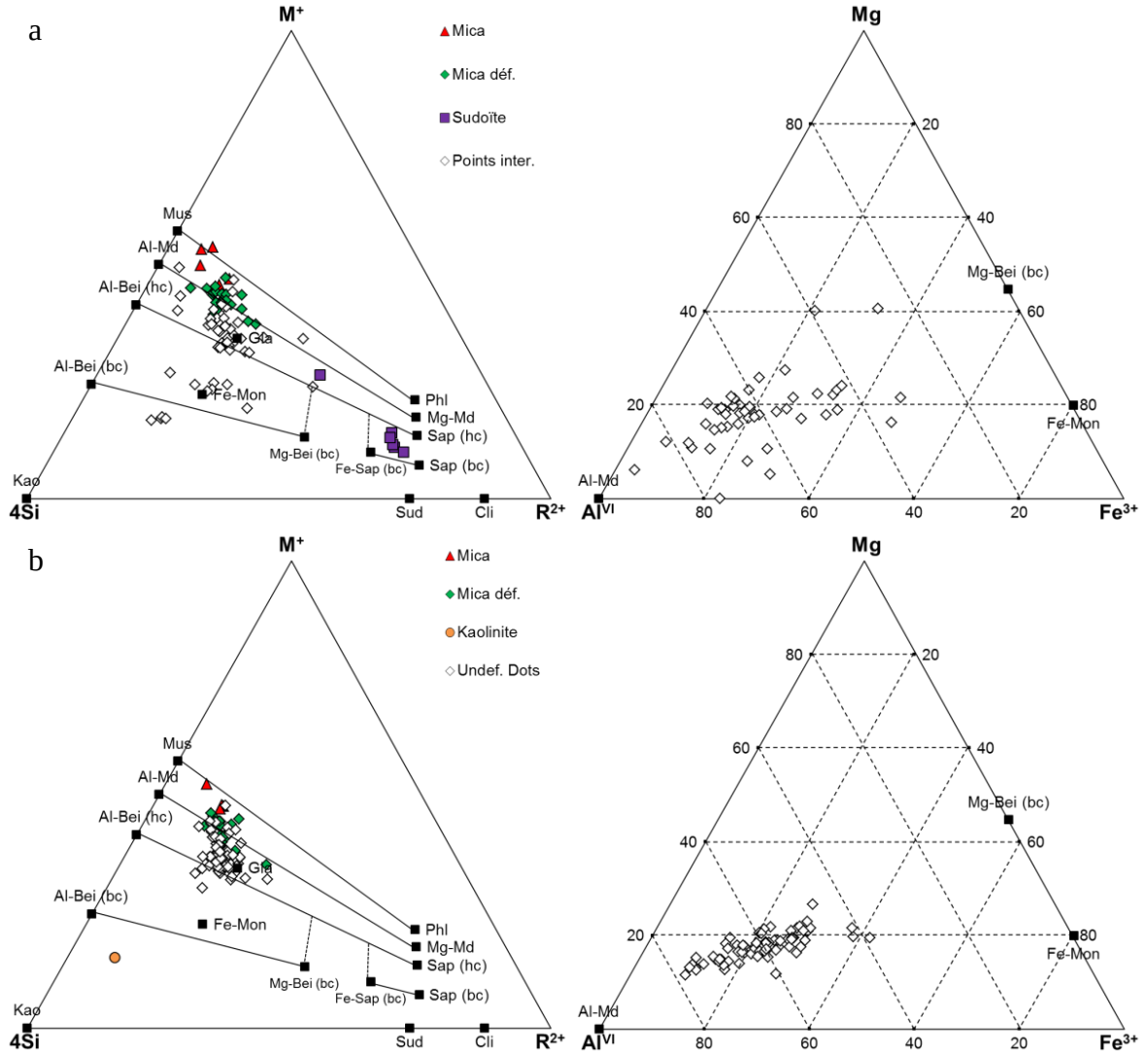


FIGURE III-25. Composition chimique de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe II avec (a) : STGA et (b) : VILL-G placés dans les diagrammes M^{+}–4Si–R^{2+} (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates ont aussi été placés dans les diagrammes Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (à droite).

Si l'on compare la répartition des points d'analyse intermédiaire dans les diagrammes Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} entre les échantillons du groupe I et II, on note que leur barycentre est décalé en direction du pôle mica déficitaire dans le second groupe. Ceci suggère une proportion relative de feuillet de type mica déficitaire plus importante dans les phases interstratifiées du groupe II.

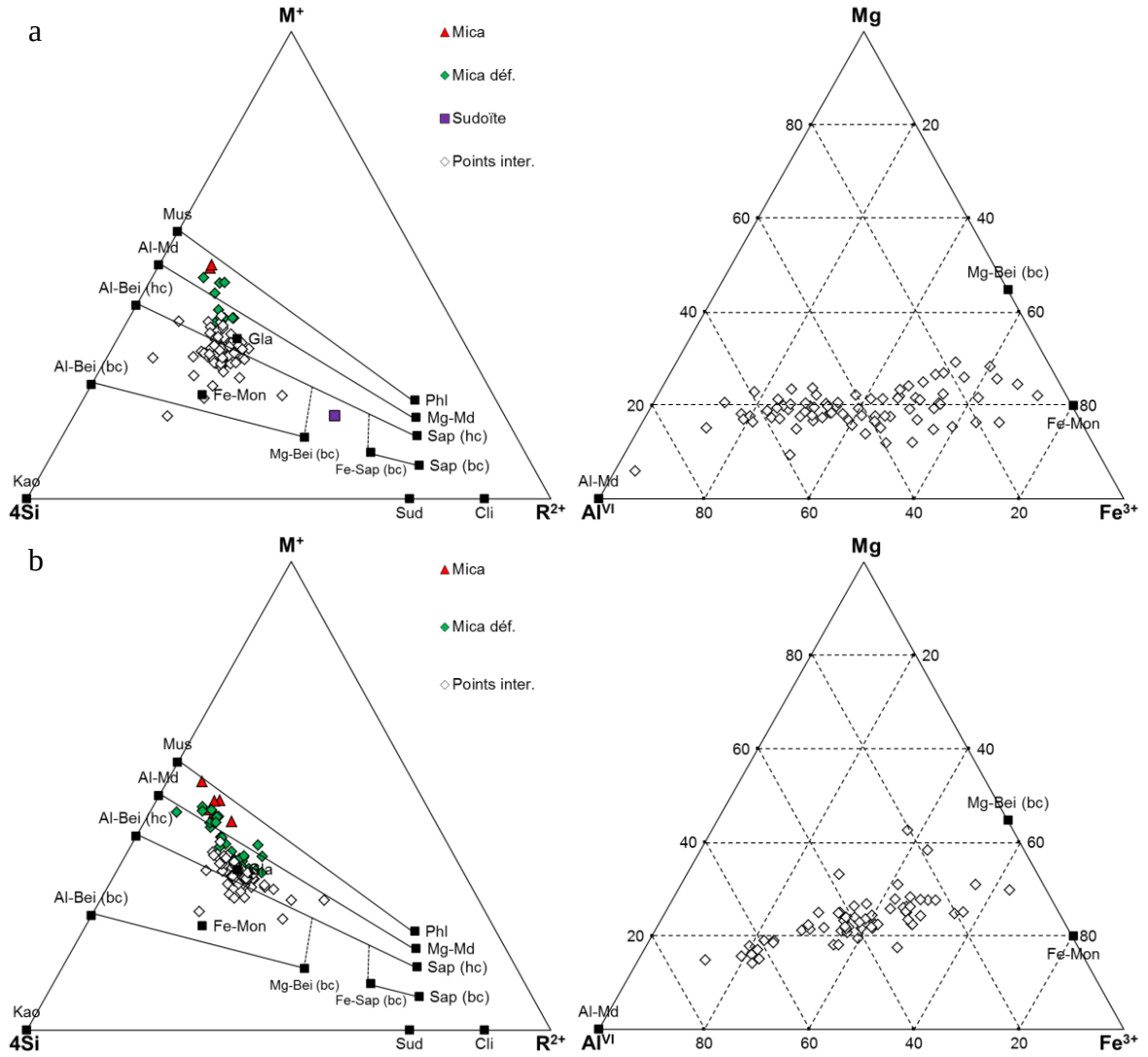


FIGURE III-26. Composition chimique de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe II avec (a) : CRIL et (b) : CARO-J placés dans les diagrammes M^{+}–4Si–R^{2+} (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates ont aussi été placés dans les diagrammes Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (à droite).

2.2.3 Le groupe III

Dans le groupe III, les points d'analyses placés dans le diagramme M^{+}–4Si–R^{2+} (**figure III-27**) dénotent la composition minéralogique particulière de cet échantillon. En plus des phases discrètes proches des pôles purs de mica (muscovite) et de mica déficitaire (glauconite), deux ensembles de points intermédiaires peuvent être distingués. Ces deux ensembles semblent correspondre à la phase interstratifiée riche en kaolinite mise en évidence par l'analyse qualitative des diffractogrammes de rayons X (**figure III-22**). Ils se différencient cependant l'un de l'autre par leur teneur en potassium (K) qui se manifeste par la présence d'une droite de mélange entre la kaolinite et le mica déficitaire (riche en K), d'une part, et d'une droite de mélange entre la kaolinite et la montmorillonite (absence de K), d'autre part. Il est donc possible de supposer la coexistence d'une phase interstratifiée composée de

feuillets de kaolinite et de mica déficitaire ainsi que d'une autre phase interstratifiée composée de kaolinite et de montmorillonite (alumineuse).

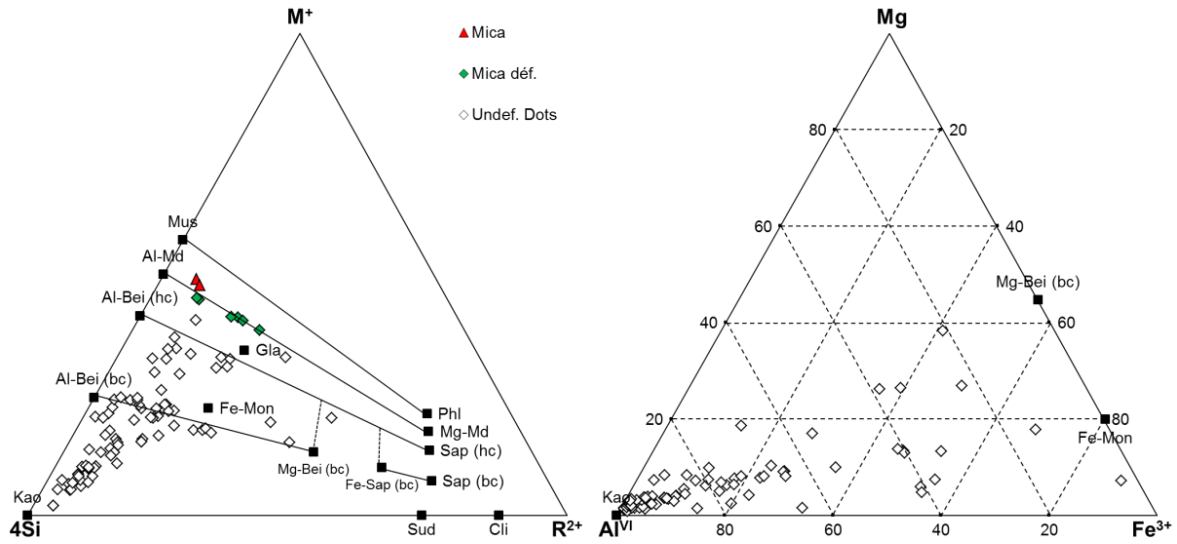


FIGURE III-27. Composition chimique de la fraction < 4 µm de l'échantillon BIBE appartenant au groupe III placé dans le diagramme M^{+}–4Si–R^{2+} (adaptés d'après Meunier & Velde, 1989). Les points expérimentaux de compositions intermédiaires entre plusieurs phyllosilicates sont aussi placés dans le diagramme Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (à droite).

Les résultats de la caractérisation cristallochimique des particules à l'aide du MET-EDS permettent non seulement de confirmer ceux obtenus par l'analyse qualitative des diffractogrammes des rayons X, mais aussi de faire la distinction entre deux phases discrètes de type mica présentes dans tous les échantillons. En effet, sur la base de leur composition cristallochimique, des phases de type mica correspondant à des muscovites peuvent être différenciées de micas déficitaires de composition chimique proche de la glauconite. La présence de ces deux phases chimiquement distinctes, mais indiscernables en DRX (d_{001} à 9,98 Å), est en accord avec les observations pétrographiques réalisées préalablement (cf. PARTIE II § IV.2). De plus, la phase discrète de type chlorite a été définie plus précisément et semble appartenir à la famille des sudoïtes riches en fer (Fe^{3+}) dans laquelle le fer est présent dans l'octaèdre ainsi que dans le site interfoliaire.

2.2.4 Calcul des formules structurales moyennes

Les formules structurales moyennes des différentes phases discrètes identifiées sont données pour chaque groupe d'échantillon dans le **tableau III-5**. Dans le cas des points d'analyses intermédiaires présents sur les droites de mélange entre plusieurs pôles et assimilés à des phases interstratifiées, les formules structurales de chaque feuillet sont aussi reportées dans le **tableau III-5**.

GROUPE	TYPE	PHASE	FORMULES STRUCTURALES
I	IS	Mica déficitaire	$[Si_{3.39}Al_{0.61}]\ O_{10}\ (Al_{1.4}Fe_{0.29}Mg_{0.37})\ OH_2\ K_{0.53}\ Ca_{0.09}\ Na_{0.1}$
		Fe-Montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	Discrète	Mica	$[Si_{3.12}Al_{0.88}]\ O_{10}\ (Al_{1.85}Fe_{0.06}Mg_{0.14})\ OH_2\ K_{0.9}\ Na_{0.05}$
	Discrète	Mica déficitaire	$[Si_{3.39}Al_{0.61}]\ O_{10}\ (Al_{1.4}Fe_{0.29}Mg_{0.37})\ OH_2\ K_{0.53}\ Ca_{0.09}\ Na_{0.1}$
	Discrète	Fe-Sudoïte	$[Si_{2.47}Al_{1.53}]\ O_{10}\ (Al_{0.99}Fe_{1.01})\ OH_2\ (Fe_{1.25}Mg_{1.86})\ OH_6$
	Discrète	Kaolinite	$[Si_{1.97}Al_{0.03}]\ O_5\ (Al_{1.9}Fe_{0.04}Mg_{0.06})\ OH_4$
II	IS	Mica déficitaire	$[Si_{3.38}Al_{0.62}]\ O_{10}\ (Al_{1.42}Fe_{0.29}Mg_{0.33})\ OH_2\ K_{0.66}\ Ca_{0.06}\ Na_{0.06}$
		Fe-Montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	Discrète	Mica	$[Si_{3.17}Al_{0.83}]\ O_{10}\ (Al_{1.73}Fe_{0.06}Mg_{0.24})\ OH_2\ K_{0.89}\ Na_{0.08}$
	Discrète	Mica déficitaire	$[Si_{3.38}Al_{0.62}]\ O_{10}\ (Al_{1.42}Fe_{0.29}Mg_{0.33})\ OH_2\ K_{0.66}\ Ca_{0.06}\ Na_{0.06}$
	Discrète	Fe-Sudoïte	$[Si_{3.1}Al_{0.9}]\ O_{10}\ (Al_{1.19}Fe_{0.81})\ OH_2\ (Fe_{0.81}Mg_{2.04})\ OH_6$
	Discrète	Kaolinite	$Si_2\ O_5\ (Al_{1.86}Fe_{0.05}Mg_{0.06})\ OH_4$
III	IS	Mica déficitaire	$[Si_{3.47}Al_{0.53}]\ O_{10}\ (Al_{1.08}Fe_{0.64}Mg_{0.35})\ OH_2\ K_{0.8}\ Na_{0.03}$
		Fe-Montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	IS	Kaolinite	$Si_2\ O_5\ (Al_{1.88}Fe_{0.09}Mg_{0.05})\ OH_4$
		Mica déficitaire	$[Si_{3.47}Al_{0.53}]\ O_{10}\ (Al_{1.08}Fe_{0.64}Mg_{0.35})\ OH_2\ K_{0.8}\ Na_{0.03}$
	IS	Kaolinite	$Si_2\ O_5\ (Al_{1.88}Fe_{0.09}Mg_{0.05})\ OH_4$
		Al-Montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Al_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	Discrète	Mica	$[Si_{2.93}Al_{1.07}]\ O_{10}\ (Al_{1.57}Fe_{0.45}Mg_{0.12})\ OH_2\ K_{0.7}\ Ca_{0.03}\ Na_{0.06}$
	Discrète	Mica déficitaire	$[Si_{3.47}Al_{0.53}]\ O_{10}\ (Al_{1.08}Fe_{0.64}Mg_{0.35})\ OH_2\ K_{0.8}\ Na_{0.03}$

TABLEAU III-5. Différentes phases de phyllosilicates (discrètes ou interstratifiées) identifiées dans les groupes I, II et III avec les formules structurales moyennes des feuillets calculées sur les particules correspondantes.

Pour les phases interstratifiées composées de feuillets de glauconite (mica déficitaire) et de smectite (groupes I et II), la formule structurale de la glauconite identifiée sous la forme de phase discrète a été utilisée avec une formule théorique de Fe-montmorillonite. Selon la même logique, une formule structurale théorique d'Al-montmorillonite a servi à définir les feuillets smectitiques de la phase interstratifiée kaolinite/smectite du groupe III.

3. Simulation des raies 00ℓ de diffraction de rayons X

La contrainte imposée par la prise en compte de la composition chimique de chaque phase, utilisée pour la simulation des raies 00ℓ, a permis de réaliser une simulation complète des diffractogrammes de rayons X expérimentaux en utilisant un minimum de paramètres ajustables.

3.1 Comparaison des diffractogrammes expérimentaux et calculés

La simulation des raies 00ℓ de diffraction de rayons X a été réalisée pour chaque échantillon et ce pour les deux traitements (AD et EG) en utilisant les phases identifiées et

caractérisées cristallochimiquement auparavant. Les diffractogrammes calculés par cette méthode sont comparés aux diffractogrammes expérimentaux dans les **figures III-28**, **III-29** et **III-30**.

La proportion importante de minéraux accessoires dans l'échantillon CARO-G altère la qualité de la simulation des diffractogrammes expérimentaux (**figure III-28c**). De la même manière, la simulation des diffractogrammes expérimentaux de BIBE (**figure III-30**) est légèrement perturbée par la présence de minéraux accessoires. Cependant, toutes les phases de phyllosilicates présentes dans ces échantillons ont pu être simulées correctement. Pour les autres échantillons du groupe I ainsi que pour ceux du groupe II (**figure III-29**), seules les réflexions du quartz gênent la simulation des diffractogrammes expérimentaux.

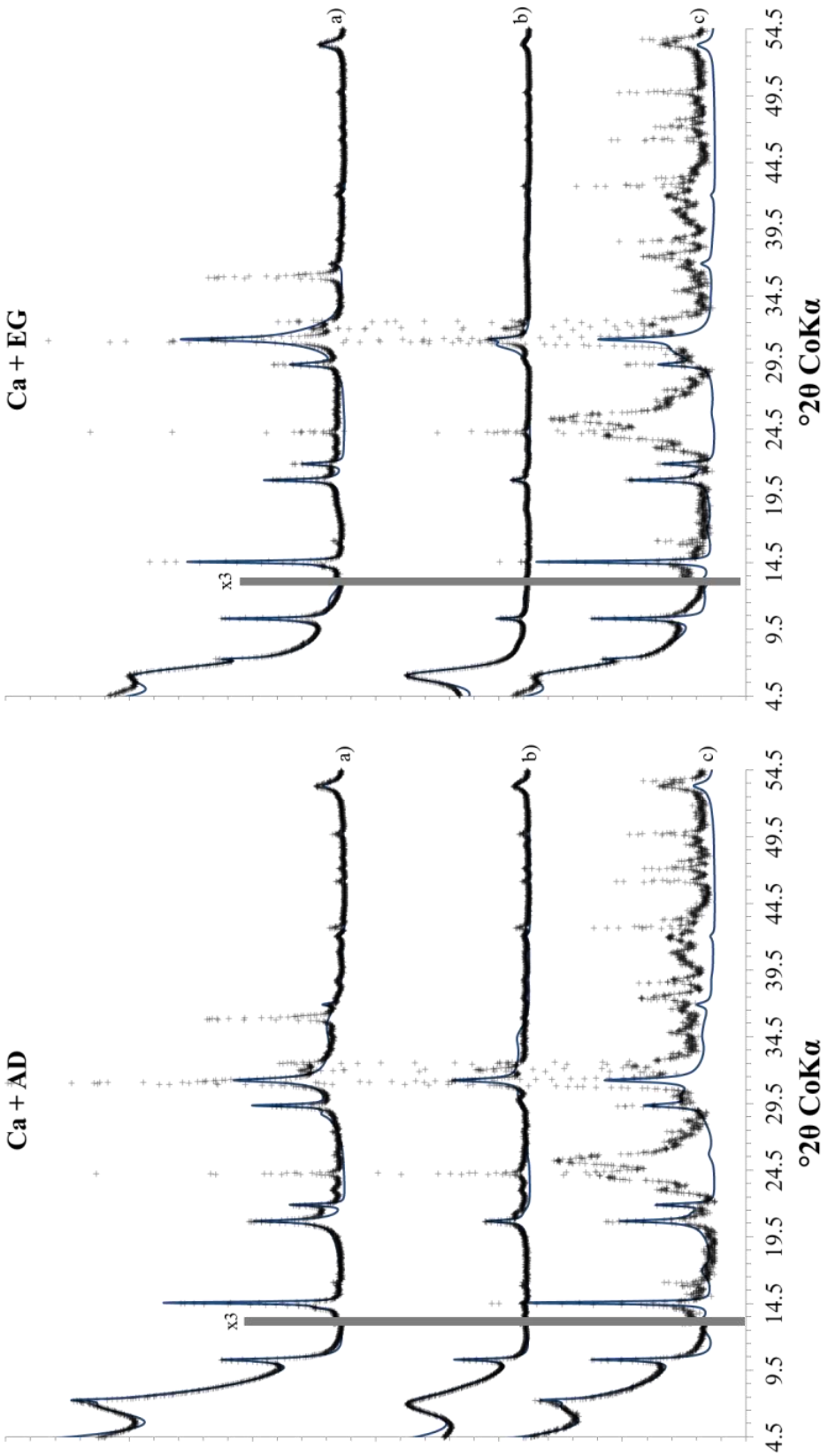


FIGURE III-28. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (noir) et calculés (bleu) de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe I étudiés : (a) BARB, (b) STSY, (c) CARO-G. Les diffractogrammes présentés ont été obtenus après séchage à l'air (AD, à gauche) et après exposition à l'éthylène glycol (EG, à droite).

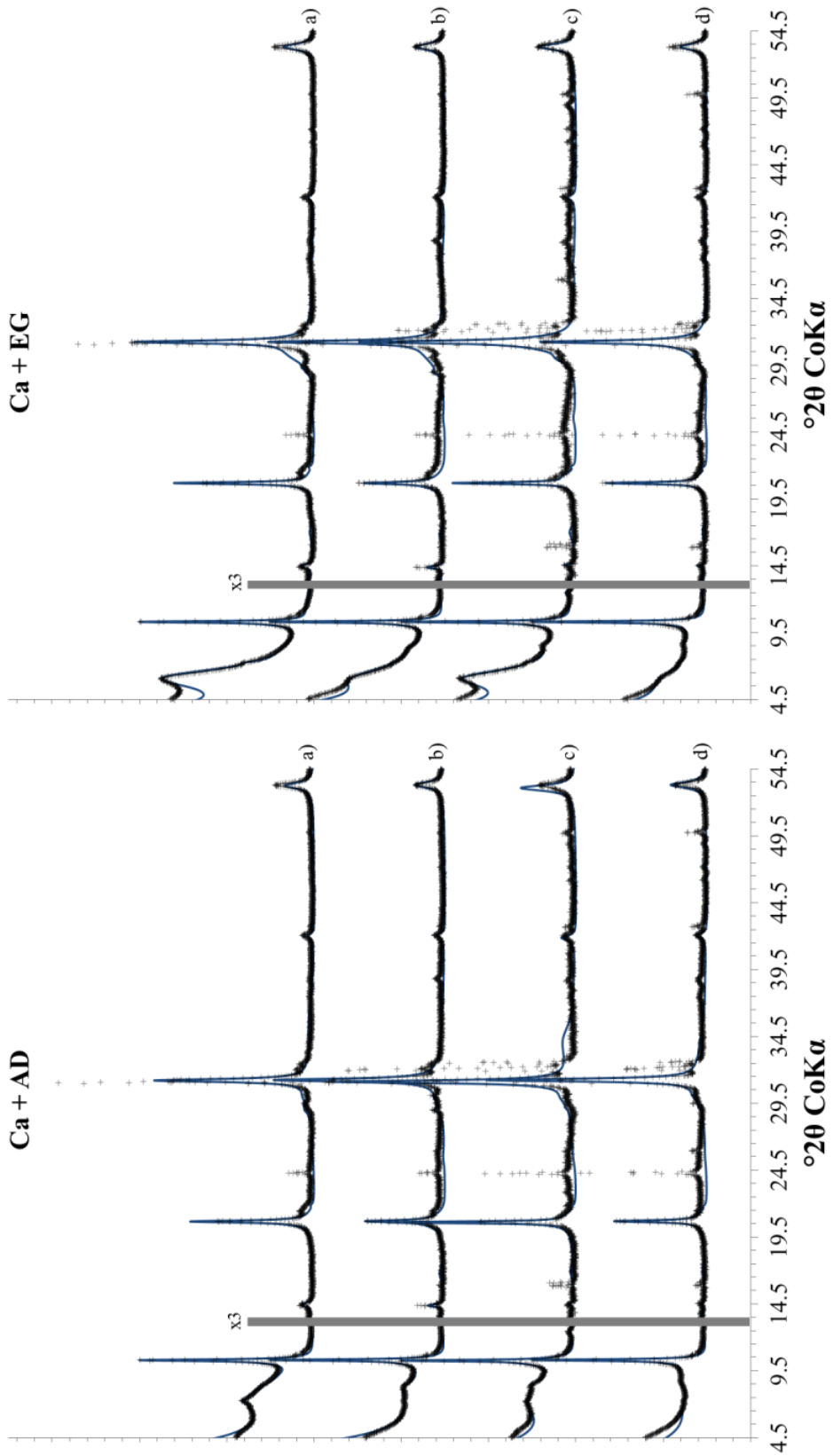


FIGURE III-29 Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (noir) et calculés (bleu) de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe II étudiés : (a) STGA, (b) VILL-G, (c) CRIL et (d) CARO-J. Les diffractogrammes présentés ont été obtenus après séchage à l'air (AD, à gauche) et après exposition à l'éthylène glycol (EG, à droite).

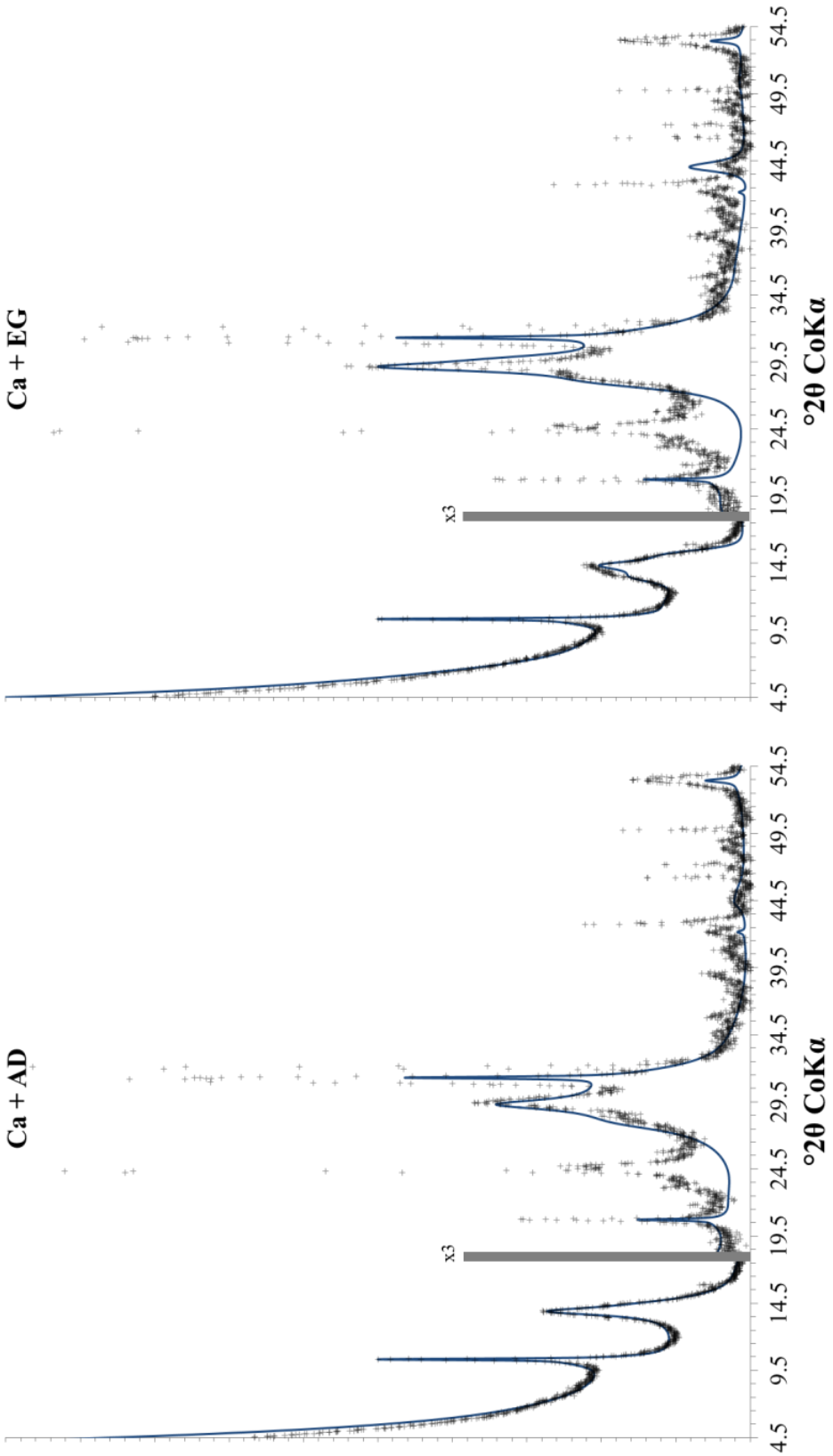


FIGURE III-30. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux (noir) et calculés (bleu) de la fraction < 4 µm de l'échantillon du groupe III (BIBE). Les diffractogrammes présentés ont été obtenus après séchage à l'air (AD, à gauche) et après exposition à l'éthylène glycol (EG, à droite).

3.2 Les différentes phases de phyllosilicates utilisées

L'ensemble des phases de phyllosilicates ayant servi à la simulation des diffractogrammes expérimentaux avec les valeurs moyennes du nombre de feuillet N dans le CSDS, les proportions de chaque feuillet constitutif, et les probabilités de succession des feuillets au sein des phases interstratifiées sont présentés dans le **tableau III-6**.

ECHANTILLON		BARB	Groupe I CARO-G	STSY	CARO-J	Groupe II CRIL	STGA	VILL-G	Groupe III BIBE
R1-Seg. Md/Fe-Mo	N (AD/EG)	4/4	5/5	4.2/7	5/5	4.6/5	6/6	5/4.5	5/4
	M/S1W/S2W	58/9/33	71/04/25	45/27/28	74/17/9	50/24/26	59/13/28	78/12/10	80/10/20
	M/S1EG/S2EG	49/1/50	70/14/16	40/0/60	73/13/14	50/16/34	36/24/40	69/20/11	65/15/20
	$P_{(2W-2W)}$	0.58	0.53	0.56	0.47	0.42	0.45	0.40	0.40
	$P_{(2EG-2EG)}$	0.60	0.47	0.71	0.47	0.58	0.55	0.50	0.40
	$S_{(2W)}/S_{(2EG)}$	0.37/0.20	0.37/0.24	0.38/0.28	0.41/0.38	0.22/0.40	0.23/0.25	0.33/0.48	0.33/0.25
R1-MPDO Md/Fe-Sudoïte	N	8	6	6	9	8	8	6	-
	G/Ch	55/45	55/45	55/45	57/43	55/45	55/45	50/50	-
R1-MPDO Kaolinite/Al-Mo	N	-	-	-	-	-	-	-	20
	K/S2W	-	-	-	-	-	-	-	82/18
	K/S2EG	-	-	-	-	-	-	-	82/18
R0 Kaolinite/Md	N	-	-	-	-	-	-	-	12
	K/M	-	-	-	-	-	-	-	95/5
R0 Kaolinite/Al-Mo	N	-	-	-	-	-	-	-	20
	K/S0W/S1W	-	-	-	-	-	-	-	78/10/12
	K/S0EG/S1EG	-	-	-	-	-	-	-	78/0/22
Mica BC	N	60	60	60	80	80	70	70	60
Mica MC (Md)	N	12	15	13	15	13	13	11	9
Fe-Sudoïte	N	25	25	-	25	25	20	-	-
Kaolinite	N	60	-	60	-	60	60	70	-

Notes: N: nombre moyen de feuillet dans le domaine cohérent de diffraction (CSD). S1W, S2W: feuillets expansibles avec une ou deux couches de molécules d'eau à l'état AD, respectivement. S1EG, S2EG: feuillets expansifs avec une ou deux couches d'éthylène glycol à l'état EG, respectivement. La contribution des différents types de feuillets dans chaque MLM est indiquée par les nombres séparés d'un "slash". $P_{(2i-2j)}$: probabilité de succession de deux feuillets deux couches avec i = W or EG. $S_{(2j)}$: Taux de ségregation des feuillets 2i.

TABLEAU III-6. Paramètres structuraux (N, $P_{(x-x)}$, $S_{(x)}$) et proportions relatives des feuillets des différentes phases de phyllosilicates définies lors de la simulation des diffractogrammes expérimentaux à l'état AD et EG.

Les contributions relatives des différentes phases discrètes et interstratifiées dans le calcul de l'intensité diffractée des diffractogrammes calculés sont observables sur les **figures III-31**, **III-33** et **III-34**. Pour chacun des groupes considérés, un échantillon a été utilisé pour illustrer les contributions relatives des différentes phases.

Comme cela a été mis en évidence auparavant, la série de réflexions à 9,98 Å ; 4,98 Å ; 3,31 Å ; 2,51 Å et 1,99 Å, présente à l'état AD et EG dans chacun des groupes, dénote la présence d'une phase discrète de type mica (**figure III-31**, **III-33** et **III-34**). Cependant, la forme asymétrique de la réflexion 001 (visible sur le détail entre 9 et 11 °2θ de la **figure III-32**) requiert la considération de deux phases discrètes de mica distinctes. La première phase discrète utilisée dans les modèles de calcul est une phase de mica bien cristallisé (notée BC, avec N ~ 60 – 80 feuillets, **tableau III-6**). Cette phase a été simulée à l'aide de la composition chimique de la muscovite identifiée par MET-EDS (**tableau III-5**). La deuxième phase discrète calculée pour rendre compte de la forme de la raie 001 est une phase de type mica faiblement cristallisé (notée FC, avec N ~ 9 – 15 feuillets, **tableau III-6**). Cette dernière s'est donc vu attribuer la composition chimique de la glauconite analysée au MET-EDS (**tableau III-5**). Cette distinction, cohérente avec les résultats obtenus par MET-EDS, permet de simuler de manière satisfaisante la forme de la raie 001 à 9,98 Å uniquement en faisant varier les proportions relatives de ces deux composantes micacées. Les proportions relatives entre ces deux phases discrètes de mica diffèrent donc d'un échantillon à l'autre et sont données dans le **tableau III-7**.

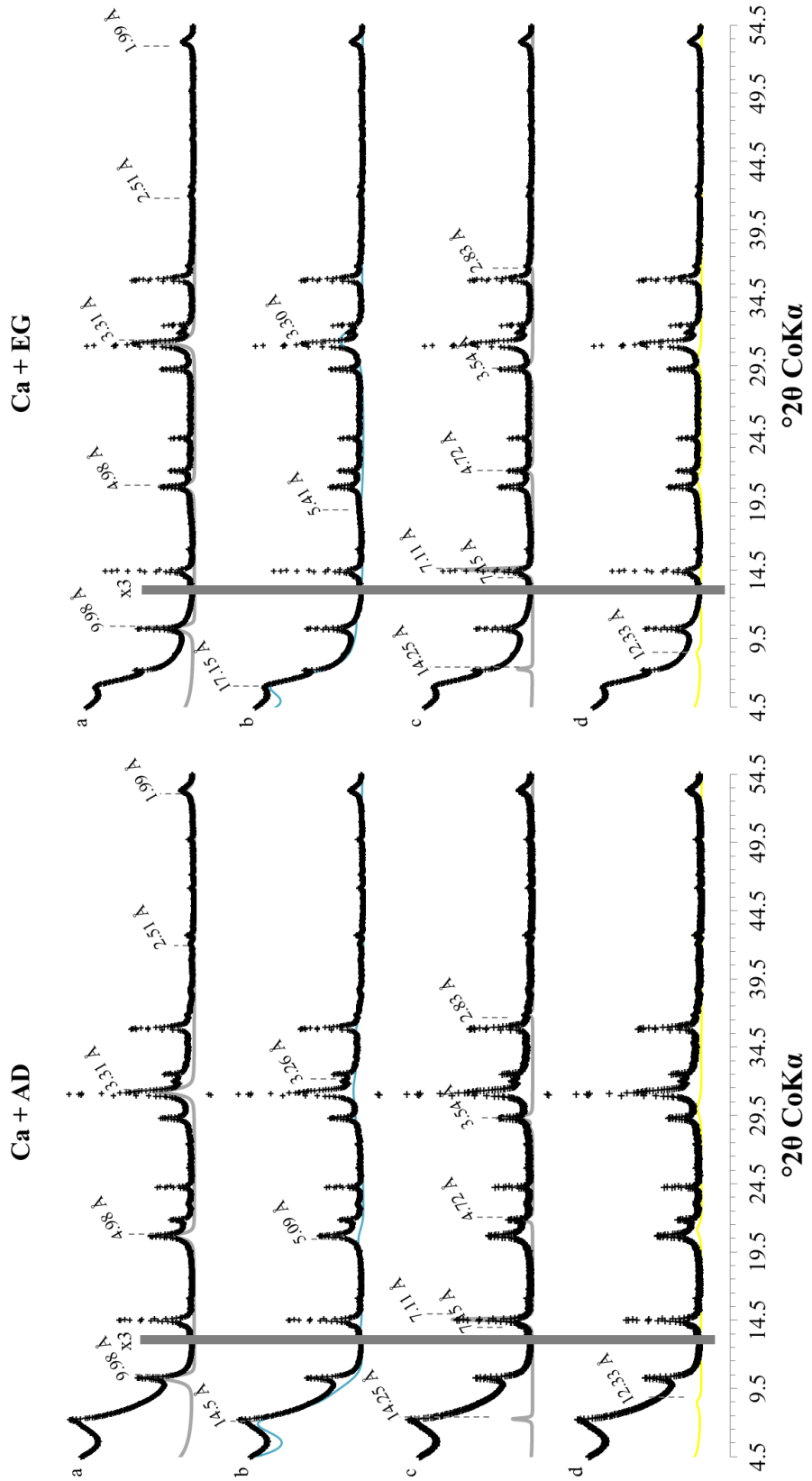


FIGURE III-31. Contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon BARB (groupe I) à l'état AD (à gauche) et après saturation EG (à droite). Les courbes représentent : (a) la somme des micas bien cristallisés (BC) et faiblement cristallisés (FC, mica déficitaire) ; (b) l'IS R1-ségrégé mica déficitaire/Fe-montmorillonite ; (c) la somme de Fe-sudoïte et kaolinite et (d) l'IS R1-MPDO mica déficitaire/Fe-sudoïte.

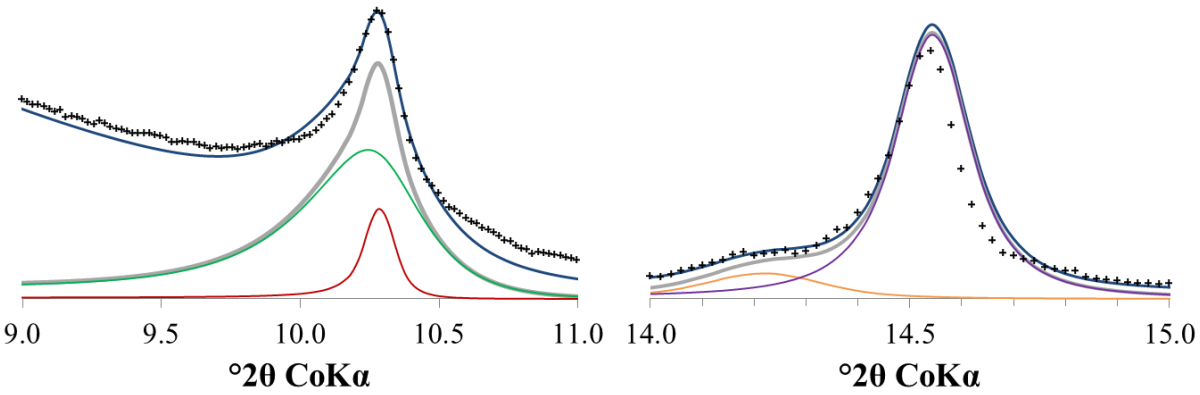


FIGURE III-32. Détails des contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon BARB (groupe I) à l'état AD entre (à gauche) 9 et 11 °2θ et (à droite) 14 et 15 °2θ. Les courbes représentent les contributions de : (à gauche) la somme (en gris) des micas bien cristallisés (BC, muscovite en rouge) et faiblement cristallisés (FC, glauconite en vert) ; (à droite) la somme (en gris) de la Fe-sudoïte (en violet) et de la kaolinite (en orange). La courbe en bleu foncé représente le tracé du diffractogramme calculé.

Le pic de diffraction faiblement résolu autour de 14,5 Å à l'état AD et se déplaçant jusqu'à 17,25 Å après la saturation à l'EG a été simulé par l'utilisation d'une phase interstratifiée (IS) contenant des feuillets expansifs (**figures III-31b**, **III-33b**, **III-34b**). Ce pic, ainsi que les réflexions 00ℓ irrationnelles à 5,09 Å et 3,26 Å en AD et à 5,41 Å et 3,30 Å en EG, sont présents dans tous les échantillons. D'après ces informations, seules les réflexions 001, 003 et 005 semblent présentes et sont déplacées vers les grands angles par rapport à ce qui pourrait être attendu dans le cas d'une phase discrète de smectite. De telles caractéristiques de diffraction combinées aux résultats MET-EDS (**tableau III-5**) abondent en faveur de l'utilisation d'une phase interstratifiée composée de feuillets de Fe-montmorillonite et de mica déficitaire de type glauconite. La faible définition des pics de diffraction attribués à cette phase interstratifiée justifie l'emploi d'une valeur de N comprise entre 4 et 7 (**tableau III-6**) témoignant d'une taille de domaine de diffraction cohérente (CSDS) restreinte. Afin de modéliser justement la modification de la position de la réflexion 001 entre l'état AD et EG, proche du comportement d'une phase discrète de smectite (**figure III-33b**), une légère ségrégation des feuillets de Fe-montmorillonite 2W et 2EG a été considérée. Ceci se traduit par une probabilité de succession des feuillets 2i ($P_{(2W-2W)}$ et $P_{(2EG-2EG)}$) plus forte que la proportion relative de ces feuillets au sein de la phase interstratifiée (**tableau III-6**). Les proportions relatives des trois types de feuillets composant cette phase interstratifiée R1-ségrégée (glauconite, Fe-montmorillonite 1i et 2i) sont présentées dans le **tableau III-7**. Cette phase représente environ 50 % de la fraction < 4 µm des échantillons du groupe I, autour de 35 % des échantillons du groupe II et participe à seulement 10 % de la composition du groupe III (**tableau III-7**).

Les échantillons BARB, CARO-G, CARO-J, CRIL et STGA montrent une série rationnelle de réflexions à 14,22 Å ; 7,1 Å ; 4,72 Å ; 3,54 Å et 2,83 Å correspondant à la présence d'une phase discrète de chlorite (**figure III-31c**). En accord avec les résultats obtenus au MET-EDS (**tableau III-4**), une Fe-sudoïte a été considérée pour la modélisation de cette série de réflexions (**figure III-31c**). Un léger épaulement à 7,15 Å a aussi été observé dans les échantillons BARB, CRIL, STGA, STSY et VILL-G (**figure III-31c**, détail entre 14

et 15 °2θ de la **figure III-32**, **figure III-33c**). Ce pic de diffraction a été reproduit par l'introduction d'une phase discrète de kaolinite en faible quantité (**tableau III-7**).

Une deuxième phase interstratifiée a été utilisée afin de reproduire les diffractogrammes expérimentaux des groupes I et II. Cette phase est un R1-MPDO contenant des feuillets de mica déficitaire (glauconite avec d_{001} = 9,97 Å) et de Fe-sudoïte (d_{001} = 14,20 Å) dans des proportions approximativement équivalentes (**tableau III-6**). Cette phase interstratifiée faiblement cristallisée (N compris entre 6 et 15) permet de simuler correctement la série de réflexions rationnelles (**figure III-33d**) à 12,33 Å (002) ; 8,21 Å (003) ; 6,15 Å (004) ; 4,89 Å (005) et 3,49 Å (007). La raie 001 d'une telle phase est attendue à environ 24,6 Å, soit en dehors du domaine angulaire enregistré.

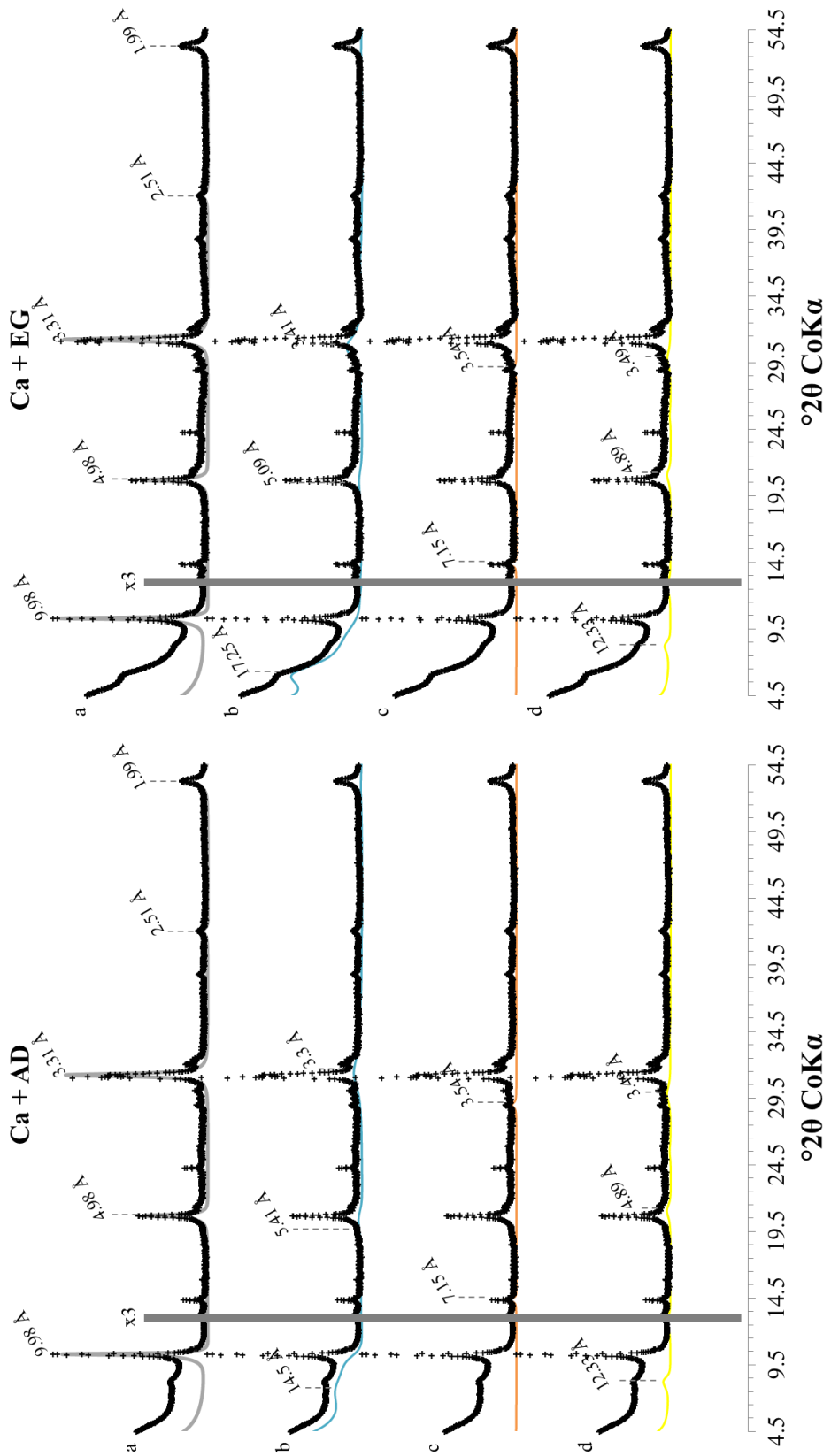


FIGURE III-33. Contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon VILL-G (groupe II) à l'état AD (à gauche) et après saturation EG (à droite). Les courbes représentent les contributions de : (a) la somme des micas bien cristallisés (BC) et faiblement cristallisés (FC, mica déficitaire) ; (b) l'IS R1-ségrégé mica déficitaire/Fe-montmorillonite ; (c) la kaolinite et (d) l'IS R1-MPDO mica déficitaire/Fe-sudoïte.

Les pics de diffraction particuliers autour de 7,4 Å et 3,5 Å mis en évidence dans le diffractogramme AD de l'échantillon BIBE (groupe III) et dont les positions et formes sont modifiées à l'état EG (**figure III-34c**, **d** et **e**), requièrent la considération de trois phases interstratifiées distinctes. Ces trois phases sont principalement composées de feuillets de kaolinite (**tableau III-6**).

Premièrement, l'épaulement à 7,26 Å ainsi que le large pic à 3,54 Å (**figure III-34c**) observés aussi bien sur les diffractogrammes AD et EG, ont été simulés par une phase interstratifiée R0 contenant principalement des feuillets de kaolinite (95 %, **tableau III-6**) et une faible proportion (5 %) de glauconite. Cette faible proportion de feuillets micacés est suffisante pour reproduire le décalage vers les bas angles de la raie 001, d'une part, et vers les grands angles de la 002, d'autre part. La présence de cette phase interstratifiée avait, par ailleurs, été suggérée par les résultats de la caractérisation cristallochimique au MET-EDS (**tableau III-5**). En effet, la présence de potassium (K) en faible proportion dans des particules dont la composition chimique était très proche de la kaolinite pouvait être expliquée par une interstratification de feuillets micacés.

Deuxièmement, une phase interstratifiée de type R1-MPDO composée par des feuillets de kaolinite (82 %, **tableau III-6**) et d'Al-montmorillonite 2i (18 %) a été utilisée. Elle permet d'expliquer les pics de diffraction à 11,76 Å (002) ; 7,45 Å (003) ; 3,79 Å (004) et 3,39 Å (007) à l'état AD, ainsi que les pics à 7,76 Å (003) et 3,53 Å (007) à l'état EG visibles sur la **figure III-34d**.

Enfin, une dernière phase interstratifiée désordonnée (R0) et composée de feuillets de kaolinite à 78 % (**tableau III-6**) et de feuillets d'Al-montmorillonite (0W/0EG et 1W/1EG) à 22 % a été utilisée. Cette phase permet de simuler les épaulements à 6,97 Å et à 3,71 Å mis en évidence par le traitement EG (**figure III-34e**). Les pics de diffraction de cette phase sont masqués par les deux autres interstratifiés riches en kaolinite à l'état AD.

L'utilisation des deux dernières phases interstratifiées dans la simulation des diffractogrammes du groupe III découle aussi des résultats obtenus par MET-EDS. En effet, la faible quantité de calcium (Ca) mesurée dans les particules de composition chimique proche de la kaolinite pure avait été expliquée par la présence de feuillets de montmorillonite interstratifiés (**figure III-27**)

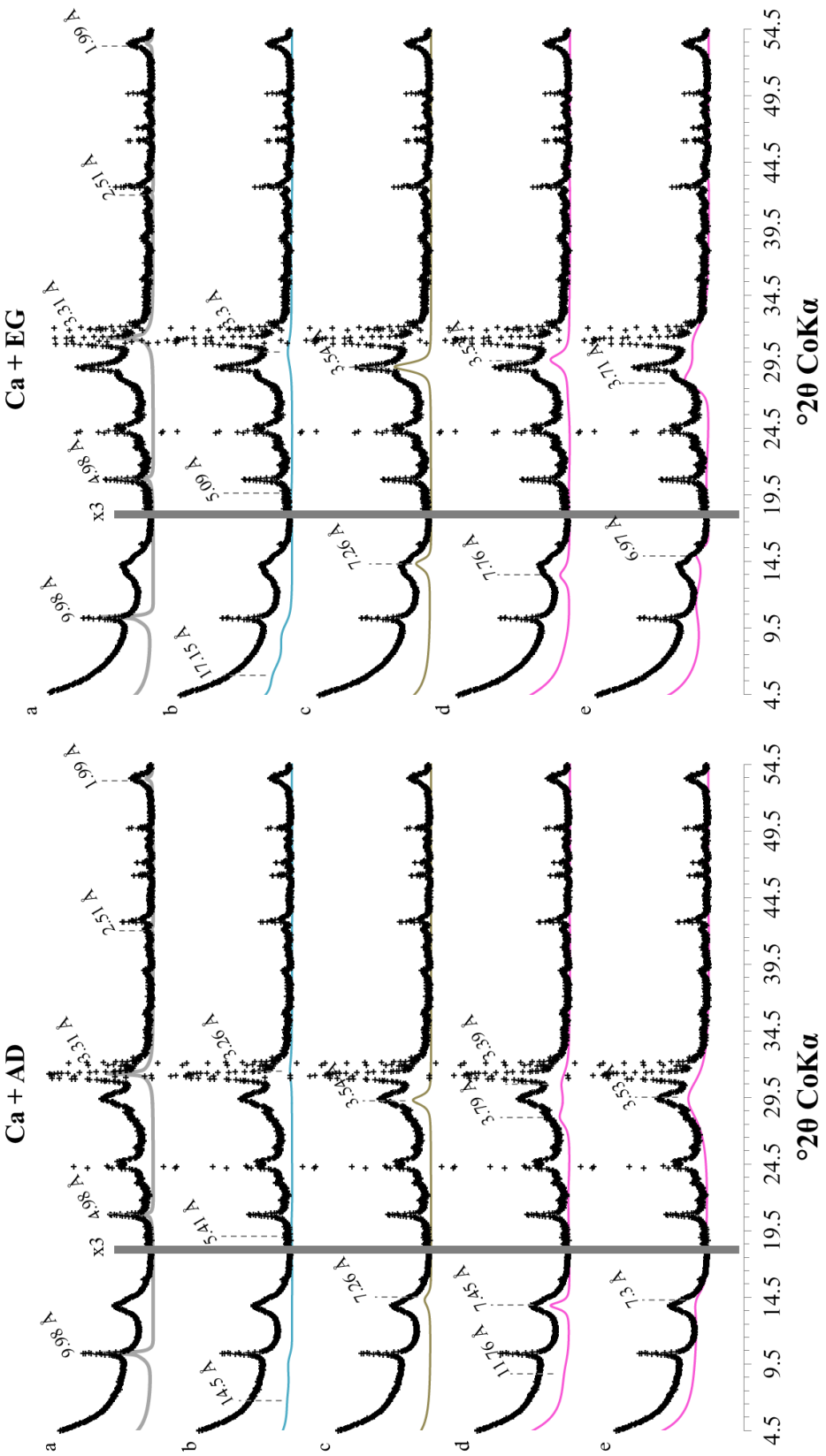


FIGURE III-34. Contributions respectives des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés de la fraction < 4 µm de l'échantillon BIBE (groupe III) à l'état AD (à gauche) et après saturation EG (à droite). Les courbes représentent les contributions de : (a) la somme des micas bien cristallisés (BC) et faiblement cristallisés (FC, mica déficitaire) ; (b) l'IS R1-ségrégé mica déficitaire/Fe-montmorillonite ; (c) l'IS R0 kaolinite/mica déficitaire ; (d) l'IS R1-MPDO kaolinite/Al-montmorillonite et (e) l'IS R0 kaolinite/Al-montmorillonite.

3.3 Quantification des différentes phases

Les proportions relatives de différentes phases participant à l'intensité diffractée calculée pour l'état AD et EG des huit échantillons répartis dans les trois groupes sont exposées dans le **tableau III-7**. Ce tableau permet aussi de rendre compte de la qualité des simulations réalisées au cours de cette étude par le biais de l'indice R_p. La qualité de la simulation s'améliore lorsque ce dernier tend vers 0. Dans le cas présent, il varie entre 3,9 et 17,8 % suivant l'échantillon et le traitement.

Echantillon	Groupe I						Groupe II								Groupe III	
	BARB		CARO-G		STSY		CARO-J		CRIL		STGA		VILL-G		BIBE	
Etat	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG
R1-Seg. Md/Fe-Mo	59	53	50	45	49	50	26	25	23	29	31	31	27	28	4	8
R1-MPDO Md/Su	2	1	10	10	9	15	9	9	7	8	3	4	7	6	-	-
R1-MPDO Kao/Al-Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	15
R0 Kao/Md	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	14
R0 Kao/Al-Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48	46
Mica BC	19	24	15	19	25	22	44	47	50	49	41	45	40	39	7	6
Mica déficitaire FC	15	15	17	17	16	12	20	18	19	13	23	18	24	25	12	11
Fe-sudoïte	4	6	8	9	-	-	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-
Kaolinite	1	1	-	-	1	1	-	-	-	-	1	1	2	2	-	-
R_p (%)	*4.6*	*5.5*	*16.6*	*17.8*	*5.3*	*3.9*	*11.6*	*9.7*	*15.1*	*8.2*	*7.3*	*5.9*	*8.7*	*7.4*	*9.3*	*11.6*

Notes: La notation des phases est similaire au TABLEAU IV-5. La proportion des phases utilisées dans les diffractogrammes calculés puis fittés des fractions < 4 µm ont été obtenus par simulation des diffractogrammes expérimentaux comme cela est montré dans les FIGURES III-20, 21 et 22.

TABLEAU III-7. Proportions relatives (en pourcents) des différentes phases participant aux intensités diffractées des diffractogrammes calculés pour simuler les diffractogrammes expérimentaux obtenus à l'état AD et EG. Les paramètres de qualité des simulations R_p sont aussi donnés.

Les diffractogrammes obtenus après traitement EG offrent une meilleure distinction entre les différentes phases composant les modèles structuraux. Ceci est notamment le cas pour les phases contenant des feuillets expansifs. Les pics de diffraction aux bas angles de ces dernières sont mieux définis et plus discernables de ceux des autres phases (Fe-sudoïte ou mica, par exemple). De ce fait, les valeurs quantitatives obtenues à partir des traitements EG ont été utilisées que dans la suite de ce travail.

Une autre forme de représentation graphique permet de mieux appréhender les proportions relatives de chacune des phases utilisées pour la simulation des diffractogrammes de rayons X. Ainsi, les **figures III-35**, **III-36** et **III-37** illustrent ces répartitions pour chaque groupe considéré.

Le groupe I (**figure III-35**) apparait majoritairement constitué par la phase interstratifiée R1-ségrégée glauconite/Fe-montmorillonite qui représente entre 45 (CARO-G) et 53 % (BARB) du total.

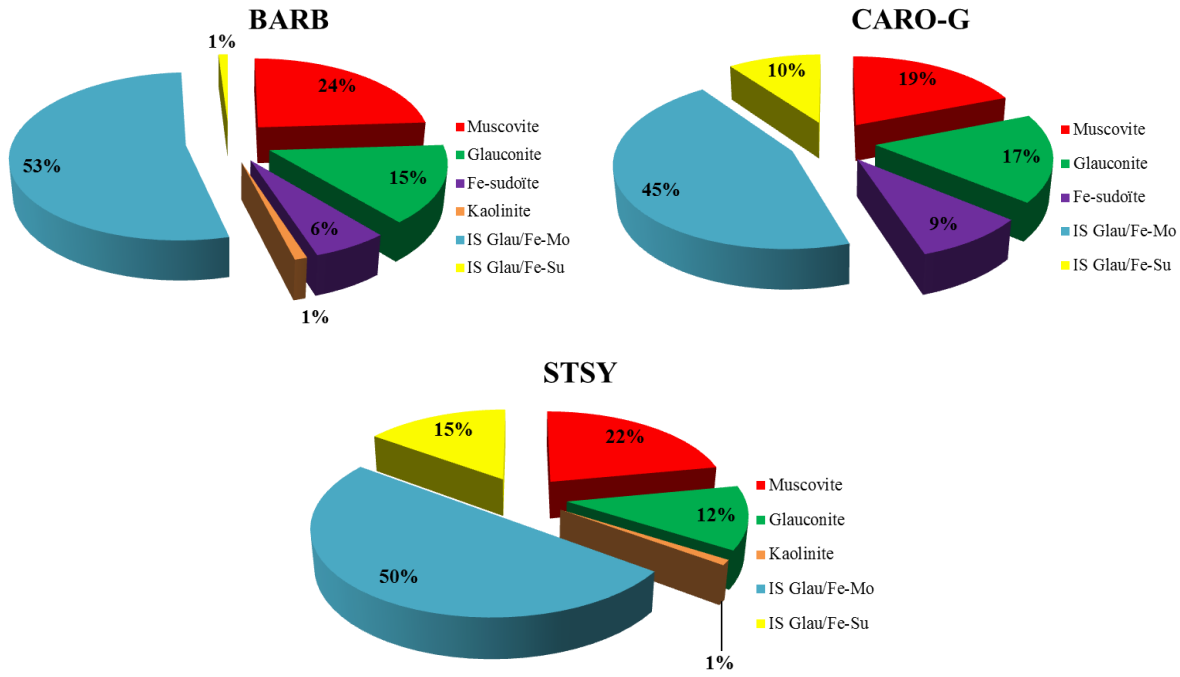


FIGURE III-35. Proportions relatives des différentes phases de phyllosilicates présentes dans les échantillons du groupe I.

Le groupe II (**figure III-36**), quant à lui, est dominé par la phase discrète de type mica dont la composition chimique est proche d'une muscovite. Cette phase représente entre 39 % (VILL-G) et 49 % (CRIL) du cortège de phyllosilicates de ces échantillons.

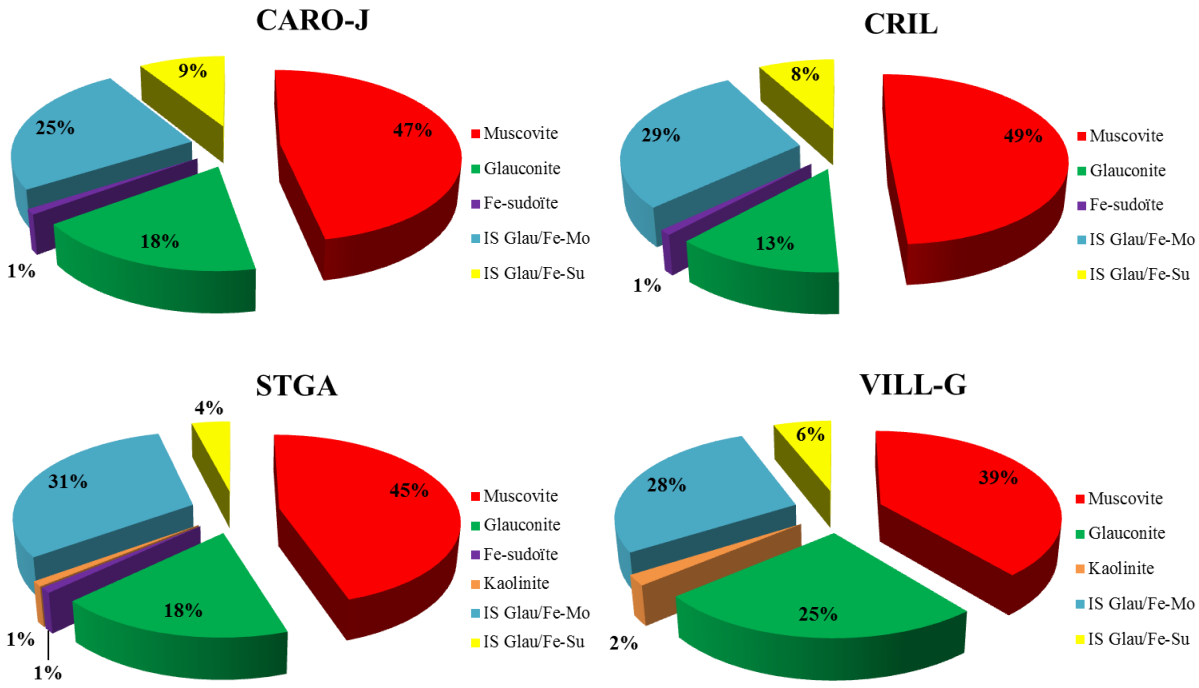


FIGURE III-36. Proportions relatives des différentes phases de phyllosilicates présentes dans les échantillons du groupe II.

Enfin, le dernier groupe (**figure III-37**) est majoritairement constitué d'une phase interstratifiée composée de feuillets de kaolinite et de montmorillonite alumineuse (IS

Kao/Al-Mo). Par ailleurs, la phase interstratifiée glauconite / Fe-sudoïte (IS Glau/Fe-Su) n'est pas présente dans ce groupe.

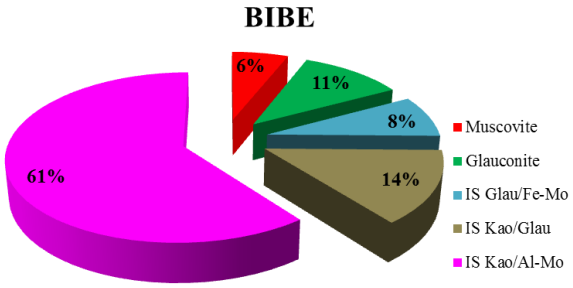


FIGURE III-37. Proportions relatives des différentes phases de phyllosilicates présentes dans les échantillons du groupe III.

4. Validité des modèles structuraux proposés

La compréhension du cortège minéralogique des fractions < 4 µm étudiées a été réalisée par la définition de modèles structuraux permettant de simuler les diffractogrammes expérimentaux acquis en conditions AD et EG. La construction de ces modèles structuraux s'est faite par étapes successives constituant une approche originale mise en place dans le cadre de ce travail de recherche.

4.1 Limites de la description qualitative des diffractogrammes de rayons X

Malgré le fait qu'elle soit essentielle, la description qualitative des diffractogrammes de rayons X expérimentaux obtenus à l'état AD et EG apparait insuffisante pour dévoiler l'assemblage de phyllosilicates composant les fractions < 4 µm des échantillons de « Pierre du Midi ». Cette approche, que l'on pourrait qualifier de classique, renseigne sur la présence de deux phases discrètes de type mica (groupe I, II et III) et de type chlorite (BARB, CARO-G, CARO-J, CRIL et STGA) à partir de leurs séries de raies 00ℓ cohérentes. Cependant, les résultats obtenus par la suite, à l'aide de la combinaison de la caractérisation cristallochimique au MET-EDS avec la simulation des raies 00ℓ de diffraction, ont montré que ces deux phases pouvaient être définies plus précisément. Dans un premier temps, la phase discrète de type mica a été subdivisée en deux phases discrètes de compositions chimiques différentes (mica de type muscovite et mica déficitaire de type glauconite). Dans un deuxième temps, et encore une fois sur la base de la caractérisation cristallochimique, la phase discrète de type chlorite a été remplacée par une Fe-sudoïte permettant de rendre compte du rapport 001/002 observé. Par ailleurs, la description qualitative des diffractogrammes n'autorise qu'une définition partielle de la phase interstratifiée contenant des feuillets gonflants présente dans tous les échantillons. Très peu d'informations concernant les feuillets constitutifs de cette phase ainsi que leurs proportions respectives peuvent être déduites. Ceci est dû à la présence d'un seul pic

de diffraction, de forme mal définie et dont la position se modifie à la suite du traitement à l'EG. Enfin, l'échantillon BIBE, à lui tout seul, montre que la présence de phases interstratifiées faiblement cristallisées peut entraver la description qualitative par leur complexité.

Ces quelques exemples tendent à souligner les limites intrinsèques de l'analyse qualitative qui ne fournit que des informations générales (Hubert *et al.*, 2012) sur la composition en phyllosilicates des échantillons de « Pierre du Midi ». Dans ce cas de figure, la procédure de simulation des diffractogrammes de rayons X devient indispensable à la compréhension de la complexité des différentes phases interstratifiées. Cette méthode permet, de plus, la quantification de chacune des phases de phyllosilicates participant à l'intensité diffractée.

4.2 Apports de l'approche utilisée pour la définition des modèles structuraux

En considérant la complexité des cortèges de phyllosilicates mis en évidence par la description qualitative des diffractogrammes, la procédure de simulation des raies 00ℓ a été combinée avec l'introduction des données cristallochimiques obtenues pour chaque phase de phyllosilicates identifiées. Cette étape a permis de fixer la composition chimique des phases utilisées dans les modèles structuraux permettant le calcul de l'intensité diffractée par rapport à la position angulaire. Cette contrainte d'ordre chimique a, d'une part, réduit le nombre de paramètres ajustables dans la procédure de simulation (cf. § II.*3.1.2*), mais a aussi, d'autre part, participé à la compréhension de l'origine des phyllosilicates considéré (cf. PARTIE V).

Trois groupes (notés I, II et III) d'échantillons composés de cinq à six phases (discrètes ou interstratifiées) de phyllosilicates ont été distingués. Parmi ces phases, des phyllosilicates d'origines détritique et authigénétique ont été mis en évidence sous la forme de phases discrètes et interstratifiées. De plus, la combinaison de la caractérisation cristallochimique au MET-EDS avec la simulation des raies 00ℓ de diffraction, a permis de quantifier chacune de ces phases et d'expliquer leurs variations relatives. Grâce à cette technique, un ajustement précis des paramètres structuraux de chacune des phases interstratifiées a pu être réalisé.

4.2.1 Modifications induites par l'utilisation de phases théoriques

Dans l'objectif d'apprécier le bénéfice de la caractérisation cristallochimique des phases en présence dans le cortège de phyllosilicates de la fraction < 4 µm et utilisées pour la simulation des raies 00ℓ de diffraction, l'impact de l'utilisation de formules structurales théoriques a été étudié. Dans un premier temps, les feuillets de Fe-montmorillonite définis dans la phase R1-ségrégée de l'échantillon BARB ont été remplacés par des feuillets d'Al-montmorillonite (**figure III-38**). En attribuant les mêmes paramètres structuraux à cette

phase, des écarts entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés sont observés autour de 14,5 Å ainsi qu'autour de 11,5 Å. Ces écarts semblent découler de la composition alumineuse des octaèdres des feuillets de montmorillonite. La quantification de cette phase s'en trouve surestimée d'environ 10 % et le facteur de qualité de la simulation (R_p) passe de 4,2 % à 6,7 % (AD) suite au remplacement du fer par de l'aluminium.

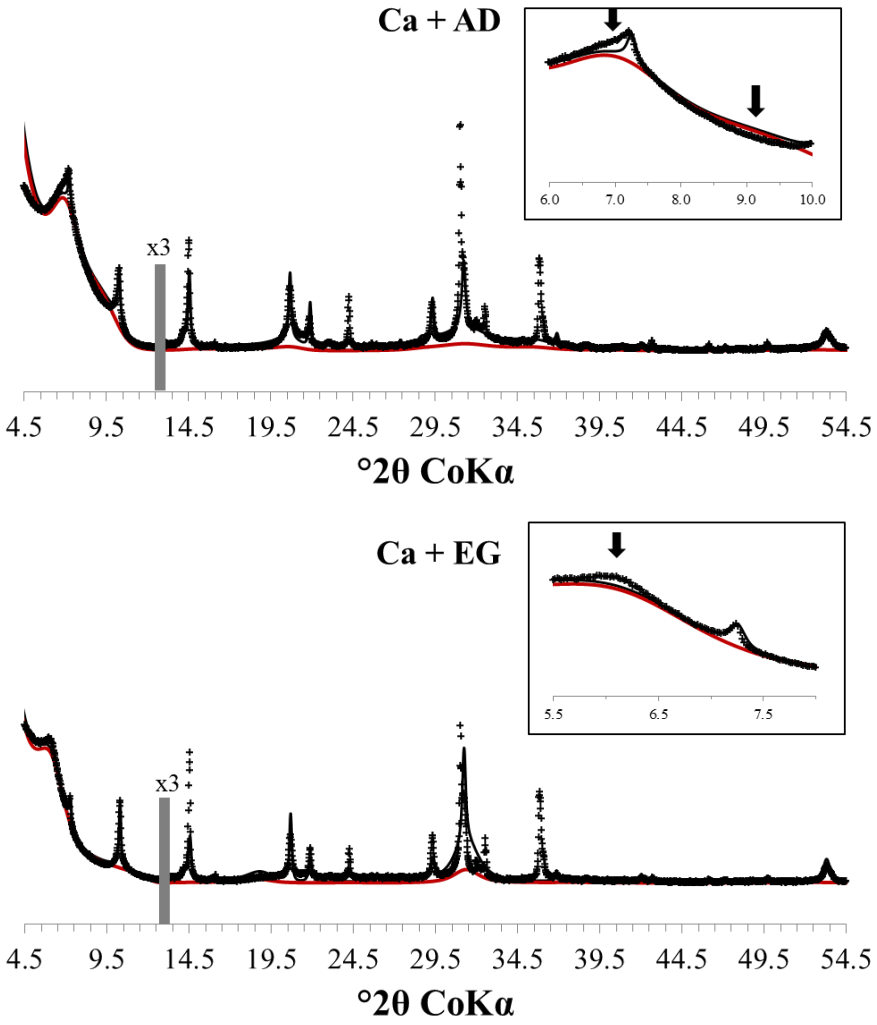


FIGURE III-38. Contribution de la phase interstratifiée R1-ségrégé glauconite/Al-montmorillonite (formule structurale théorique) à l'intensitée calculée pour la simulation des diffractogrammes de rayons X de l'échantillon BARB à l'état AD (en haut) et EG (en bas). Les flèches noires indiquent les écarts de simulation causés par la composition et la répartition des cations dans les feuillets de montmorillonite.

Dans un deuxième temps, les changements induits par le remplacement de la Fe-sudoïte (définie expérimentalement) par une sudoïte théorique ($[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_{1,8}Fe_{0,2})\ (OH)_2\ (Mg_3)\ (OH)_6$) et par un clinochlore ($[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_1Mg_2)\ (OH)_2\ (Mg_3)\ (OH)_6$) ont été étudiés sur l'échantillon BARB (**figure III-39**). Les mêmes paramètres structuraux que précédemment ont été introduits dans le calcul de l'intensité diffractée par ces deux phases théoriques dans l'objectif d'analyser l'impact de la composition chimique sur la simulation. Comme cela est visible sur la **figure III-39a**, de nombreux écarts entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés résultent de l'introduction d'une sudoïte théorique dans le modèle. Lorsque l'on arrive à reproduire correctement la raie 001 (14,22 Å), la raie 002 se trouve

sous-estimée alors que les raies 003 et 005 sont surestimées. Ce constat est encore plus clair dans le diffractogramme obtenu après saturation à l'EG. Dans le cas de l'utilisation d'un clinochlore (**figure III-39b**), les mêmes observations peuvent être faites. La conséquence des écarts de simulation se traduit par l'augmentation du R_p et par la sous-estimation de la proportion relative de cette phase. La distribution du fer dans une phase de phyllosilicate a donc un impact important sur les propriétés de diffraction des rayons X et notamment sur le rapport d'intensité entre la raie 001 et ces réflexions.

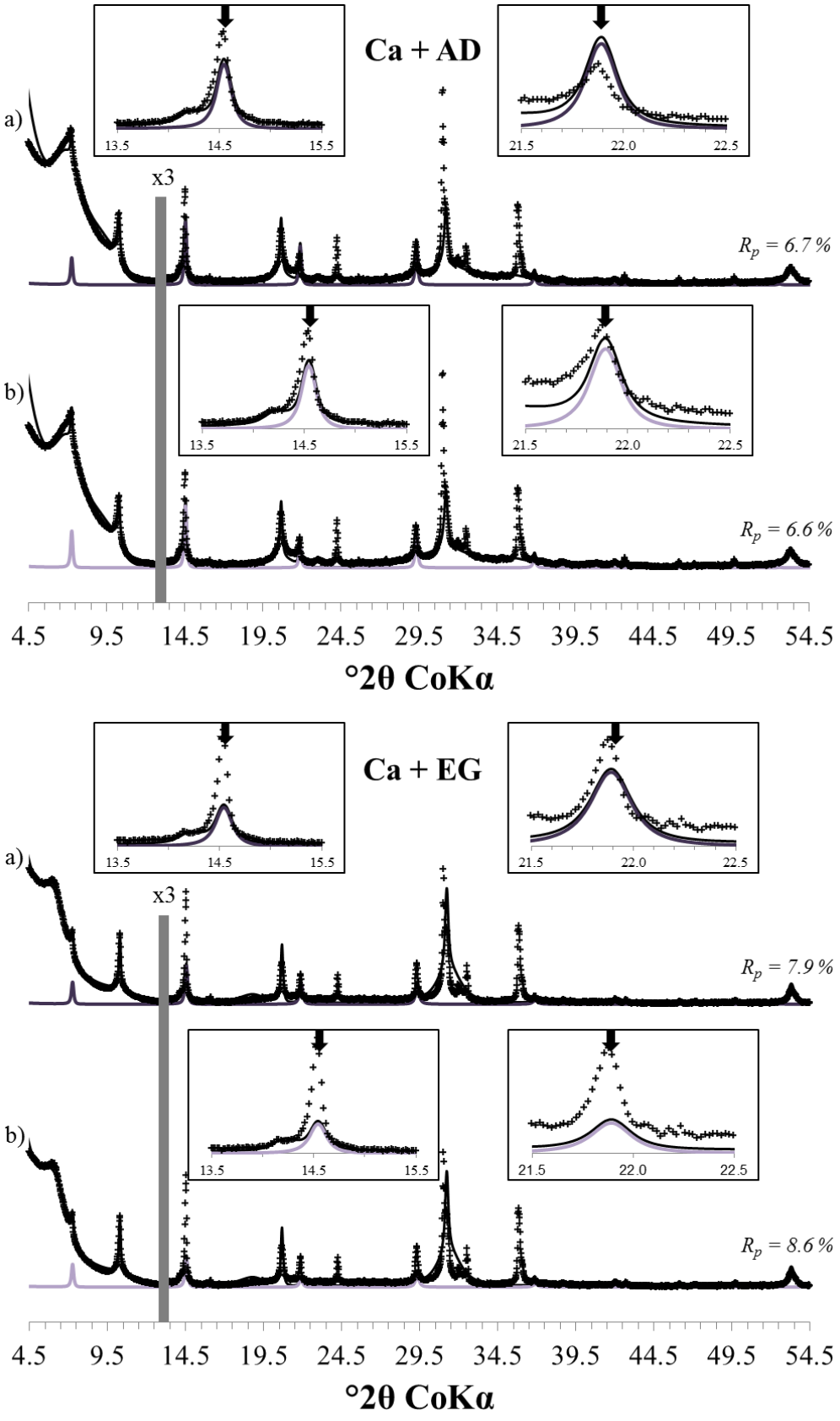


FIGURE III-39. Contribution des phases discrètes de type chlorite à l'intensitée calculée pour la simulation des diffractogrammes de rayons X de l'échantillon BARB à l'état AD (en haut) et EG (en bas). Les contributions respectives (a) d'une sudoïte et (b) d'un clinochlore de formules structurales théoriques sont présentées. Les flèches noires indiquent les écarts de simulation causés par la composition et la répartition des cations dans les feuillets de chlorite.

4.2.2 Validité des phases définies dans les modèles structuraux

Dans les trois groupes, une phase de mica bien cristallisé définie comme une muscovite d'origine détritique ainsi qu'une phase de mica faiblement cristallisé assimilée à une glauconite, ont été utilisées dans les modèles structuraux. La caractérisation cristallochimique a aidé à faire la différence entre ces deux phyllosilicates 2/1 dioctaédriques dont la distance interfoliaire est équivalente (d_{001} ~ 10 Å). Les proportions relatives de ces deux phases ont été calculées et elles représentent entre 17 et 65 % des assemblages de phyllosilicates. Ces proportions semblent être équivalentes pour la plupart des échantillons entre l'état AD et EG (**tableau III-7**). Cependant, l'échantillon BARB fait exception à cette observation. Une légère différence de proportion entre la muscovite et la glauconite a été utilisée pour simuler les diffractogrammes expérimentaux suivant le traitement. Dans cet échantillon, la forte contribution de la phase interstratifiée R1-ségrégée glauconite/Fe-montmorillonite peut avoir perturbée l'interprétation du diffractogramme à l'état AD, tout spécialement dans la région autour de 10 Å (**figure III-31**).

Dans le cas de la phase majoritaire de la plupart des échantillons étudiés (R1-ségrégée glauconite / Fe-montmorillonite) une variation dans les proportions relatives des feuillets 0W/0EG, 1W/1EG et 2W/2EG ainsi que dans les probabilités de succession des feuillets 2EG a été observée (**tableau III-6**). D'après Warshaw (1957), Burst (1958), Hower (1961), Wolff (1967) et Amouric & Parron (1985) les minéraux qui dominent dans les grains de glauconie (ou dans les remplissages glauconieux) sont des minéraux interstratifiés riches en fer (Fe^{3+}/Fe^{2+} > 1) structurellement comparables aux interstratifiés illite/smectite. Ces interstratifiés sont composés de feuillets micacés à haute charge, d'une part, ainsi que de feuillets expansifs de type smectite basse charge, d'autre part. De plus, la présence de feuillets incomplets à l'intérieur de la séquence d'empilement, la coexistence de plusieurs états d'hydratation des feuillets gonflants (Ferrage *et al.*, 2005) et la dispersion des valeurs de d_{001} autour d'une valeur moyenne sont des défauts qui ont été mis en évidence auparavant dans des minéraux interstratifiés comparables (Lanson, 1997).

La procédure de simulation des raies 00ℓ est cependant toujours associée à un certain degré d'incertitude à cause de la pluralité des solutions. Ainsi, plus les paramètres fixés sont nombreux, meilleure est la simulation. Ceci est tout particulièrement vrai lorsque l'on traite d'assemblages de phyllosilicates complexes. Cette étude a aussi mis en évidence que la présence de phase de type chlorite ainsi que de minéraux riches en fer accroissent la difficulté de la simulation et que seule une bonne connaissance de la composition chimique permet de définir des modèles structuraux cohérents. Ceci est clairement visible si l'on compare les résultats obtenus par l'approche combinant la cristallochimie à la simulation avec ceux obtenus à partir des formules structurales théoriques (**figure III-31** et **III-38**). L'approche proposée améliore donc la qualité de la simulation. De plus, cette démarche permet d'éviter un ajustement chronophage des paramètres variables. Une telle combinaison permet donc de

résoudre les problèmes induits par la présence de phases de phyllosilicates riches en fer dans les assemblages des pierres calcaires telles que la « Pierre du Midi ».

4.3 Amélioration de l'interprétation des résultats MET-EDS

La principale limite associée à l'analyse cristallochimique au MET-EDS est la difficulté de différenciation entre la convolution du signal provenant de deux phases discrètes de phyllosilicates, distinctes et superposées, et la présence d'une phase interstratifiée. Au cours de l'étape de caractérisation cristallochimique des particules, une partie des résultats est restée indéterminée à cause de leur composition chimique intermédiaire entre deux pôles purs. La combinaison de cette technique à la procédure de simulation des raies 00ℓ a permis l'attribution de ces points d'analyses aux phases interstratifiées considérées dans les modèles structuraux. La **figure III-40** met en évidence les positions respectives des différentes phases interstratifiées utilisées dans les modèles structuraux des échantillons BARB (**figure III-40a**) et BIBE (**figure III-40b**) dans le diagramme ternaire M^{+}–4Si–R^{2+}.

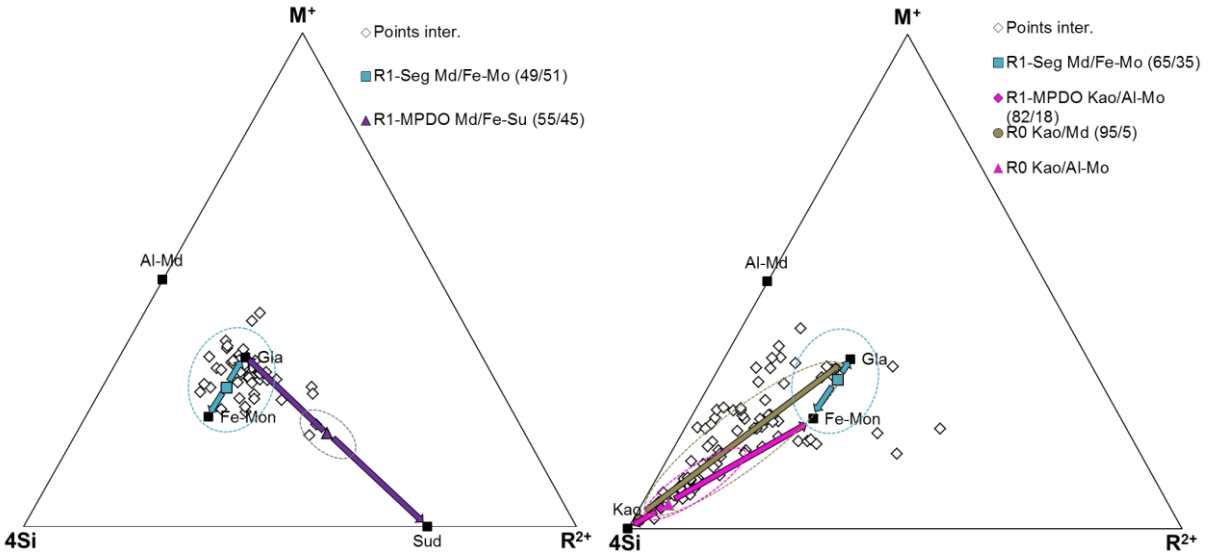


FIGURE III-40. Répartition des phases interstratifiées des échantillons (a) BARB et (b) BIBE dans les diagrammes ternaires M^{+}–4Si–R^{2+} basée sur les résultats de la simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Les cercles pointillés englobent les points d'analyses appartenant aux phases interstratifiées utilisées pour la simulation des diffractogrammes de rayons X.

Comme on peut le voir sur la **figure III-40a**, l'incorporation de la phase interstratifiée R1-ségrégée glauconite/Fe-montmorillonite apporte une explication satisfaisante aux points d'analyses intermédiaires. La forte dispersion des points d'analyses le long de la droite de mélange peut être due à la présence de phases interstratifiées avec une variation de proportion entre les feuillets constitutifs. Ceci est en accord avec la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction correspondant (à 14,5 Å en AD et à 17,25 Å en EG). En fait, une multitude de phases interstratifiées avec des proportions relatives de glauconite et de Fe-montmorillonite variables aurait pu être utilisée à la place de la phase interstratifiée unique prise en compte. Cette dernière correspond à une interstratification moyenne des particules de phyllosilicates. La **figure III-40b** permet de réitérer cette observation dans le cas des phases interstratifiées

kaolinite/glauconite et kaolinite/Al-montmorillonite. Enfin, grâce à la procédure de simulation des raies 00ℓ de diffraction, certains points d'analyses se situant entre la glauconite et la sudoïte (**figure III-40a**) ont pu être expliqués par la présence d'une phase interstratifiée R1-MPDO glauconite/Fe-sudoïte.

Cependant, une dispersion analytique du contenu en fer (Fe^{3+}) est observée dans tous les échantillons. Ce biais pourrait être attribué au détecteur. Toutefois, une convolution du signal provenant d'une particule de phyllosilicate polluée par une faible quantité de sidérite (fréquemment observée dans les fractions < 4 µm étudiées) ou d'oxydes et hydroxydes de fer peut avoir eu lieu.

5. Le cortège de phyllosilicates de la « Pierre du Midi »

A partir de la quantification des phases de phyllosilicates dans la fraction < 4 µm de chaque échantillon (mesurée après séparation granulométrique des fractions insolubles à l'acide, cf. § III.*1.1*), et en considérant la proportion massique que cette fraction représente sur la roche totale, il est possible de déduire les proportions massiques de chaque phase. Les valeurs absolues de ces proportions sont sujettes à une certaine incertitude liée à la présence de minéraux accessoires n'ayant pas fait l'objet de quantification (par le biais d'une analyse Rietveld multi phases, par exemple). Afin d'évaluer cette incertitude, un mélange de 2 wt. % de quartz et de 98 wt. % de montmorillonite du Wyoming (Swy 2) a été étudié en lame orientée séchée à l'air (**figure III-41**).

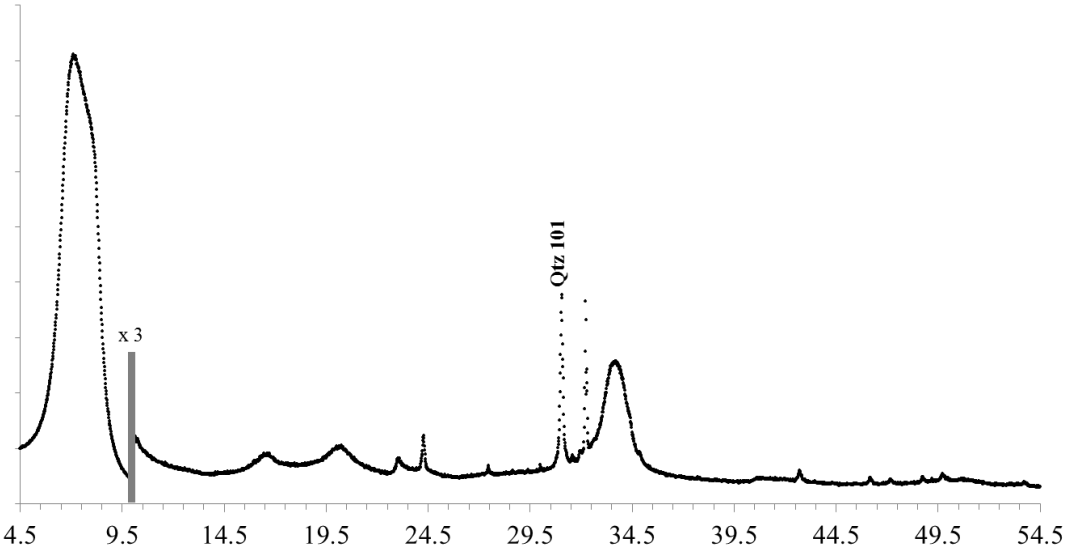


FIGURE III-41. Diffractogramme expérimental AD d'un mélange aux proportions massiques connues de quartz (2 wt %) et de montmorillonite (Swy 2, 98 wt. %).

On observe sur cette figure que l'intensité du pic de diffraction correspondant à la raie 101 du quartz est peu intense par rapport à la raie 001 de la Na-montmorillonite. Cependant, la comparaison de l'intensité mesurée sur le pic de diffraction de la raie 101 du quartz de ce mélange avec celles des lames orientées des échantillons montre des intensités équivalentes.

Cette intensité est de 12 533 coups pour le mélange quartz (2 wt. %) – Swy 2 (98 wt. %) et est comprise entre 8969 coups et 17 289 coups pour les échantillons BARB, CRIL, STGA, STSY et VILL-G. La présence de 2 % de quartz au sein des fractions argileuses des échantillons représente entre 0,01 wt. % (pour STGA) et 0,21 wt. % (pour VILL-G) de la roche totale. En revanche l'intensité mesurée sur la raie 101 du quartz dans les échantillons CARO-J, BIBE et CARO-G est deux (CARO-J : 22 372 coups) à trois fois (BIBE : 29 765 coups et CARO-G : 32 715 coups) plus importante que celle mesurée dans le mélange. En supposant que l'intensité et la proportion massique de ce minéral sont reliées de manière linéaire, entre 4 wt. % (CARO-J) et 6 wt. % (BIBE et CARO-G) de quartz peuvent être estimées dans les fractions < 4 µm de ces échantillons. Ces valeurs correspondent à des proportions massiques (de la roche totale) de quartz d'environ 0,18 wt. % pour CARO-J ; 0,22 wt. % pour BIBE et 0,70 wt. % pour CARO-G. Ces valeurs ont été rajoutées dans le calcul des proportions massiques des différentes phases de phyllosilicates et des feuillets les composants.

Le **tableau III-8** regroupe les résultats de cette opération. Les proportions relatives des différentes phases obtenues à partir de la simulation des diffractogrammes EG ont été utilisées car ce traitement permet de mieux rendre compte de la quantité de feuillets expansifs (Fe-Mo et Al-Mo). De plus, si plutôt que des phases, on considère uniquement les feuillets de phyllosilicates mis en évidence, la proportion de chacun des feuillets peut être calculée. Dans le cas des feuillets expansifs (montmorillonite Fe ou Al), cette proportion varie entre 0,10 (STGA) et 1,66 % (CARO-G) massique suivant l'échantillon (**tableau III-8** et **figure III-42**).

ECHANTILLON	**Groupe I**						**Groupe II**								**Groupe III**	
	BARB		**CARO-G**		**STSY**		**CARO-J**		**CRIL**		**STGA**		**VILL-G**		**BIBE**	
< 4 µm (*% total*)	5.8		11.6		2.4		4.4		3.7		0.5		10.6		3.7	
	< 4 µm	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*
IS Glauconite/Fe-Mo	**51.9**	**2.99**	**42.3**	**4.92**	**49.0**	**1.18**	**24.0**	**1.06**	**28.4**	**1.04**	**30.4**	**0.14**	**27.4**	**2.89**	**7.5**	**0.28**
% Glauconite	*49*	*1.47*	*70*	*3.44*	*40*	*0.47*	*73*	*0.77*	*50*	*0.52*	*36*	*0.05*	*69*	*2.00*	*65*	*0.18*
% Fe-montmorillonite	*51*	*1.52*	*30*	*1.48*	*60*	*0.71*	*27*	*0.29*	*50*	*0.52*	*64*	*0.09*	*31*	*0.90*	*35*	*0.10*
IS Glauconite/Fe-Su	**1.0**	**0.06**	**9.4**	**1.09**	**14.7**	**0.35**	**8.6**	**0.38**	**7.4**	**0.27**	**3.4**	**0.02**	**5.9**	**0.62**	**-**	**-**
% Glauconite	*55*	*0.03*	*55*	*0.60*	*55*	*0.19*	*57*	*0.22*	*55*	*0.15*	*55*	*0.01*	*50*	*0.31*	*-*	*-*
% Fe-sudoïte	*45*	*0.03*	*45*	*0.49*	*45*	*0.16*	*43*	*0.16*	*45*	*0.12*	*45*	*0.01*	*50*	*0.31*	*-*	*-*
IS Kaolinite/Glauconite	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**13.2**	**0.49**
% Kaolinite	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*95*	*0.47*
% Glauconite	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*5*	*0.02*
IS Kaolinite/Al-Mo	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**56.4**	**2.10**
% Kaolinite	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*80*	*1.68*
% Al-montmorillonite	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*-*	*20*	*0.42*
Muscovite	**23.5**	**1.35**	**17.9**	**2.08**	**21.6**	**0.52**	**45.1**	**1.99**	**48.0**	**1.76**	**44.1**	**0.21**	**38.2**	**4.03**	**5.6**	**0.21**
Glauconite	**14.7**	**0.85**	**16.0**	**1.86**	**11.8**	**0.28**	**17.3**	**0.76**	**12.7**	**0.47**	**17.6**	**0.08**	**24.5**	**2.58**	**10.3**	**0.38**
Fe-sudoïte	**5.9**	**0.34**	**8.5**	**0.98**	**-**	**-**	**1.0**	**0.04**	**1.0**	**0.04**	**1.0**	**0.00**	**-**	**-**	**-**	**-**
Kaolinite	**1.0**	**0.06**	**-**	**-**	**1.0**	**0.02**	**-**	**-**	**-**	**-**	**1.0**	**0.00**	**2.0**	**0.21**	**-**	**-**
Quartz	*2.0*	*0.12*	*6.0*	*0.70*	*2.0*	*0.05*	*4.0*	*0.18*	*2.0*	*0.07*	*2.0*	*0.01*	*2.0*	*0.21*	*6.0*	*0.22*
Feuillets de type :	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*	*< 4 µm*	*total*
Muscovite	*24*	*1.35*	*18*	*2.08*	*22*	*0.52*	*45*	*1.99*	*48*	*1.76*	*44*	*0.21*	*38*	*4.03*	*6*	*0.21*
Glauconite	*41*	*2.34*	*51*	*5.90*	*39*	*0.95*	*40*	*1.76*	*31*	*1.13*	*30*	*0.14*	*46*	*4.89*	*16*	*0.59*
Montmorillonite	*26*	*1.52*	*13*	*1.48*	*29*	*0.71*	*6*	*0.29*	*14*	*0.52*	*19*	*0.09*	*9*	*0.90*	*14*	*0.52*
Fe-sudoïte	*6*	*0.36*	*13*	*1.48*	*7*	*0.16*	*5*	*0.21*	*4*	*0.16*	*3*	*0.01*	*3*	*0.31*	*-*	*-*
Kaolinite	*1*	*0.06*	*-*	*-*	*1*	*0.02*	*-*	*-*	*-*	*-*	*1*	*0.00*	*2*	*0.21*	*58*	*2.14*

TABLEAU III-8. Proportions des différentes phases de phyllosilicates ainsi que des feuillets les composant. Les proportions sont exprimées par rapport à la fraction < 4 µm, d'une part, et en pourcentage massique de l'échantillon total, d'autre part.

Lorsque l'on projette les proportions massiques des différents feuillets de phyllosilicates identifiés (**figure III-42**), on peut appréhender les variations de proportions massiques en feuillets expansifs entre les différents échantillons. Ainsi, il s'avère que la plupart des échantillons contiennent moins de 1 % de feuillets expansifs à l'exception des échantillons BARB et CARO-G.

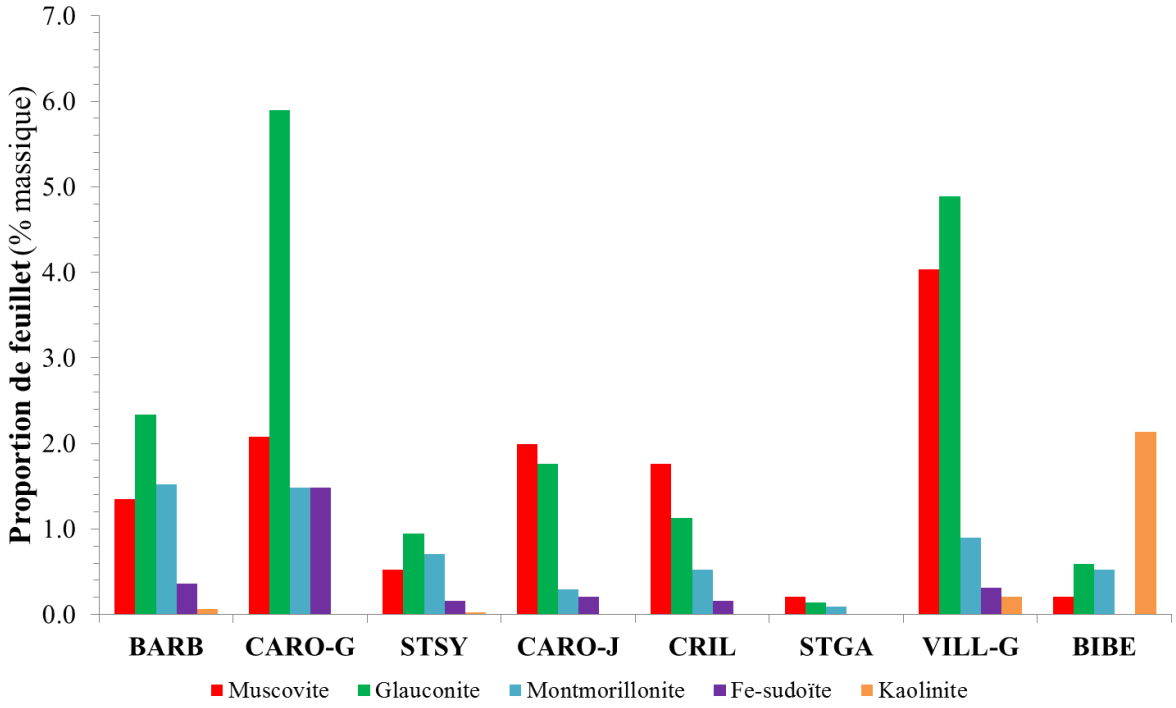


FIGURE III-42. Proportions absolues (% massique de la roche totale) des cinq types de feuillets identifiés dans les différents échantillons.

6. Localisation des feuillets expansifs

Comme cela a été mis en évidence par Scherer (2008), l'impact du gonflement des phyllosilicates sur les propriétés mécaniques de la roche est fonction de leur localisation (cf. PARTIE I, **figure I-22**). A partir des résultats de la procédure de quantification des phyllosilicates composant la fraction < 4 µm des échantillons étudiés, il ressort que les feuillets expansifs sont interstratifiés avec des feuillets de micas déficitaires de type glauconite. D'autre part, l'étude des particules isolées des fractions < 4 µm au MET-EDS a permis de définir une composition chimique de type montmorillonite ferrique à ces feuillets (points d'analyses intermédiaires sur la droite de mélange avec la glauconite). De ce fait, l'étape de localisation de ces feuillets se focalisera plus particulièrement sur les grains de glauconies et sur les remplissages glauconieux des fragments de bioclastes. Afin de localiser précisément ces feuillets dans la structure des « Pierres du Midi », trois échantillons (BARB, CARO-G et CARO-J) ont été étudiés à échelles décroissantes depuis la microscopie photonique et le repérage de zones d'intérêt pouvant être composées de phyllosilicates, jusqu'à la microscopie électronique en transmission pour la distinction des différentes phases.

Les échantillons BARB et CARO-G ont été sélectionnés pour leur fort degré de desquamation en plaques (cf. PARTIE II § III.2), d'une part, mais aussi parce qu'ils présentent la proportion la plus importante en interstratifiés glauconite/Fe-montmorillonite (R1 seg. Md/Fe-Mo). De plus, l'échantillon CARO-J a été étudié afin d'apprécier ces différences de composition avec CARO-G, notamment en termes de proportions relatives de feuillets expansifs dans l'interstratifié en question.

6.1 Repérage des zones d'intérêt

L'observation des lames minces collées au *lakeside* en microscopie photonique a permis d'isoler une zone d'intérêt dans chacun des deux échantillons BARB et CARO-J, et deux zones d'intérêt dans CARO-G. La **figure III-43** illustre l'aspect de ces différentes zones sous le microscope photonique en lumière polarisée non analysée (LPNA). Ces quatre zones d'intérêt regroupent les localisations potentielles des phyllosilicates mises en évidence lors de l'étude pétrographique (cf. PARTIE III § III.1). Il s'agit des remplissages glauconieux de fragments de bioclastes (BARB, CARO-G Z2 et CARO-J), d'un grain de glauconie (CARO-G Z1) ainsi que des matrices microcristallines de teinte sombre contenant une fraction détritique non négligeable et caractérisant les faciès grisâtres (BARB et CARO-G Z1 en l'occurrence).

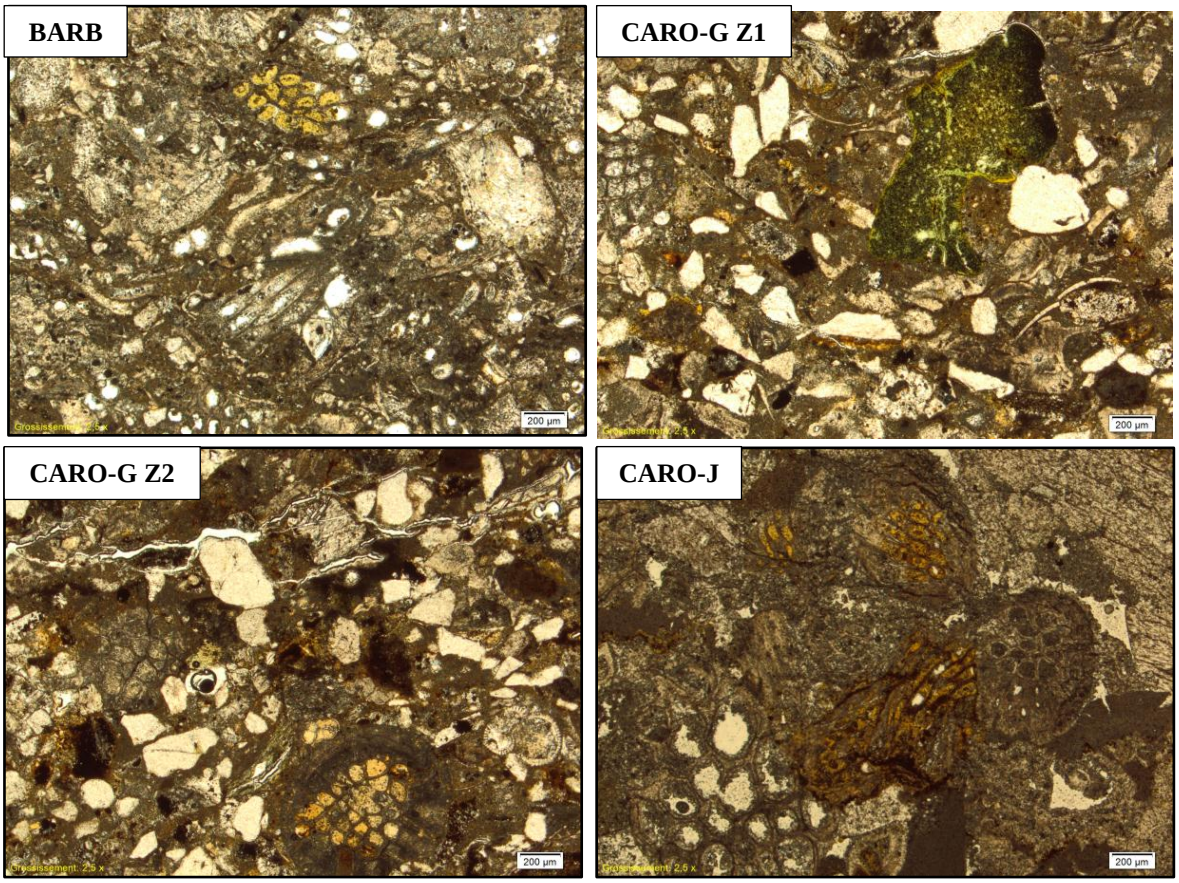


FIGURE III-43. Cliché au microscope photonique (LPNA) des zones d'intérêt pour la localisation des phyllosilicates au sein des échantillons BARB, CARO-G zone 1, CARO-G zone 2 et CARO-J.

Comme cela a été noté lors de l'étude pétrographique des lames minces (cf. PARTIE II § IV.2), la coloration des remplissages glauconieux change d'un grain à l'autre mais aussi au sein même du grain où elle semble évoluer entre le centre et la périphérie (**figure III-44**). Systématiquement, la couleur est plus claire à la périphérie qu'au centre. De plus, on observe que les grains de glauconie individualisés sont de couleur verdâtre alors que les remplissages glauconieux sont plutôt brunâtres.

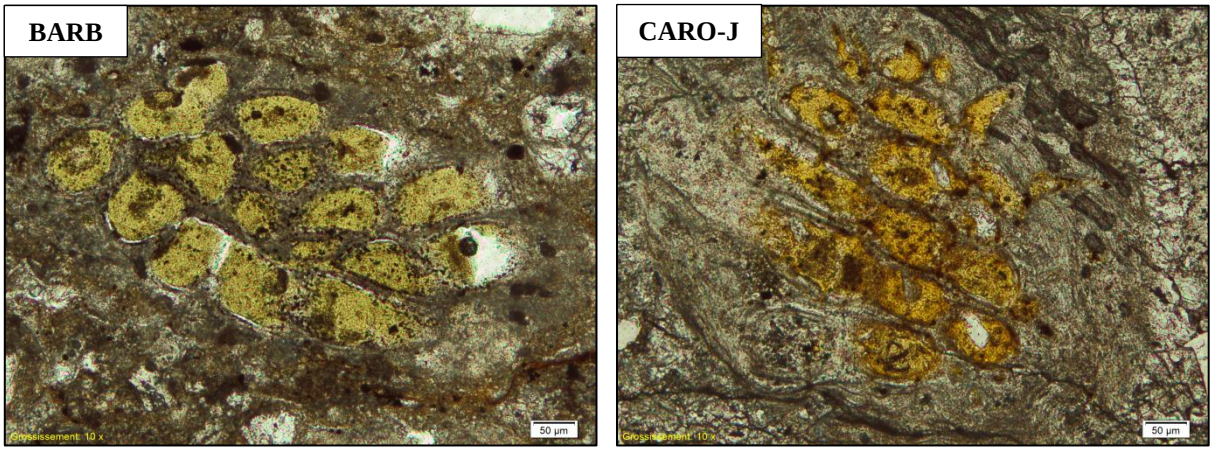


FIGURE III-44. Détail au microscope photonique (LPNA) des zones d'intérêt des échantillons BARB et CARO-J illustrant les variations de coloration des remplissages glauconieux.

Les zones repérées ont été cerclées à l'aide d'un « microdriller », photographiées puis observées au MEB. Le cercle de découpe permet un repérage aisé des zones à analyser sous le microscope électronique. Après les analyses au MEB, les zones cerclées ont été détachées de la lame mince et amincies selon la procédure décrite dans la partie méthodologie (cf. § II.*4.3*) puis observées au MET.

6.2 Etude au microscope électronique à balayage (MEB-EDS)

Dans un premier temps, les zones pouvant contenir le cortège de phyllosilicates des échantillons ont été étudiées au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires. L'échantillon CARO-G se prête particulièrement bien à cette étude étant donné qu'il présente au sein de sa texture des grains de glauconies, des remplissages glauconieux ainsi qu'une matrice enrichie en matériel détritique. La zone 1 (CARO-G Z1, cf. **figure III-43**) offre la possibilité d'examiner la composition chimique d'un grain de glauconie et de la matrice. La **figure III-45** présente l'aspect de la zone choisie pour remplir cet objectif au MEB à faible grossissement.

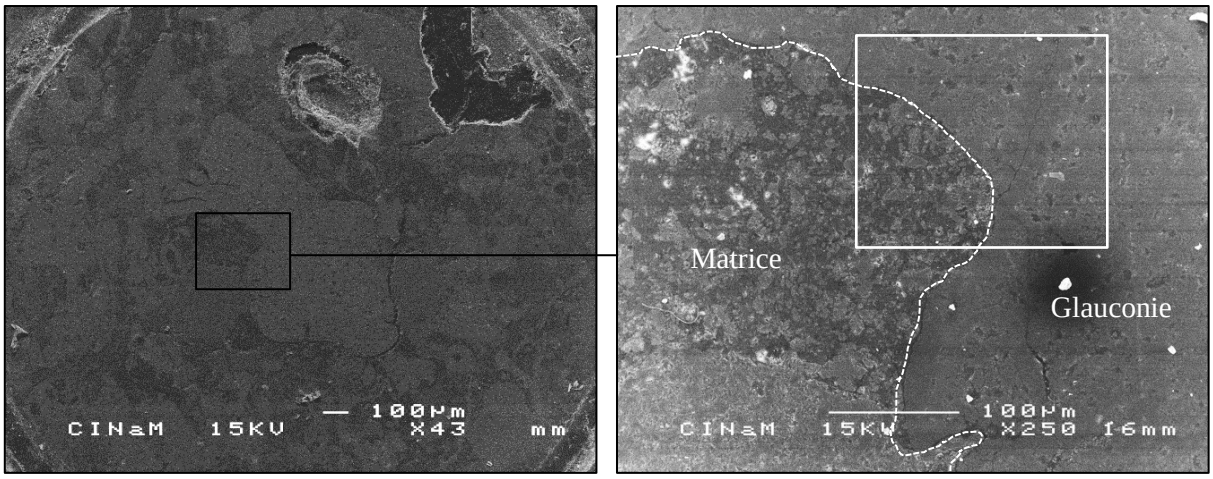


FIGURE III-45. Aspect de la zone d'intérêt 1 (Z1) de l'échantillon CARO-G au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires. Le cadre blanc délimite la zone sur laquelle la cartographie élémentaire a été réalisée.

Tout d'abord, on note un faible contraste chimique (**figure III-46**, en mode électrons rétrodiffusés) au sein du grain de glauconie à l'inverse de ce qui est visible dans la matrice. En effet, cette dernière semble composée de grains de faibles dimensions et de chimies variables. Une cartographie de répartition élémentaire (**figure III-46**) a ensuite été réalisée sur cette zone (encadrée en blanc sur la **figure III-45**) afin d'appréhender la composition chimique des différents composants.

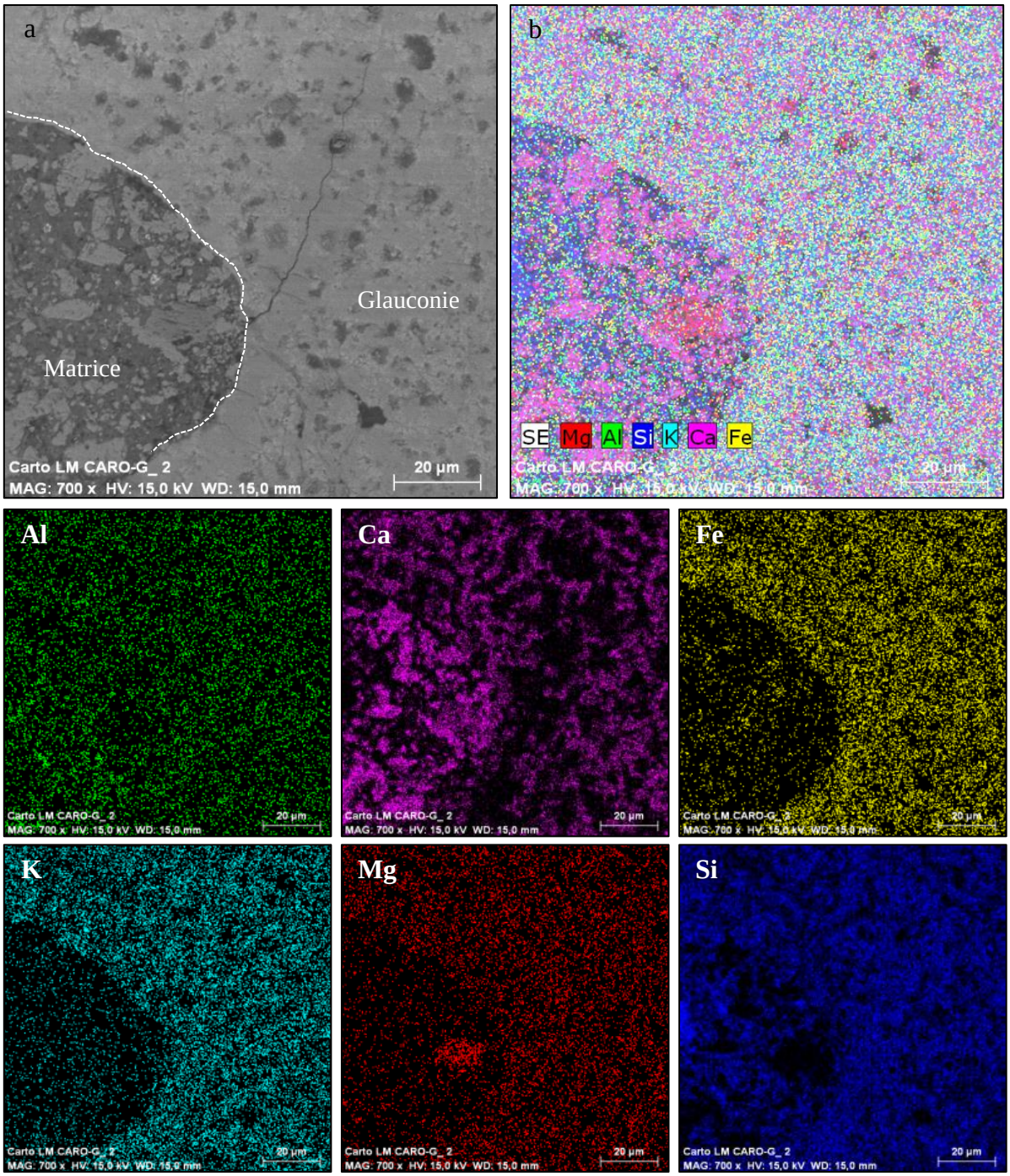


FIGURE III-46. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur la zone 1 de l'échantillon CARO-G avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg et Si).

On observe sur ces cartographies que les aluminosilicates sont principalement répartis au sein du grain de glauconie même s'ils composent aussi la matrice. Cependant, la composition chimique des minéraux présents au sein de la matrice est pratiquement exempte de Fe, K et Mg (mis à part un grain enrichi en Mg au centre gauche de la zone étudiée).

Afin de recueillir une information chimique plus précise sur certains points de cette zone, des analyses ponctuelles ont été réalisées par ailleurs. Leur répartition sur la zone concernée est présentée en **figure III-47**.

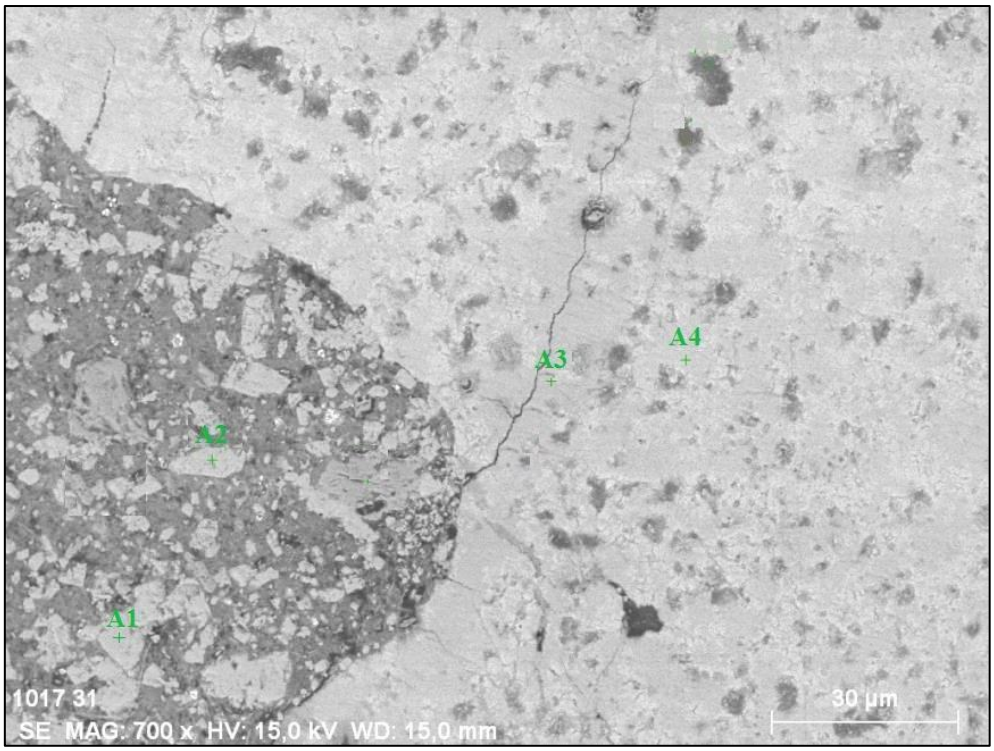


FIGURE III-47. Répartition des points d'analyses A1 à A4 sur la zone 1 de l'échantillon CARO-G.

Les spectres EDS A 1 à A 4 sont reportés sur la **figure III-48**. Tout d'abord, les spectres A1 et A2 permettent d'appréhender la composition élémentaire des grains isolés au sein de la matrice microcristalline de teinte sombre. Ces deux spectres présentent une composition élémentaire assez similaire et dominée par le calcium. Ceci peut être expliqué par la présence de grains isolés de carbonate de calcium parsemés au sein de la matrice que l'on peut donc qualifier de calcaréo-marneuse. Enfin, les spectres A3 et A4 sont positionnés au sein du grain de glauconie. Le point d'analyse A3 a été réalisé sur le bord de la fissure, alors que le point A4 a été effectué au cœur du grain. Si aucun changement significatif en terme de composition élémentaire n'est observable sur ces spectres, une légère augmentation de l'aire sous les pics de K et Fe est notée. Cette légère différence de composition élémentaire pourrait être expliquée par la présence de phases interstratifiées plus ou moins riches en mica déficitaire de type glauconite comme cela a été mis en évidence au cours de l'identification des phyllosilicates (cf. § III.1).

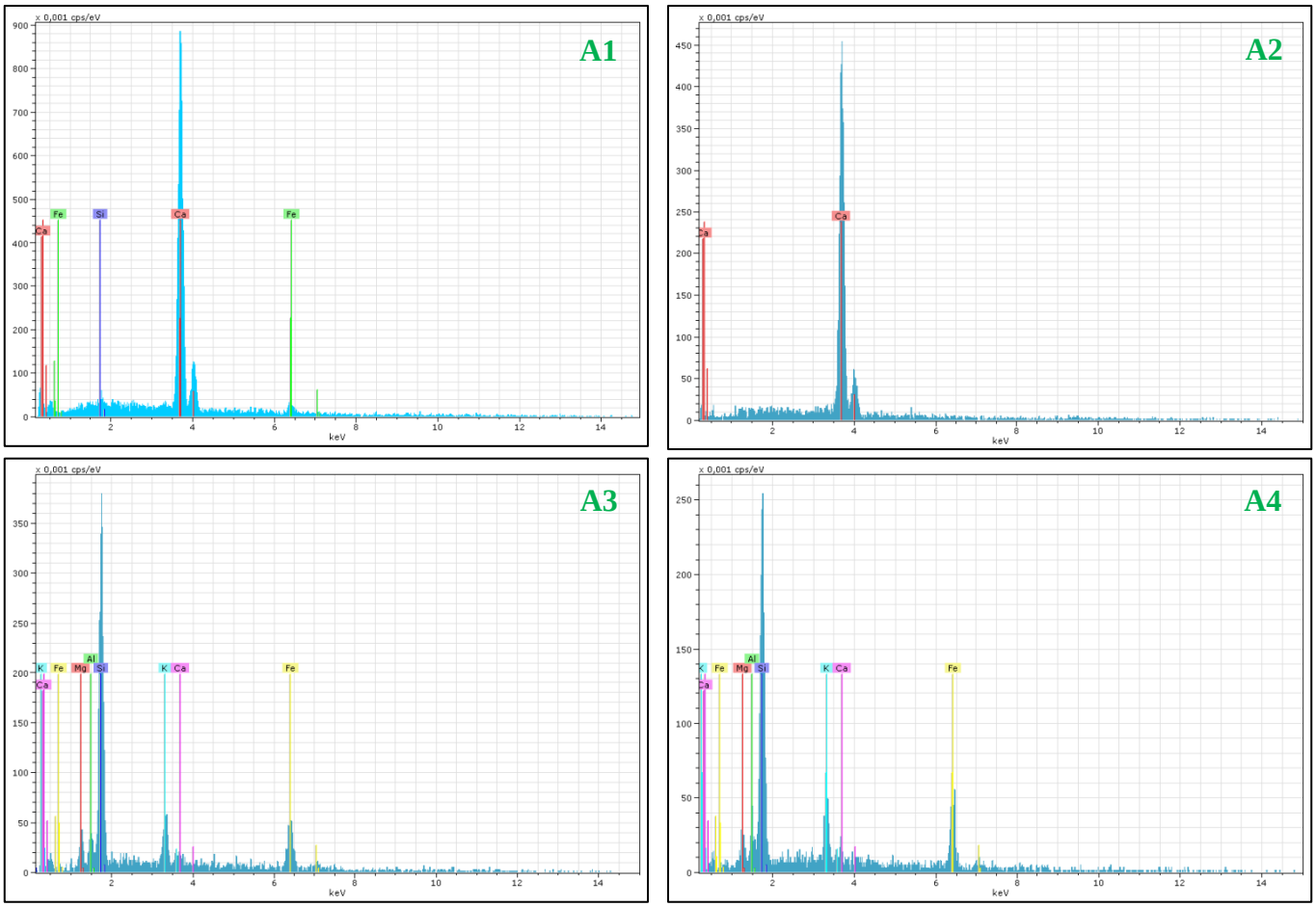


FIGURE III-48. Spectres EDS A1 à A4 acquis sur la zone 1 de l'échantillon CARO-G.

La zone 2 (CARO-G Z2 cf. **figure III-43**) permet, quant à elle, d'explorer la composition chimique d'un remplissage glauconieux d'un fragment de bryozoaire. La **figure III-49** présente l'aspect de la zone choisie pour remplir cet objectif au MEB à faible grossissement.

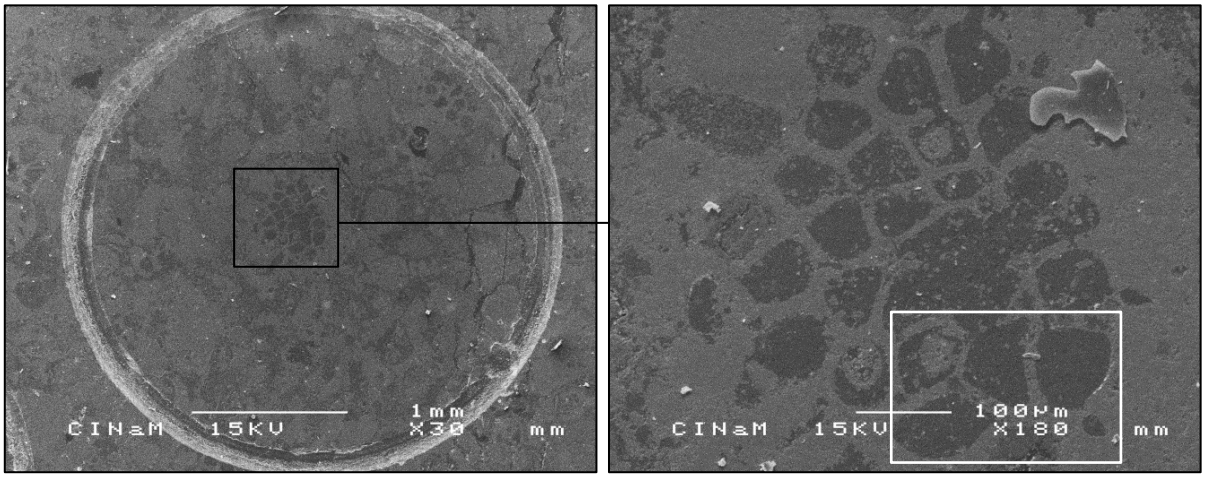


FIGURE III-49. Aspect de la zone d'intérêt 2 (Z2) de l'échantillon CARO-G au microscope électronique à balayage en mode électrons secondaires. Le cadre blanc délimite la zone sur laquelle la cartographie élémentaire a été réalisée.

Une cartographie de répartition élémentaire (**figure III-50**) a ensuite été acquise sur cette zone.

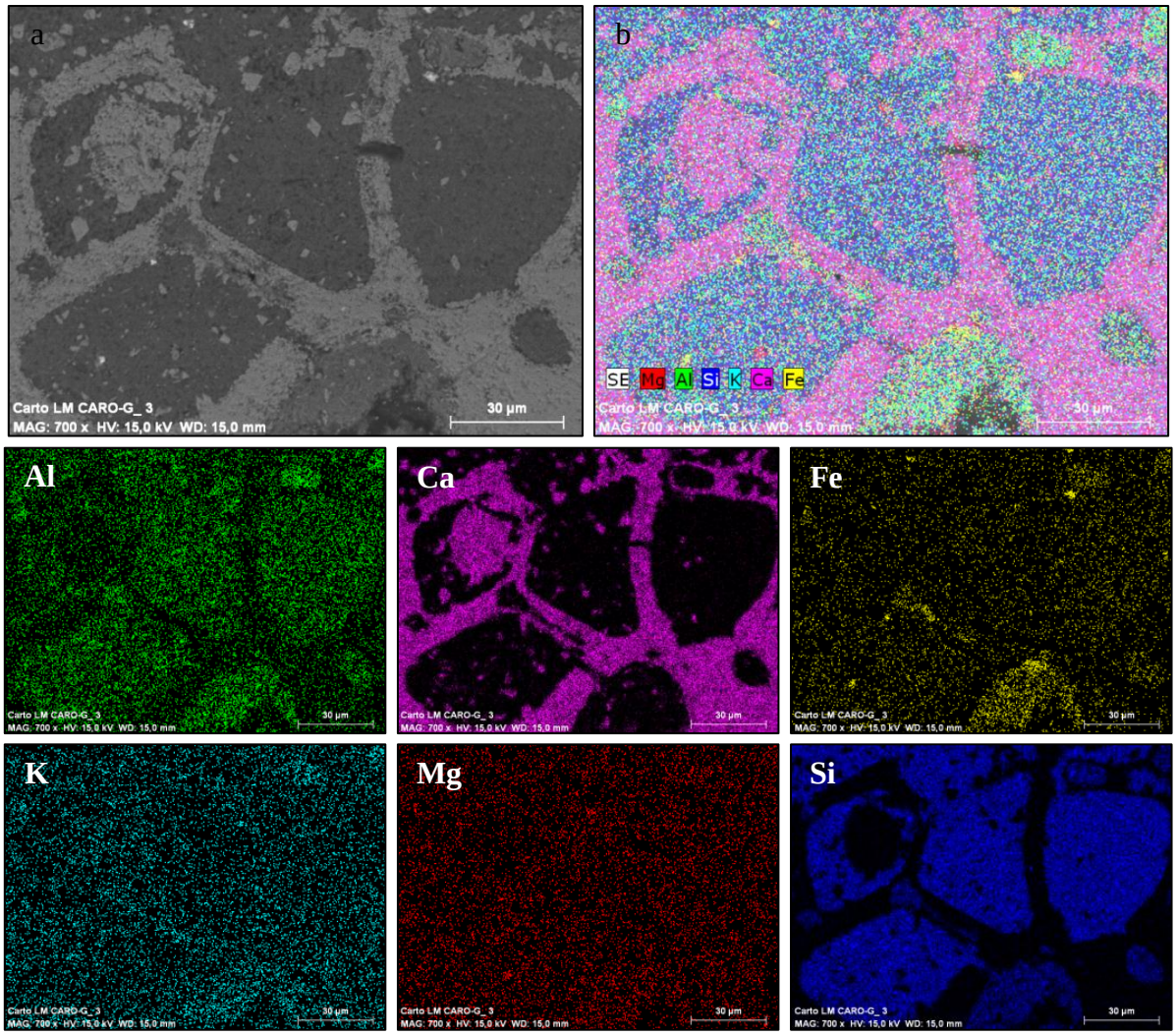


FIGURE III-50. Cartographies élémentaires obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (BSE) sur la zone 2 de l'échantillon CARO-G avec (a) l'image de la zone cartographiée ; (b) l'image recomposée des différents éléments dosés ainsi que les cartographies de ces éléments (Al, Ca, Fe, K, Mg et Si).

Ici une franche distinction peut être faite entre la composition chimique du fragment de bryozoaire et son remplissage. Le bioclaste semble être principalement composé de calcium ce qui laisse supposer une composition minéralogique de calcite tel que cela a été suggéré auparavant (cf. PARTIE II § IV.3). A l'inverse, le remplissage glauconieux est composé d'aluminosilicates plus ou moins riches en Fe et en K dans une moindre mesure.

Bien qu'elle permette de valider l'hypothèse de la présence d'aluminosilicates au sein de la matrice de certains échantillons (de composition Al, Si) ainsi qu'au sein des remplissages glauconieux (de composition Al, Si, Fe, K, Mg), l'étude au MEB-EDS reste limitée. En effet, le degré de précision de l'information chimique élémentaire fournie par les spectres EDS n'est pas assez élevé pour faire la distinction entre les différentes phases de phyllosilicates présentes même si des variations de composition (en K et Fe notamment) sont observées. De plus, le volume (« poire ») d'interaction entre les électrons incidents et la matière étudiée est tel que les analyses ponctuelles ne permettent pas de statuer précisément sur la composition élémentaire. Ceci entraîne la nécessité d'aller plus loin pour évaluer les variations de composition chimique au sein de ces différentes zones et d'essayer de localiser

les différentes phases de phyllosilicates identifiées et quantifiées auparavant. A ce titre, l'utilisation de la microscopie électronique en transmission est indispensable, impliquant au préalable un amincissement ionique des échantillons.

6.3 Amincissement ionique

Les quatre zones d'intérêts sélectionnées au microscope photonique ont été recouvertes de *slots* de cuivre, collés à l'araldite directement sur l'échantillon de lame mince. Après séchage de la résine, les zones d'intérêt ont ensuite été désolidarisées des lames minces par fusion de la résine *lakeside*. Les différents ensembles « *slot* de cuivre – échantillons » extraits sont visibles sur la **figure III-51**.

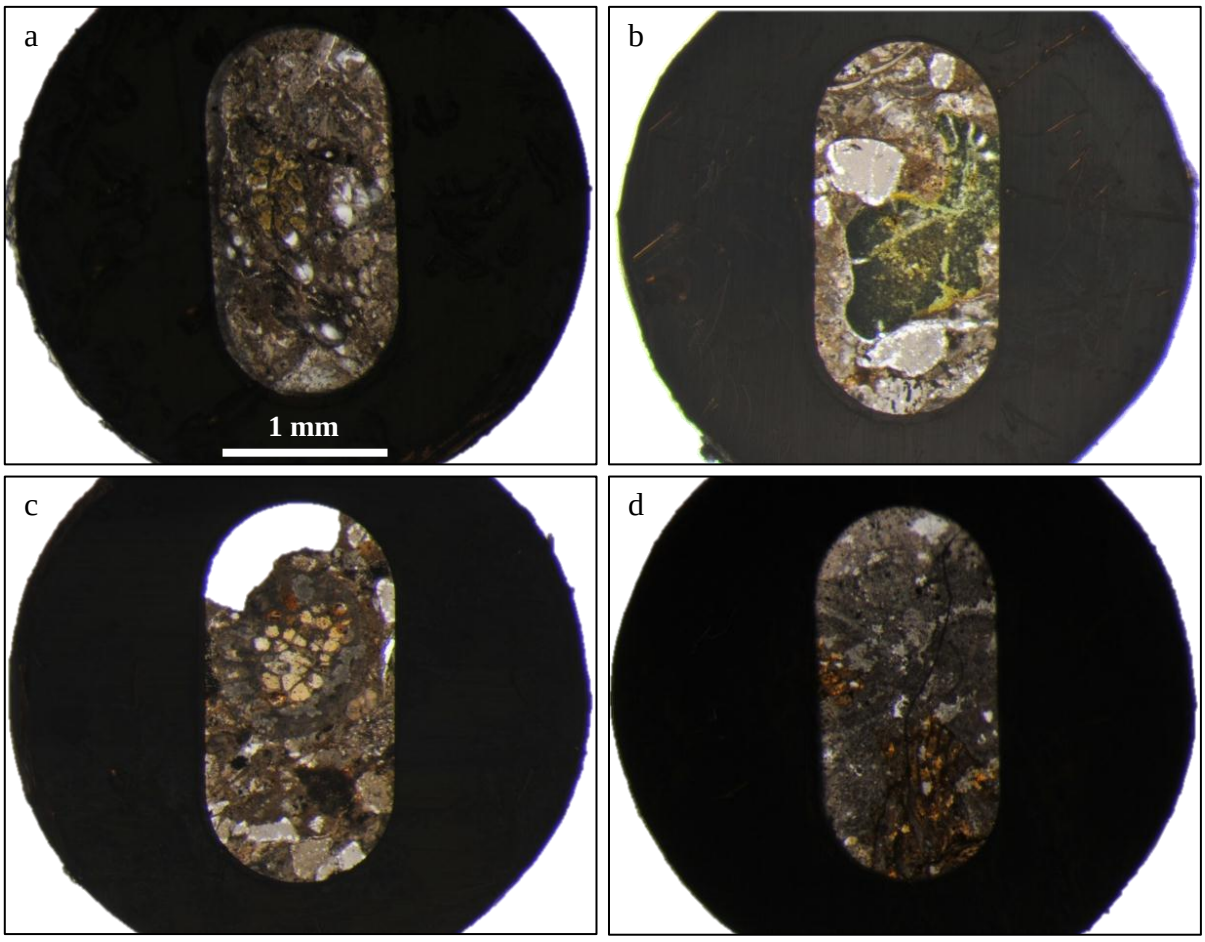


FIGURE III-51. Photographies macroscopiques des ensembles « *slot* de cuivre – échantillons » avant amincissement ionique. Avec (a) BARB, (b) CARO-G zone 1, (c) CARO-G zone 2 et (d) CARO-J.

Comme cela est décrit dans la méthodologie (cf. § II.*4.3.2*) les échantillons ont été soumis à un double flux d'argon au sein du « Precise Ion Polishing System » (PIPS) visant à amincir la zone centrale. Après l'opération d'amincissement ionique (PIPS), les ensembles « *slot* de cuivre – échantillon » sont marqués d'un trou central plus ou moins développé que l'on peut observer sur la **figure III-52**.

La périphérie de ces trous présente des épaisseurs assez faibles pour que les électrons émis par le canon du MET soient transmis. Les observations ainsi que les microanalyses chimiques ont donc été réalisées au sein de ces zones.

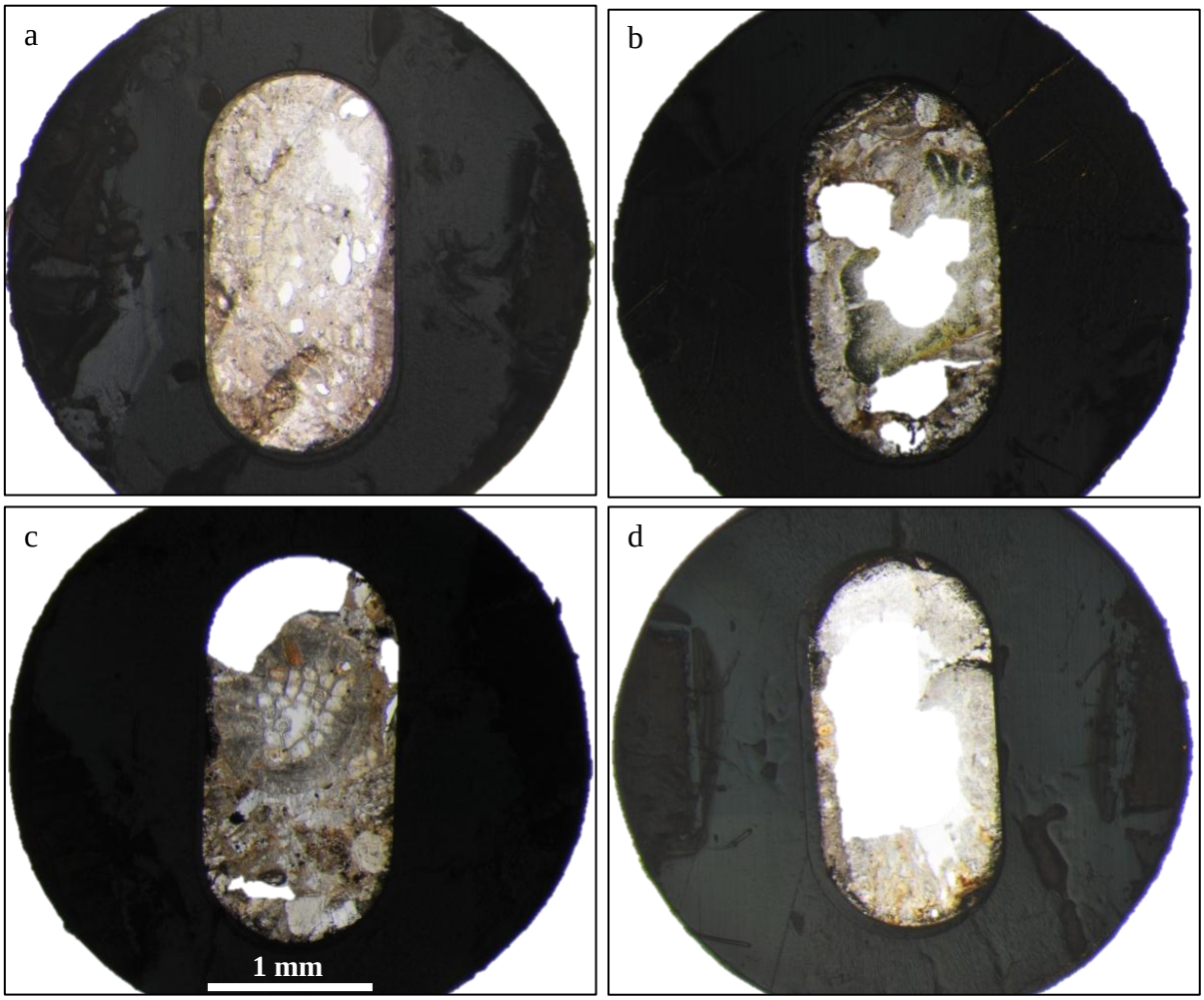


FIGURE III-52. Photographies macroscopiques des ensembles « *slot* de cuivre – échantillons » après amincissement ionique. Avec (a) BARB, (b) CARO-G zone 1, (c) CARO-G zone 2 et (d) CARO-J.

A l'issue de cette opération, l'échantillon CARO-J a malheureusement subi un amincissement trop conséquent ayant entraîné l'impossibilité d'étudier la zone d'intérêt au MET. Ce type d'incident est malheureusement relativement fréquent.

6.4 Localisation des phyllosilicates au MET-EDS

En complément de l'étude de la répartition élémentaire entamée au MEB-EDS, des cartographies des principaux éléments chimiques (Al, Ca, Mg, K, Fe et Si) entrant dans la composition des phyllosilicates ont été réalisées au MET-EDS. Cette deuxième approche d'étude cristallochimique bénéficie du calibrage du détecteur effectué au préalable (cf. § III.*2.1*).

Dans un premier temps, la composition minéralogique du remplissage glauconieux de la zone 2 de l'échantillon CARO-G a été étudiée afin d'identifier et localiser précisément les différentes phases de phyllosilicates qu'il contient. La **figure III-53** montre une cartographie élémentaire réalisée au sein de cette zone à fort grossissement (x 100 000). Cette cartographie élémentaire a été acquise en mode semi-STEM sur le MET JEOL 2011. Cet appareil ne bénéficiant pas des caractéristiques d'un véritable microscope électronique en transmission avec système de balayage (STEM), des difficultés de repérage et d'acquisition sont occasionnées. Ces difficultés se manifestent par l'absence d'échelle sur les cartographies produites d'une part, et par un temps d'acquisition limité d'autre part. Cette limite provient du léger décalage de balayage du faisceau intervenant au bout d'une trentaine de minutes. A l'issue de ce temps, la translation de la zone analysée devient trop importante pour interpréter les cartographies produites.

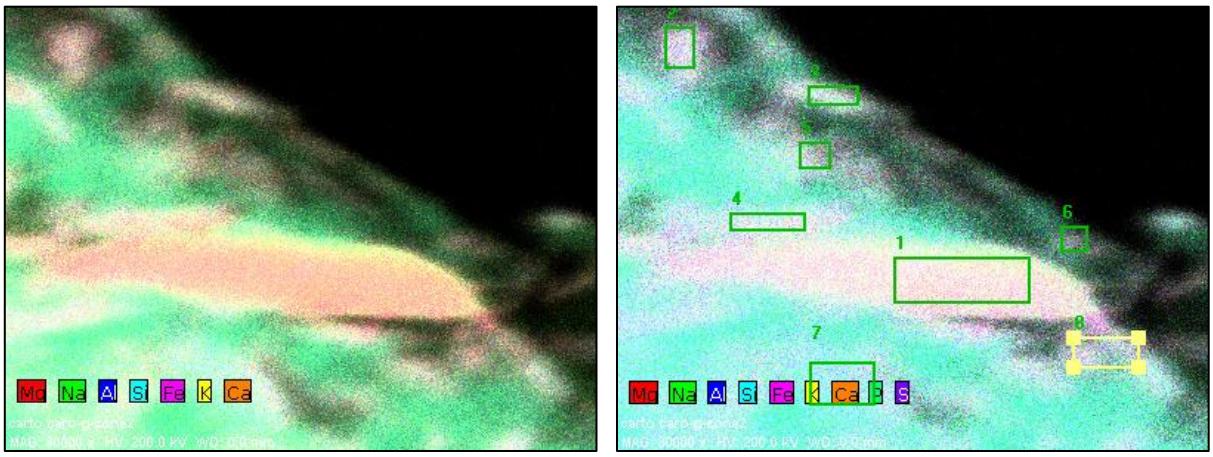


FIGURE III-53. (a) Cartographie élémentaire au MET-EDS de l'échantillon CARO-G Z2 et (b) répartition des aires de quantifications élémentaires réalisées.

Les différentes particules isolées semblent avoir une composition chimique faiblement contrastée qui tranche cependant avec le fond visiblement composé majoritairement de silicium. Le logiciel Q-map (Bruker) permet, à partir de la cartographie élémentaire obtenue, de sélectionner des zones et d'en donner un spectre EDX moyen. A partir de ces spectres et en utilisant la procédure de quantification élémentaire intégrant les *k* facteurs, il devient possible d'obtenir une composition chimique quantitative de la zone sélectionnée. Plusieurs aires centrées sur les différentes particules (partie droite de la **figure III-53**) ont donc été étudiées et les quantifications élémentaires placées dans un diagramme ternaire sont présentées sur la **figure III-54**.

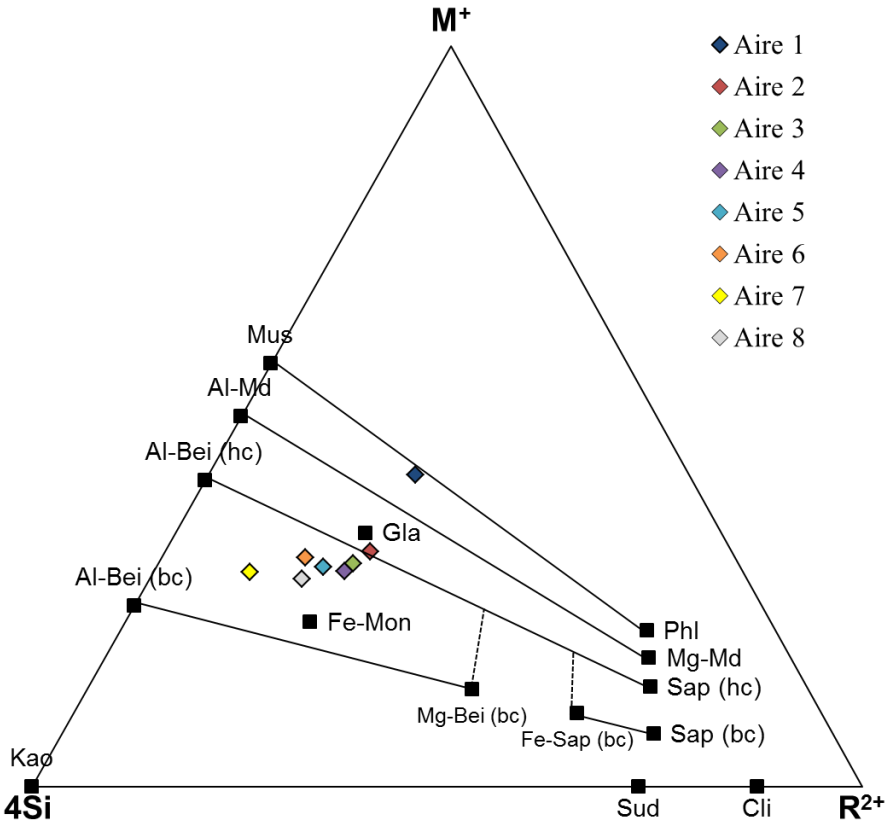


FIGURE III-54. Cristallochimie des 8 aires analysées au sein du diagramme ternaire M^{+}–4Si–R^{2+}.

Grâce à cette projection, on constate que la particule de taille importante présente au centre de la **figure III-53** est de type mica légèrement déficitaire (Aire 1). Par ailleurs, les aires d'analyses de toutes les autres particules se placent entre la glauconite et la Fe-montmorillonite ce qui signifie qu'il s'agit des phases interstratifiées Md/Fe-Mo voire de la phase mica déficitaire de type glauconite. Cette cartographie de répartition permet aussi d'avancer que ces trois phases de phyllosilicates coexistent au sein d'un même grain.

Ainsi, ce type de zone d'intérêt présente des phases de phyllosilicates pouvant contenir des feuillets expansifs de type smectite (Fe-montmorillonite en l'occurrence). Ceci est en accord avec le fait que ces feuillets ne sont présents qu'au sein d'une phase interstratifiée comprenant en plus des feuillets de glauconite (IS Md/Fe-Mo).

6.5 Nanostructures au MET-HR

La préservation de l'agencement naturel des différentes phases présentes dans les zones d'intérêts lors de l'amincissement ionique (PIPS) offre la possibilité d'observer leurs caractéristiques nanostructurales. La **figure III-55** montre l'aspect macroscopique de l'échantillon CARO-G Z2 choisi pour cette approche. La partie droite de la **figure III-55** représente la recomposition des clichés photographiques obtenus au MET-HR à faible grossissement formant le pourtour d'un trou formé après amincissement ionique au sein du remplissage glauconieux de bryozoaire.

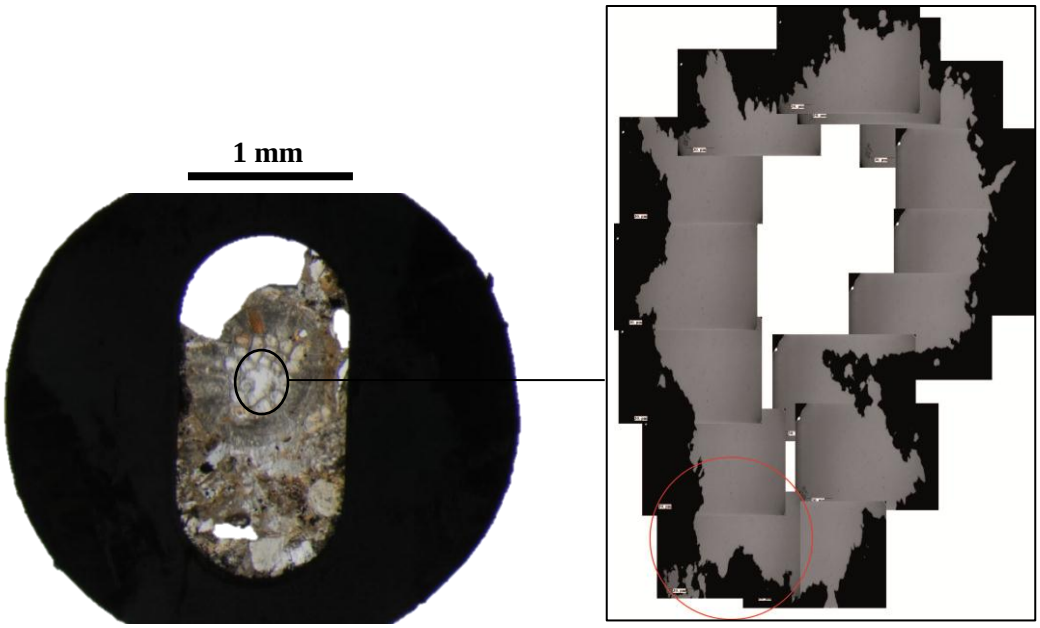


FIGURE III-55. Photographie macroscopique de l'ensemble « *slot* de cuivre – échantillon » de la zone 2 de CARO-G accompagnée de la recomposition des clichés MET du pourtour d'un trou.

Les observations à fort grossissement (allant de 50 000 à 1 000 000) mettent en évidence des nanostructures contrastées au sein du grain de glauconie. Les **figures III-56a** à **d** présentent les différentes morphologies observées sur le pourtour du trou formé après amincissement ionique.

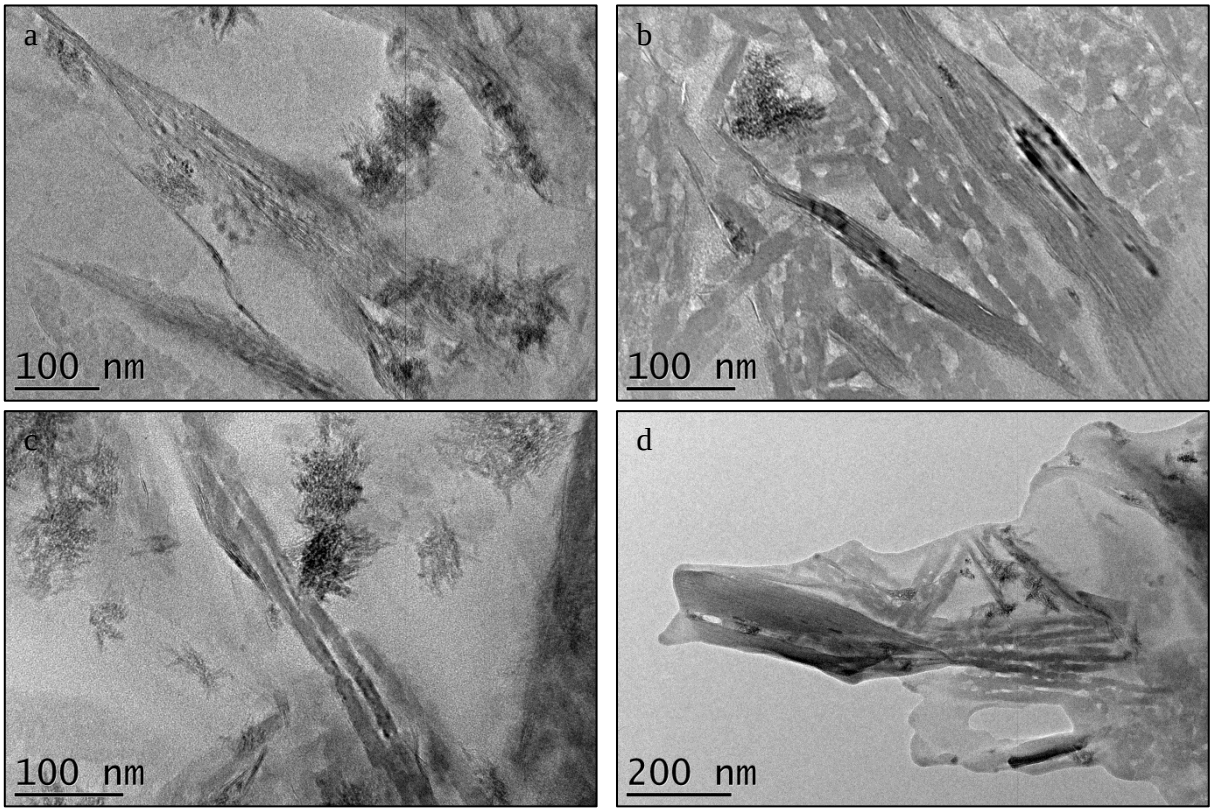


FIGURE III-56. Clichés photographiques de la nanostructure de la zone 2 de l'échantillon CARO-G au MET-HR.

Comme cela peut être apprécié sur les différents clichés de la **figure III-56**, plusieurs morphologies sont observables. Parmi celles-ci on distingue des amas framboïdaux de couleur sombre observables sur les **figures III-56a**, **b** et **c**. Ces amas sont principalement composés de fer et correspondent sans doute à la sidérite et/ou l'hématite identifiée auparavant en DRX. De plus, les analyses ponctuelles réalisées sur les polyèdres mis bout à bout (bien visibles au centre ainsi que dans le coin inférieur gauche de la **figure III-56b**) ont mis en évidence la présence d'apatite (CaP). Enfin, on observe des particules allongées composées de multiples lattes d'épaisseur régulière. Ces particules correspondent aux différentes phases de phyllosilicates cartographiées auparavant et dont le nombre de feuillets empilés varie considérablement.

Sur la **figure III-57**, un phyllosilicate composé de l'empilement de plus d'une dizaine de feuillets est visible à deux grossissements. Ce type d'empilement conséquent induit un fort degré d'ordre cristallographique qui est à rapprocher avec les critères de diffraction des rayons X définis lors de l'étape de quantification. En effet, la taille du domaine cohérent de diffraction (CSDS) est le paramètre permettant de rendre compte du nombre de feuillets empilés et participant à la diffraction dans un phyllosilicate. De ce fait, les particules ayant la même morphologie que celle visible sur la **figure III-57** auront donc un N (CSDS) important. Ces particules correspondent, très certainement, aux micas déficitaires (d_{001} = 10 Å) de type glauconite.

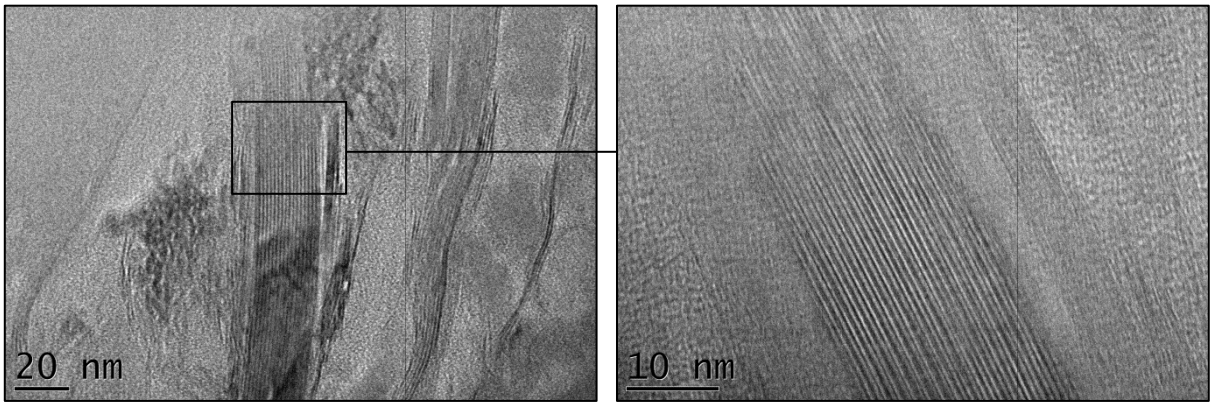


FIGURE III-57. Clichés photographiques de la nanostructure de la zone 2 de l'échantillon CARO-G au MET-HR.

La **figure III-58** illustre, quant à elle, la structure des phyllosilicates composés de peu de feuillets et formant des chevelus d'épaisseurs variables. Ces arrangements, beaucoup plus sommaires que précédemment, correspondent très certainement aux phases provoquant les dômes de diffraction de rayons X du fait de leur très faible CSDS. Ces phases ont été définies comme étant des phases interstratifiées composées de feuillets de micas déficitaires ainsi que de feuillets expansifs de composition chimique proche de la Fe-montmorillonite.

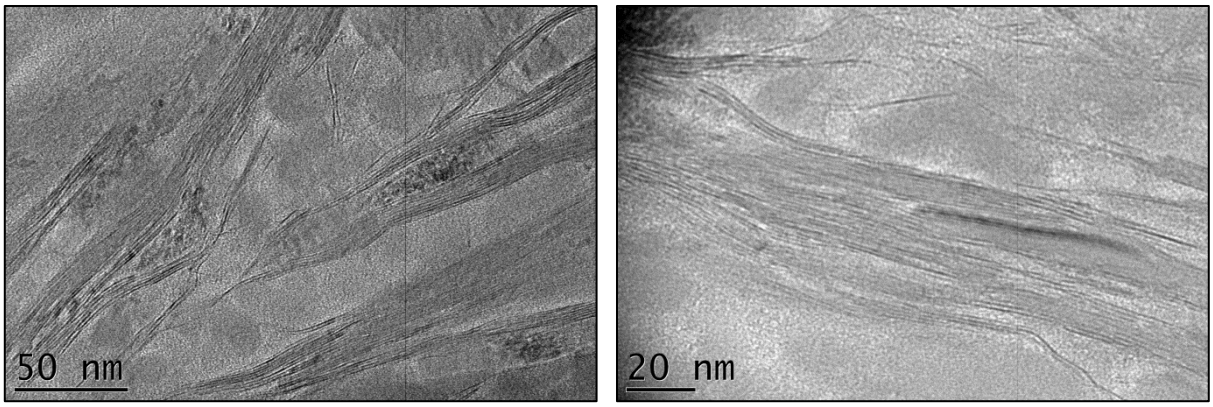


FIGURE III-58. Clichés photographiques de la nanostructure de la zone 2 de l'échantillon CARO-G au MET-HR.

L'observation au MET-HR permet de distinguer plusieurs morphologies de phyllosilicates au sein des remplissages glauconieux. Ces différentes morphologies peuvent être rapprochées des différentes phases de phyllosilicates identifiées auparavant notamment sur la base du nombre de feuillets empilés. Par extension, la localisation des feuillets expansifs au sein des remplissages glauconieux est confirmée par cette approche. Ils coexistent donc avec les feuillets de glauconite *sensu stricto* et semblent être répartis au sein d'un gel amorphe apparemment enrichi en silicium au sein duquel on trouve aussi de l'apatite et de la sidérite.

Cette étude de la localisation précise des phyllosilicates en général et des feuillets expansifs en particulier n'est pas totalement aboutie pour l'instant. D'une part, le matériel utilisé nécessite de faire les observations en haute résolution et les analyses chimiques sur deux microscopes différents (le MET-HR JEOL 3010 et le MET-EDS JEOL 2011). L'idéal serait de pouvoir tout faire sur le même microscope afin de travailler sur les mêmes zones aussi bien en observations en haute résolution qu'en analyses chimiques. D'autre part, l'absence d'un véritable STEM ne facilite pas les choses. En particulier, l'option « correction de dérive » lors de l'acquisition des cartographies élémentaires ne peut pas être opérante sur l'appareil utilisé. Enfin, le traitement des cartographies chimiques élémentaires pourrait être grandement amélioré par l'utilisation de programme de cartographie minéralogique tel que celui développé par D. Prêt à l'Université de Poitiers (IC2MP/CNRS).

IV. DISCUSSION

Pour rappel, dans la présente étude, neuf faciès ou types de « Pierre du Midi » ont été classés en fonction de leur degré de desquamation en plaques (cf. PARTIE II § III.2). Ces degrés ont été établis sur les pierres en œuvre de monuments historiques de périodes de construction comparables (comprises entre le XIIe et le XIVe après J.C.) ayant donc subi le même temps d'exposition aux variations climatiques. A ce titre, deux types de « Pierre du Midi » (ESTA et STGA) ont été considérés comme affranchis de la desquamation en plaques (degré faible). Quatre types (BARB, CARO-G, BIBE et VILL-G) ont été identifiés comme fortement touchés par ce processus de dégradation (degré fort). Enfin, trois types (CARO-J, CRIL et STSY) ont été classés au sein du degré intermédiaire.

Les résultats acquis au cours de cette partie ont permis de définir précisément le cortège de phyllosilicates des différents types de « Pierre du Midi » étudiés. En termes de minéralogie, ce cortège est relativement homogène puisque la majorité des phases identifiées se retrouvent dans tous les échantillons. Cependant, les proportions relatives de certaines phases varient de manière assez importante entre les différents échantillons. Ces variations sont le fruit de l'évolution particulière des dépôts en relation avec les phénomènes physico-chimiques actifs au cours de la diagénèse. Ces variations sont d'un intérêt primordial dans le cadre de l'étude du rôle des minéraux argileux dans le processus de desquamation en plaques de la « Pierre du Midi ».

1. Impact de la quantité de minéraux argileux

Dans l'objectif d'étudier le rôle des minéraux argileux dans le processus de dégradation par desquamation en plaques de la « Pierre du Midi », le pourcentage massique de la fraction argileuse (< 4 µm) de chaque échantillon a été comparé au degré de desquamation établi au cours de la partie II (**figure III-59**).

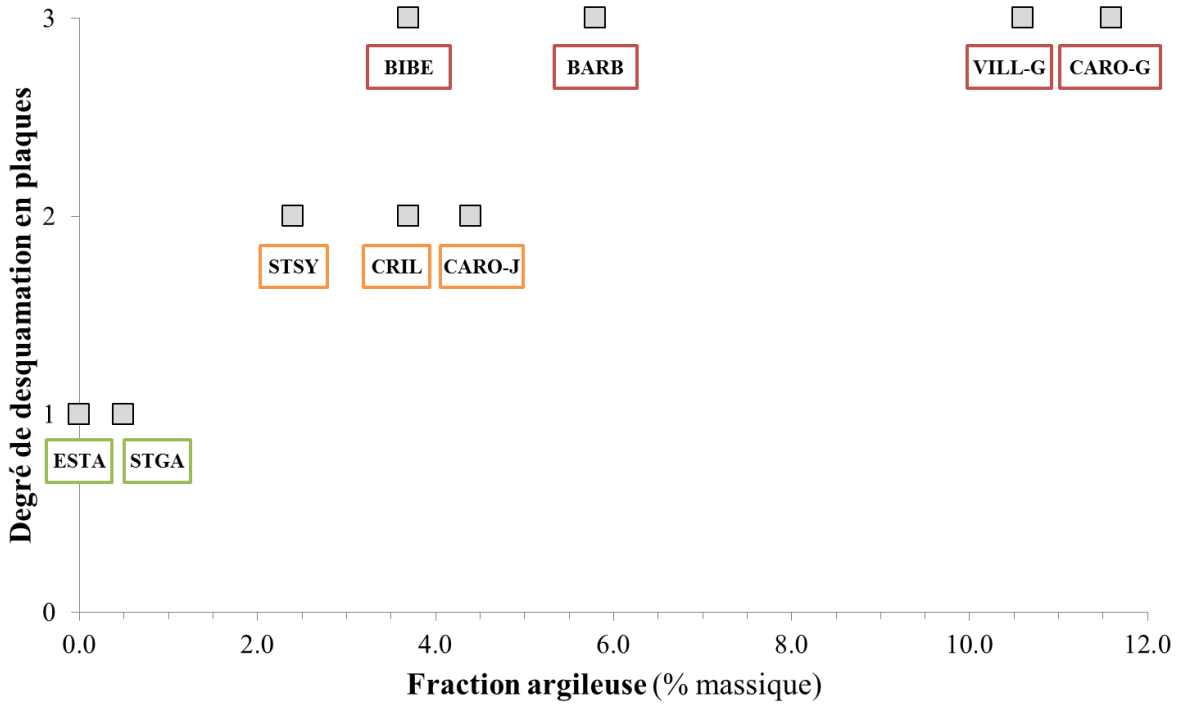


FIGURE III-59. Relation entre le pourcentage massique de la fraction argileuse et le degré de desquamation (- : 1 ; + : 2 et ++ : 3) des différents échantillons de « Pierre du Midi ».

La fraction argileuse des échantillons de « Pierre du Midi » étudiés varie entre 0,0 % (ESTA) et 11,6 % massique (CARO-G) (**tableau III-8**). Les deux échantillons (ESTA et STGA) qui ne sont pas affectés par la desquamation en plaques ont peu ou pas de fraction argileuse, ce qui peut expliquer leur durabilité. De la même manière, les calcaires (CARO-G et VILL-G) ayant le plus fort degré de desquamation sont aussi ceux qui présentent la fraction argileuse la plus importante. Ceci semble indiquer que les minéraux argileux jouent un rôle important dans le processus de desquamation en plaques. Cependant, et comme cela est observable sur la **figure III-59**, la fraction argileuse des autres échantillons (BARB, BIBE, CARO-J, CRIL et STSY) peut être considérée comme relativement faible et ne semble pas directement reliée au degré de desquamation. Ainsi, la simple comparaison entre la quantité de minéraux argileux (% < 4 µm) et le degré de desquamation en plaques est insuffisante pour expliquer le processus impliqué dans cette forme de dégradation. Ce constat a, par ailleurs, été reporté par Franzini *et al.* (2007) ainsi que Sebastian *et al.* (2008).

2. Impact de la proportion massique de feuillets expansifs

Dans toutes les études menées auparavant sur des pierres de construction présentant des desquamations en plaques (Franzini *et al.*, 2007 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas *et al.*, 2011), la présence de surfaces minérales réactives aux changements d'humidité relative et/ou de teneur en eau a été mise en évidence. A ce titre, les phyllosilicates à feuillets expansifs (qu'ils appartiennent à la famille des smectites, des vermiculites ou qu'ils soient présents au sein de minéraux interstratifiés) sont supposés avoir

un rôle prépondérant dans le développement de cette dégradation. Le comportement gonflant à l'échelle nanométrique de ces derniers (gonflement intracristallin) est utilisé pour expliquer les variations dimensionnelles (dilatation hygrique et hydrique) et les pertes de résistances mécaniques (Félix, 1995 ; Delgado-Rodrigues, 2001) des matériaux en fonction de la variation de la teneur en eau. Cependant, aucune quantification massique des feuillets expansifs n'a été réalisée jusqu'à aujourd'hui. Ainsi, le rôle réel joué par la quantité absolue de feuillets de phyllosilicates expansifs demeure inconnu.

La quantification précise des phases de minéraux argileux pouvant développer un gonflement intracristallin (*i.e.* les feuillets expansifs) devient donc nécessaire pour affiner la compréhension des écarts du degré de desquamation en plaques. Dans le cas des échantillons étudiés, les feuillets expansifs (assimilés à des feuillets de montmorillinite) sont principalement présents au sein d'un minéral interstratifié (R1-Ségrégé Md/Fe-Mo, **tableau III-8**). Il est à noter que la proportion de cette phase dans le cortège minéralogique des échantillons, d'une part, et la proportion relative de montmorillonite au sein de cette phase, d'autre part, sont très variables. Cependant, le pourcentage absolu (% massique de la roche totale) de ces feuillets peut être calculé à partir de :

- leur proportion relative au sein de la phase interstratifiée les contenants (R1-Ségrégé Md/Fe-Mo pour tous les échantillons ainsi que R1 Kao/Al-Mo ; R0 Kao/Al-Mo pour BIBE) ;
- la proportion relative de ces phases interstratifiées au sein du modèle structural ;
- et la contribution massique de la fraction argileuse (< 4 µm) de l'échantillon considéré.

Le résultat de cette succession d'opérations est présenté dans le **tableau III-8**. La relation entre le pourcentage absolu de feuillets expansifs et le degré de desquamation en plaques est observable sur la **figure III-60**.

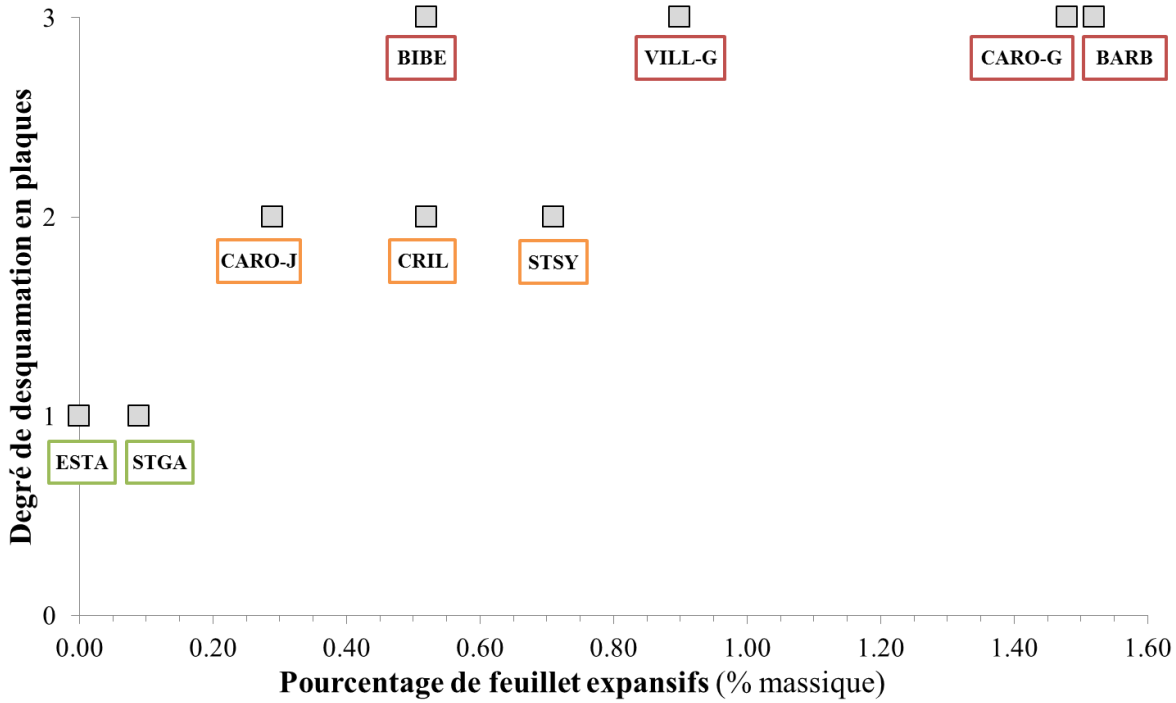


FIGURE III-60. Relation entre le pourcentage massique des feuillets expansifs et le degré de desquamation (- : 1 ; + : 2 et ++ : 3) des différents échantillons de « Pierre du Midi ».

Comme cela est visible sur la **figure III-60**, le fort degré de desquamation des échantillons CARO-G, BARB et VILL-G peut être relié à leur contenu important en feuillets expansifs qui constitue, respectivement 1,48 ; 1,52 et 0,90 % massique. Au contraire, l'échantillon BIBE n'est pas composé d'une quantité de feuillets expansifs très importante (0,52 % massique répartis dans trois phases interstratifiées différentes : R1 Md/Fe-Mo ; R1 Kao/Al-Mo et R0 Kao/Al-Mo). Cette observation conduit à considérer deux hypothèses. Soit il existe un biais lors de l'échantillonnage en termes de représentativité du degré de desquamation défini, soit d'autres propriétés intrinsèques ont une action conjointe (d'inhibition ou de catalyse) dans le processus de dégradation étudié.

L'échantillon STSY présente lui aussi une forte proportion de feuillets expansifs au sein de la phase interstratifiée R1-Ségrégé Md/Fe-Mo, ce qui a entraîné sa classification au sein du groupe I des assemblages de phyllosilicates. Cependant, le faible pourcentage massique que représente la fraction argileuse (< 4 µm = 2,4 %) de cet échantillon, ainsi que le pourcentage massique de feuillets expansifs qui peut en être déduit (0,71 % de la roche totale, **tableau III-8**) sont en accord avec le degré de desquamation intermédiaire établi. La même observation peut être réalisée à partir des résultats de CRIL (0,52 %) et CARO-J (0,29 %).

Enfin, le très faible pourcentage de feuillets expansifs présents au sein de l'échantillon STGA (0,09 %) et, *a fortiori*, l'absence de fraction argileuse au sein d'ESTA sont tout à fait compatible avec le fait que ces types de « Pierre du Midi » ne soient pas affectés par la desquamation en plaques.

Dans le cas des « Pierres du Midi », la faible différence entre l'impact de la fraction argileuse et celui de la quantité de feuillets expansifs peut être expliquée par la relation entre

ces deux facteurs. En effet, les pourcentages massiques de feuillets expansifs évoluent positivement en fonction de la proportion massique des fractions argileuses (**figure III-61**). Cependant, aucune corrélation significative ne peut être tirée de ce graphique.

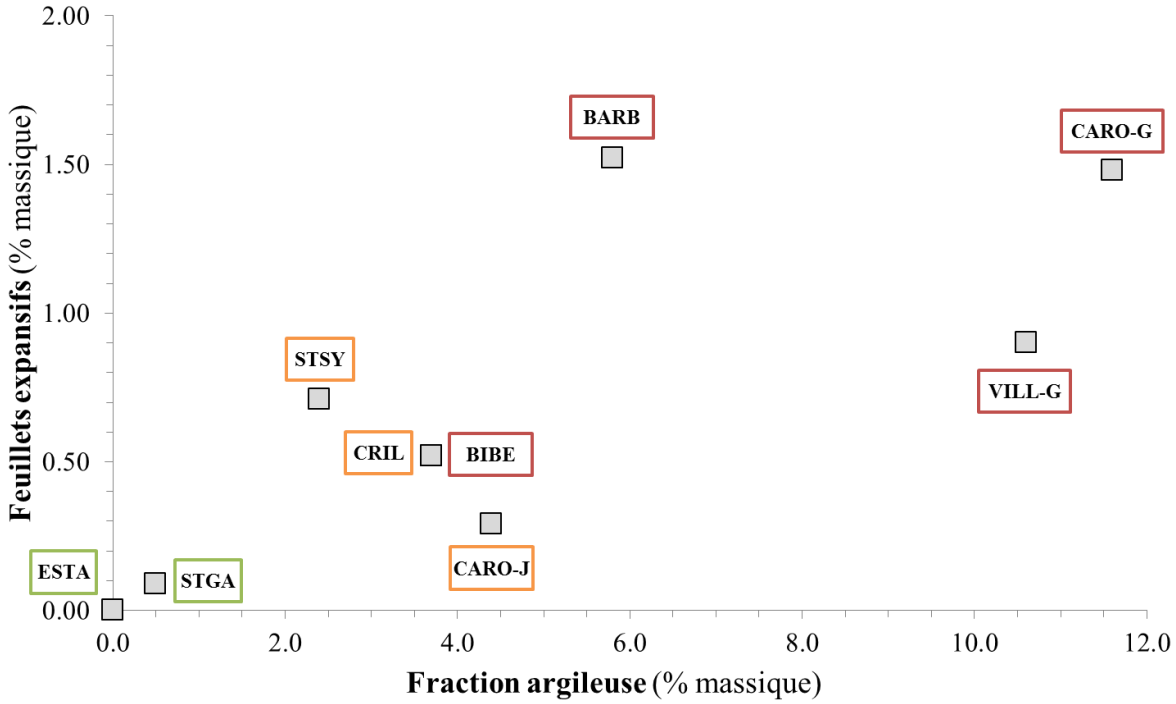


FIGURE III-61. Relation entre le pourcentage massique des fractions argileuses et des feuillets expansifs des différents échantillons de « Pierre du Midi ».

Ainsi, en plus de l'amélioration apportée à la compréhension de la minéralogie complexe des fractions argileuses (< 4 µm) des différents types de « Pierre du Midi », la procédure de quantification a apporté une contribution significative à l'étude du rôle des feuillets expansifs dans le comportement macroscopique entraînant la desquamation en plaques.

Par ailleurs, ces résultats suggèrent que les propriétés de structure (et notamment mécaniques) des matériaux en question ont un impact dans le développement du phénomène de desquamation en plaques. Ces propriétés semblent avoir un rôle d'inhibiteur ou de catalyseur des gonflements internes provoqués par l'hydratation des feuillets expansifs. A ce titre, Bauer-Plaindoux *et al.* (1988) ont mis en évidence que le gonflement des roches naturelles contenant des phyllosilicates ne dépendait pas uniquement de leur quantité et de leur nature.

De ce fait, et dans la suite de ce travail (cf. PARTIE IV), les propriétés de stockage et de transfert des fluides qui contrôlent l'accessibilité des surfaces minérales à l'eau vont être étudiées. De plus, les variations dimensionnelles macroscopiques des échantillons ainsi que leurs propriétés mécaniques vont être mesurées.

3. Répartition des feuillets expansifs dans la texture

En dernier lieu, les résultats de l'étape de localisation des feuillets expansifs ont permis d'évaluer la répartition de ces feuillets au sein de la texture des échantillons. Dans un premier temps, à partir des résultats de la diffraction des rayons X et de l'analyse chimique au MET-EDS sur les particules isolées, aucun feuillet expansif n'a été mis en évidence comme étant associé aux muscovites ou aux chlorites (Fe-sudoïte). Ceci signifie que les phases de phyllosilicates d'origine détritique n'ont pas subi de transformation entraînant une interstratification avec des feuillets de smectite au cours de leur dépôt et de leur enfouissement (diagénèse).

Dans un second temps, la présence de feuillets expansifs au sein des matrices marno-calcaires des échantillons BARB, CARO-G et VILL-G a aussi été écartée. En effet, aucune particule de composition chimique proche d'une montmorillonite alumineuse n'a été caractérisée au MET-EDS mis à part au sein de l'échantillon BIBE. Ceci permet de soutenir l'idée de l'absence de smectite d'origine détritique.

En conclusion, les feuillets expansifs sont donc principalement présents au sein des glauconies et des remplissages glauconieux de bioclastes. Ils sont donc répartis au sein de la texture de la roche dans des points locaux correspondant à ces amas et sont dispersés de manière hétérogène.

BIBLIOGRAPHIE

Amorosi A. (1995). Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. *Journal of Sedimentary Research*, **B65**, p. 419-425.

Amorosi A. (1997). Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. *Sedimentary Geology*, **109**, p. 135-153.

Amouric M. & Parron C. (1985). Structure and growth mechanism of glauconite as seen by high-resolution transmission electron microscopy. *Clays and Clay Minerals*, vol. 33, No. 6, p. 473-482.

Baldermann A., Grathoff G.H. & Nickel C. (2012). Micromilieu-controlled glauconitization in fecal pellets at oker (Central Germany). *Clay Minerals*, **47**, p. 513-538.

Bauer-Plaindoux C., Tessier D. & Ghoreychi M. (1998). Mechanical properties of carbonatic clayey rocks: importance of the calcite-clay relation. *Earth and Planetary Sciences*, 326, p. 231-237.

Bérend I., Cases J.M., François M., Uriot J.P., Michot L.J., Masion A. & Thomas F. (1995). Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ and Cs^+ exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 43, p. 324-336.

Bethke C.G. & Altaner S.P. (1986). Layer-by-layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law. *Clays and Clay Minerals*, 34, p. 136-145.

Bocquier G. (1971).Genèse et evolution de deux topo-séquences de sols tropicaux du Tchad. Interprétation biogéodynamique. *Mémoire O.R.S.T.O.M.*, n°62, 350p.

Bouchet A., Meunier A. & Sardini P. (2000). Minéraux Argileux : Structure cristalline, identification par diffraction des rayons X. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod.*, Pau, Mém. 23, 136 p.

Burst J.F. (1958). Mineralogical heterogeneity in "glauconite" pellets. *American Mineralogist*, 43, p. 481-497.

Cases J.M., Bérend I., François M., Uriot J.P., Michot L.J. & Thomas F. (1997). Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 45, p. 8-22.

Chamley H. (1987). Sédimentologie. Ed. Dunod, 175 p.

Claret F (2001). Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien – Laboratoire

souterrain Meuse-Haute Marne. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 165 p.

Claret F., Sakharov B.A., Drits V.A., Velde B., Meunier A., Griffault L. & Lanson B. (2004). Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals*, 52, p.515-532.

Cliff G. & Lorimer G.W. (1975). The quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, 103, p. 203-207.

Colas E. (2011). Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du Buntsandstien : contribution à la sélection de faciès de restauration. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 319 p.

Cuardos J. (1997). Interlayer cation effects on the hydration state of smectite. *American Journal of Science*, 297, p. 829-841.

Cuardos J. (2010). Crystal-chemistry of mixed-layer clays. *In: Fiore S., Cuardos J. & Huertas F.J. (Editors). Interstratified Clay Minerals. Origin, Characterization & Geochemical Significance*, AIPEA Educational Series, Pub. No. 1, Digilabs, Bari, Italy, 175 p.

Drits V.A. & Tchoubar C. (1990). X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivised silicates and carbons. Springer-Verlag, Berlin, 371 p.

Drits V.A., Srodon J. & Eberl D.D. (1997). XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherer equation. *Clays and Clay Minerals*, 45, p. 461-475.

Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A., Jakobsen H.J., Salyn A.L. & Dainyak L.G. (2002). Tobelitization of smectite during oil generation in oil-source shales. Application to North Sea illite-tobelite-smectite-vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 50, p. 82-98.

Fanning D.S., Rabenhorst M.C., May L. & Wagner D.P. (1989). Oxidation state of iron in glauconite from oxidized and reduced zones of soil-geologic columns. *Clays and Clay Minerals*, **37**, p. 59-64.

Ferrage E. (2004). Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 326 p.

Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A. & Drits V.A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90, p. 1358-1374.

Ferrage E., Kirk C.A., Cressey G. & Cuardos J. (2007). Dehydration of Ca-montmorillonite at the crystal scale. Part 1. Structure evolution. *American Mineralogist*, 92, p. 994-1006.

Franzini M., Leoni L., Lezzerini M. & Cardelli R. (2007). Relationships between mineralogical composition, water absorption and hydric dilatation in the « Macigno » sandstones from Lunigiana (Massa, Tuscany). *European Journal of Mineralogy*, 19, p. 113-123.

Giresse P., Wiewiora A. & Grabska D. (2004). Glauconitization processes in the northwestern Mediterranean (Gulf of Lions). *Clay Minerals*, **39**, p. 57-73.

Holtzapffel T. (1985). Les minéraux argileux : Préparation, Analyse diffractométrique et determination. *Société Géologique du Nord*, Publication n° 12, 136 p.

Howard S.A. & Preston K.D. (1989). Profile fitting of powder diffraction patterns. In D.L. Bish and J.E. Post, Eds., Modern Powder Diffraction, 20, p. 217-275. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.

Hower J. (1961). Some factors concerning the nature and origin of glauconite. *American Mineralogist*, 46, p. 313-334.

Hubert F. (2008). Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climats tempéré. Implications minéralogique et pédologique. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 223 p.

Hubert F., Caner L., Meunier A. & Ferrage E. (2012). Unraleving complex < 2 μm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. *American Mineralogist*, 97, p. 384-398.

Jagodzinski C. (1949). Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr Einfluβ auf die Röntgeninterferenzen. II. Berechnung der fehlgeordneten dichtesten kugelpackungen mit wechselwirkungen der reichweite 3. *Acta Crystallographica*, 2, p. 208-214.

Kakinoki J. & Komura Y. (1952). Intensity of X-ray diffraction by one-dimensionally disordered crystal. I. General derivation in the case of the "Reichweite" S=0 and 1. *J. Phys. Soc. Jpn*, 7, p. 30-35.

Kakinoki J. & Komura Y. (1954). Intensity of X-ray diffraction by one-dimensionally disordered crystal. II. General derivation in the case of the correlation range S>= 2. *J. Phys. Soc. Jpn*, 9, p. 169-176.

Lanson B. (1997). Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 45, No. 2, p. 132-146.

Li X., Cai Y., Hu X., Huang Z. & Wang J. (2012). Mineralogical characteristics and geological significance of Albian (Early Cretaceous) glauconite in Zanda, southwestern Tibet, China. *Clay Minerals*, **47**, p. 45-58.

Lorimer G.W. & Cliff G. (1976). Analytical electron microscopy of minerals. In: Electron Microscopy in Mineralogy, Wenk H.R. Ed., Springer Verlag, Berlin, p. 506-519.

Loveland P.J. (1981). Weathering of a soil glauconite in southern England. *Geoderma*, 25, p. 35-54.

Mellini M. & Menichini R. (1985). Proportionality factors for thin film TEM/EDS microanalysis of silicate minerals. *Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 40, p. 261-266.

Mering J. (1949). L'interférence des rayons-X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallographica*, 2, p. 371-377.

Meunier A. & El Albani A. (2006). The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, 19, p. 95-104.

Meunier A. & Velde B. (1989). Solid solution in I/S mixed-layer minerals and illite. *American Mineralogist*, 74, p. 1106-1112.

Moore D.M. & Reynolds R.C. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *2nd ed. Oxford University Press*, New York.

Odin G.S. (ed.) (1988). Green Marine Clays. Oolithic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-bearing Facies – A comparative study. Elsevier, Amsterdam, 445 p.

Odin G.S. & Dodson M.H. (1982). Zero isotopic age of glauconies. *In: Numerical Dating in Stratigraphy* (G.S. Odin, ed.), Chapter 14, Wiley Interscience, New York, p. 277-305.

Odin G.S. & Fullagar P.D. (1988). Geological significance of the glaucony facies. *In: Green Marine Clays (ed. Odin G.S.).* Developments in Sedimentology, 45, Elsevier, Amsterdam, p. 295-332.

Odin G.S. & Matter A. (1981). De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 28, p. 611-641.

Odom E. (1976). Microstructure, mineralogy and chemistry of Cambrian glauconite pellets and glauconite, central USA. *Clays and Clay Minerals*, 24, p. 232-238.

Parron C. (1989). Voies et mécanismes de cristallogenèse des minéraux argileux ferrifères en milieu marin. Le processus de glauconitisation : évolutions minérales, structurales et géochimiques. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 411 p.

Pauling L. (1929). The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 51, p. 1010-1026.

Pestitschek B., Gier S., Essa M. & Kurzweil H. (2012). Effects of weathering on glauconite: evidence from the Abu Tartur plateau, Egypt. *Clays and Clay Minerals*, vol. 60, No. 1, p. 76-88.

Plançon A. & Tchoubar C. (1977). Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction – I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon. *Clays and Clay Minerals*, 25, p. 430-435.

Reynolds R.C., Jr (1986). The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. *Clays and Clay Minerals*, 34, p. 359-367.

Sakharov B.A. & Drits V.A. (1973). Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: a comparison observed and calculated diffraction patterns. *Clays and Clay Minerals*, 21, p. 15-17.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L. & Drits V.A. (1999). Determination of illite-smectite structures using multispecimen XRD profile fitting. *Clays and Clay Minerals*, 47, p. 555-566.

Stille P. & Clauer N. (1994). The process of glauconitization: chemical and isotopic evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117, p. 253-262.

Thompson G.R. & Hower J. (1975). The mineralogy of glauconite. *Clays and Clay Minerals*, 23, p. 289-300.

Triat J.M. & Parron C. (1976). L'ocrification des sables glauconieux albo-cénomaniens du Gard et du Vaucluse. *Bull. Soc. Géol. France*, t. XVIII, n°1, p. 21-25.

Velde B. (2003). Green clay minerals. *In: Treatise on Geochemestry, Volume 7, Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks* (F.T. MacKenzie, ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 309-324.

Warshaw C.M. (1957). The mineralogy of glauconite. Ph. D. thesis, Pennsylvania State Univ., University Park, Pennsylvania, 155 p.

Wolff R.G. (1967). X-ray and chemical study of weathering glauconite. *American Mineralogist*, 52, 7-8, p. 1129-1138.

PARTIE IV : CARACTERISATION DU MILIEU PORAL ET COMPORTEMENT HYDROMECANIQUE

I. INTRODUCTION 229

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE 230

1. Propriétés de stockage des fluides 230

1.1 Porosimétrie totale accessible à l'eau 230

1.2 Porosité libre à 48 heures et coefficient d'Hirschwald 231

1.3 Porosimétrie par injection de mercure 232

1.3.1 Principe de la méthode 233

1.3.2 Mesures et allure des courbes 234

1.3.3 Distribution porale et surface spécifique 235

1.4 Capacité d'adsorption au bleu de méthylène 237

2. Propriétés de transfert des fluides 238

2.1 Cinétique d'imbibition capillaire 238

2.1.1 Principe de la méthode 238

2.1.2 Evolution de la prise de poids en eau et migration de la frange capillaire 239

2.1.3 Notion de rayon théorique équivalent $r_{éq}$ 240

2.1.4 Calcul du degré de saturation 241

2.2 Cinétique de séchage 241

2.2.1 Conditions expérimentales 241

2.2.2 Principe de l'essai 242

2.2.3 Courbes et paramètres usuels 243

3. Comportement mécanique et variations dimensionnelles 243

3.1 Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques 244

3.2 Résistance à la compression uniaxiale et coefficient de ramollissement hydraulique 245

3.2.1 Principe et appareillage utilisé 246

3.2.2 Conditions de mesures 246

3.2.3 Le coefficient de ramollissement hydraulique 247

3.3 Variations dimensionnelles 247

3.3.1 Dispositif expérimental 248

3.3.2 Dilatation hygrique maximale 248

3.3.3 Suivi dilatométrique lors des cycles d'adsorption/désorption 249

3.3.4 Dilatation hydrique maximale 250

4. Anisotropie des propriétés pétrophysiques 251

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX 252

1. Propriétés de stockage des fluides 252

1.1 Porosité totale et porosité libre 252

1.2 Distribution porale 254

1.3 Surface spécifique et capacité d'adsorption au bleu de méthylène 258

2. Propriétés de transfert des fluides 259

2.1 Cinétique d'absorption par capillarité 259

2.1.1 Migration de la frange capillaire 260

2.1.2 Evolution de la prise d'eau massique 261

2.1.3 Degré de saturation au bout de l'imbibition et rayon équivalent 262

2.2 Cinétique de séchage par évaporation 263

3. Comportement mécanique et variations dimensionnelles 265

3.1 Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques 265

3.2 Résistance à la compression uniaxiale et coefficient de ramollissement hydraulique 266

3.3 Variations dimensionnelles 268

3.3.1 Dilatation hygrique 268

3.3.2 Les cycles d'adsorption/désorption 271

3.3.3 Dilatation hydrique 273

4. Anisotropie des propriétés pétrophysiques 275

IV. DISCUSSION 277

1. La « Pierre du Midi » ou les pierres du Midi 277

2. Situation parmi les pierres sédimentaires françaises 281

2.1 Les grandes familles de pierres sédimentaires françaises 281

2.2 Propriétés de stockage des fluides 282

2.3 Propriétés de transfert des fluides 282

2.4 Comportement hydromécanique 284

3. Durabilité de la « Pierre du Midi » 286

3.1 La notion de durabilité 286

3.2 Estimation de la durabilité de la « Pierre du Midi » 286

3.2.1 Les différents indices de durabilité 287

3.2.2 Pertinence des indices par rapport au phénomène de desquamation en plaques 288

BIBLIOGRAPHIE 290

I. INTRODUCTION

Toute pierre se définit par un assemblage de grains, joints les uns aux autres, et de vides, délimités par leurs contours. L'ensemble de ces espaces vides compose le milieu poral. La circulation des fluides tels que l'eau dans ce milieu est contrôlée par la géométrie de ces espaces ainsi que par les propriétés de surface des minéraux constituant les grains. Cette circulation est reconnue comme le principal vecteur des processus de dégradation (Jeannette, 1994). Dans le cadre de l'étude des dégradations par desquamation en plaques, il a été mis en évidence que la circulation d'eau (quel que soit son état) pouvait entraîner un mécanisme de dilatation / contraction des pierres en œuvre (cf. PARTIE I § III). L'objectif de cette quatrième partie est donc de définir les propriétés pétrophysiques de la « Pierre du Midi » et de quantifier les modifications d'ordre mécanique induites par la circulation d'eau.

Pour ce faire, les propriétés conditionnant le stockage des fluides (porosité, distribution de la taille des pores, surface spécifique) au sein du matériau ont été étudiées. Les échantillons ont aussi fait l'objet d'essais visant à définir les cinétiques de transfert des fluides (capillarité et évaporation) au sein des structures porales. Enfin, la réponse des pierres au transit de l'eau au sein de leur structure a été évaluée par l'étude du comportement mécanique, d'une part, et dilatométrique, d'autre part.

La « Pierre du Midi » étant une pierre de construction présentant de nombreux types, nous essayerons de comprendre l'hétérogénéité de ses propriétés intrinsèques. Nous replacerons également la « Pierre du Midi » parmi les principales familles de pierre de construction utilisées dans le patrimoine bâti français. Les propriétés intrinsèques mesurées au cours de cette partie permettent de définir des indices dits de durabilité. Ces derniers seront comparés au degré de desquamation en plaques établis sur les différents échantillons étudiés afin d'en évaluer la pertinence. Enfin, la compatibilité des différents types de « Pierre du Midi » sera appréciée.

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

La caractérisation des propriétés pétrophysiques et du comportement hydromécanique de la « Pierre du Midi » nécessite la mise en place d'un certain nombre de moyens analytiques. Les méthodologies expérimentales de chacun de ces moyens correspondent à des procédures normalisées et / ou conventionnelles. Elles seront brièvement rappelées au cas par cas. De plus, à partir des blocs de pierres échantillonnés (cf. PARTIE II § IV.1), différentes préparations ont été réalisées. Elles seront rapidement présentées en préambule.

1. Propriétés de stockage des fluides

La porosité d'un matériau est une grandeur exprimée en % et définie comme le rapport du volume des vides sur le volume total. La mesure de cette grandeur a été effectuée de manière indirecte par saturation du volume poreux ouvert par un fluide (eau ou mercure). Différents modes de saturation ont été utilisés pour rendre compte de la porosité ouverte totale ou librement accessible en condition atmosphérique. Les essais présentés permettent d'évaluer l'hétérogénéité des propriétés de stockage des fluides de la « Pierre du Midi » mais aussi d'étudier la variation de la fraction du milieu poreux sollicitée en fonction du fluide (eau ou mercure) et des conditions ambiantes (vide ou pression atmosphérique).

Pour chaque échantillon étudié, des éprouvettes cylindriques (3 dans le sens du litage et 3 dans le sens perpendiculaire) de dimensions équivalentes (80 mm de longueur et 40 mm de diamètre, élancement de 2) ont été carottées dans les blocs d'échantillons. Seul l'échantillon VILL-G n'a pas pu fournir de carottes cylindriques en raison de son volume limité (cf. PARTIE II § IV.1).

1.1 Porosimétrie totale accessible à l'eau

Préconisée par la norme RILEM en 1980 et normalisée à l'échelle européenne (EN 1936, *Méthodes d'essai pour pierres naturelles – Détermination des masses volumiques réelles et apparentes et des porosités ouvertes et totale*), la mesure de la porosité totale accessible à l'eau consiste à imbiber par de l'eau dégazée, le réseau poreux d'un échantillon placé dans une enceinte sous vide. Le remplissage des pores par l'eau se fait donc en régime monophasique car la vapeur d'eau se résorbe dans l'eau liquide au fur et à mesure de l'imbibition. Théoriquement, la porosité totale accessible à l'eau N_t (en %) d'un échantillon est définie par l'**équation IV-1** :

$$N_t = \frac{V_v}{V_t} \times 100 \qquad (IV\text{-}1)$$

avec V_v : le volume des vides interconnectés, et V_t : le volume total de l'échantillon correspondant à l'addition du volume des vides (V_v) au volume solide (V_s).

Les éprouvettes sont préalablement séchées dans une étuve à 65°C jusqu'à poids sec constant déterminé lorsque l'écart ΔW entre deux pesées à 24 heures d'intervalle est inférieur à 0,1 %. Une fois que le poids sec constant est atteint, sa valeur W_s (en g) est mesurée. Les éprouvettes sont ensuite placées dans une enceinte hermétique, où un vide primaire est entretenu par une pompe à palettes pendant 24 heures. De l'eau distillée, dégazée à l'aide d'une pompe à membranes, est ensuite introduite progressivement à la base des éprouvettes jusqu'à immersion complète de celles-ci tout en prenant soin de faire migrer le niveau d'eau sans dépasser la frange capillaire. Une fois complètement imbibées, les éprouvettes restent immergées durant les 24 heures suivantes à la pression atmosphérique. A l'issue de cette durée, deux mesures de masse des éprouvettes sont réalisées. La première (W_1) consiste à définir la masse hydrostatique des éprouvettes en les pesant immergées dans l'eau, et subissant donc la poussée d'Archimède. La deuxième mesure (W_2) se fait sur l'éprouvette imbibée d'eau à l'air libre après en avoir essuyé la surface à l'aide d'une peau de chamois humidifiée. Ces valeurs peuvent être définies selon les **équations IV-2** et **IV-3** :

$$W_1 = (V_s \times \rho_s) - (V_s \times \rho_{eau}) = W_2 - (V_t \times \rho_{eau}) \qquad (IV\text{-}2)$$

$$W_2 = W_s + (V_v \times \rho_{eau}) \qquad (IV\text{-}3)$$

avec ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau (1.10^3 kg.m^{-3} soit 1 g.cm^{-3}) et ρ_s : la masse volumique du solide (minéral). Sachant que ($W_2 - W_s = V_v$) et que ($W_2 - W_1 = V_t$), la porosité totale accessible à l'eau de l'éprouvette se déduit donc de l'**équation IV-4** :

$$N_t(\%) = \frac{W_2 - W_s}{W_2 - W_1} \times 100 \qquad (IV\text{-}4)$$

1.2 Porosité libre à 48 heures et coefficient d'Hirschwald

Complémentaire de la mesure de la porosité totale, la porosité libre à 48 heures correspond à la mesure du volume des vides librement accessibles à l'eau dans des conditions d'imbibition naturelle, c'est-à-dire sous pression atmosphérique et en présence d'air. On parle donc d'imbibition en régime biphasique du fait de la coexistence de deux phases non miscibles, l'eau et l'air (Mertz, 1991). Cette mesure, plus représentative de la porosité accessible dans les conditions naturelles, est normalisée à l'échelle européenne (EN 13755, *Méthodes d'essai pour pierres naturelles – Détermination de l'absorption d'eau à la pression atmosphérique*).

Les éprouvettes de chaque échantillon subissent une imbibition capillaire progressive pendant les premières 24 heures, puis sont immergées pendant les 24 heures suivantes. Comme pour la porosité totale accessible à l'eau, on pèse l'échantillon ainsi imbibé (W_{48}) pour calculer la porosité à 48 heures selon l'**équation IV-5** :

$$N_{48}(\%) = \frac{W_{48} - W_s}{V_t} \qquad (IV\text{-}5)$$

La porosité librement accessible est toujours inférieure à la porosité totale accessible à l'eau, le volume des vides interconnectés n'étant jamais totalement envahi par l'eau. La différence entre la porosité totale et la porosité libre à 48 heures ($N_t - N_{48}$) correspond au volume d'air (fluide non mouillant) resté piégé dans le réseau poreux lors de l'imbibition d'eau (liquide mouillant) (Jeannette *et al.*, 1985).

Le rapport entre la porosité totale (N_t) et la porosité libre (N_{48}) détermine le coefficient d'Hirschwald (S_{48}) calculé selon l'**équation IV-6** :

$$S_{48} = \frac{N_{48}}{N_t} \qquad (IV\text{-}6)$$

Ce coefficient est un indice reconnu de la durabilité des pierres de construction notamment par rapport au phénomène de dégradation par gélifraction (autrement appelé cryoclastie). Par exemple, un coefficient S_{48} supérieur à 0,8 caractérisera une pierre sensible aux phénomènes de dégradation provoqués par l'alternance gel/dégel ou par la présence de sels solubles (Mertz, 1991). Dans le premier cas, le changement d'état (liquide/solide) de l'eau entraîne une augmentation de volume d'environ 9 %. Cette augmentation volumique n'est pas totalement contenue lorsque moins de 20 % du réseau poreux est libre (composé d'air). Dans le cas de la présence de sels solubles, le mécanisme de dégradation demeure incompris depuis que le phénomène de pressions de cristallisation fréquemment invoqué a été remis en cause par les travaux de Désarnaud (2009).

1.3 Porosimétrie par injection de mercure

A la différence des mesures de porosité totale et libre, la porosimétrie au mercure permet d'appréhender, en plus du volume poreux, la distribution de la taille des accès aux pores. Cette donnée est essentielle afin d'évaluer les différentes classes de porosité (cf. PARTIE I § II.1) et leur importance relative. Cet essai a été réalisé sur un fragment de pierre d'environ 1 cm^3 par échantillon.

1.3.1 Principe de la méthode

L'utilisation de l'injection de mercure (Hg) fut préconisée par Washburn en 1921 comme méthode de détermination de la distribution des accès aux pores en fonction des données pressions-volume de mercure injecté dans un milieu poreux. Le principe de cette technique repose sur deux lois : la loi des pressions capillaires de Laplace (1806) appliquée à un modèle de pores cylindriques, et la loi de détermination des angles de contact entre trois phases non miscibles définie par Young en 1855. A l'équilibre, la pression capillaire s'exprime selon l'**équation IV-7** :

$$P_C = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \qquad (IV\text{-}7)$$

avec P_c : la pression capillaire (en MPa), γ : la tension superficielle du couple fluide mouillant/fluide non mouillant (γ = 0,48 N.m^{-1} à 25°C), θ : l'angle de contact du ménisque fluide mouillant/fluide non mouillant avec le capillaire (θ = 140° pour la plupart des minéraux, Fripiat *et al.*, 1971), et r : le rayon du capillaire cylindrique (en m).

La procédure de l'essai consiste à injecter du mercure, à une pression donnée, dans une enceinte initialement sous vide dans laquelle l'échantillon a été dégazé à 2.10^{-2} Torr (≈ 2,6 Pa). Dans ces conditions, la vapeur de mercure (fluide mouillant) est en équilibre avec le mercure liquide (fluide non mouillant). La pression capillaire du mercure, définie comme la différence de pression entre le fluide mouillant et le fluide non mouillant, devient (**équation IV-8**) :

$$P_C = P_{Hg\ liq} - P_{Hg\ vap} \qquad (IV\text{-}8)$$

$P_{Hg\ vap}$ étant négligeable (0,002 Torr à 25°C), $P_{Hg\ liq}$ est en général assimilé à P_C. L'expression de la pression appliquée au mercure ($P_{Hg\ liq}$) en fonction du rayon des capillaires devient (**équation IV-9**) :

$$P(MPa) = \frac{0{,}7445}{r(\mu m)} \qquad (IV\text{-}9)$$

Pour chaque valeur de pression appliquée sur le mercure, on mesure un volume de mercure introduit dans l'échantillon (en général ramené à la masse de l'échantillon) et on en déduit le rayon correspondant à chaque pression appliquée d'après l'**équation IV-9**. Un premier type de courbe est alors tracée à partir du volume cumulé de mercure injecté en fonction de la distribution des rayons d'accès aux pores (Dullien, 1992 ; Chatzis & Dullien, 1981 ; Sizun, 1995). On peut également représenter la distribution des rayons d'accès des pores sous forme différentielle en utilisant la formule $dV / d \log r$.

1.3.2 Mesures et allure des courbes

Les mesures ont été réalisées sur un porosimètre à intrusion de mercure AutoPore IV 9500 v1.09 dans les laboratoires du BRGM. Pour cet essai qui nécessite un faible volume de matériau (~ 1 cm^3), les neuf échantillons ont pu être étudiés.

La première étape consiste en une injection de mercure dans l'échantillon séché initialement mis sous vide. La pression appliquée est progressivement augmentée, ce qui permet la pénétration du mercure dans des capillaires de tailles décroissantes. Lors de cette phase dite de drainage (**figure IV-1a**), la pression est augmentée de $3{,}6.10^{-3}$ à 205 MPa. La mesure en fin d'opération permet de déterminer la porosité totale accessible au mercure N_{Hg} (en %).

La seconde étape correspond à une phase de désorption de mercure (**figure IV-1b**). La pression étant diminuée par paliers successifs, le mercure liquide quitte les pores les plus fins qui sont alors occupés par la vapeur. Cependant, en fin d'imbibition, le mercure injecté pendant le drainage ne ressort pas intégralement car des gouttelettes de mercure isolées au sein du réseau poreux restent piégées. La fraction volumique de ce mercure resté piégé permet de définir la porosité piégée $N_{p(Hg)}$ (en %). Selon les études de Wardlaw & Mc Kellar (1981) réalisées sur des réseaux poreux artificiels en verre, le mécanisme de piégeage du mercure dépend de deux processus. Ceux-ci correspondent à la juxtaposition d'évasements et d'étranglements, d'une part, ainsi qu'à la qualité de la distribution de la taille des pores, d'autre part.

Une troisième étape (non représentée sur la **figure IV-1**) correspond à un second drainage pendant lequel on observe une forme d'hystérésis par rapport à l'imbibition. Pour une pression donnée, l'échantillon contient donc plus de mercure lors de la phase de retrait correspondant à l'imbibition, que pendant la phase d'injection correspondant au drainage. Ce phénomène a longtemps été interprété par l'effet « bouteille d'encre » (cf. PARTIE I § II.*1.3.4*). Pour faire pénétrer le mercure, il faut que la pression soit suffisamment basse pour qu'elle puisse quitter la partie évasée (Klobeck, 1981 ; Lowell & Shields, 1984).

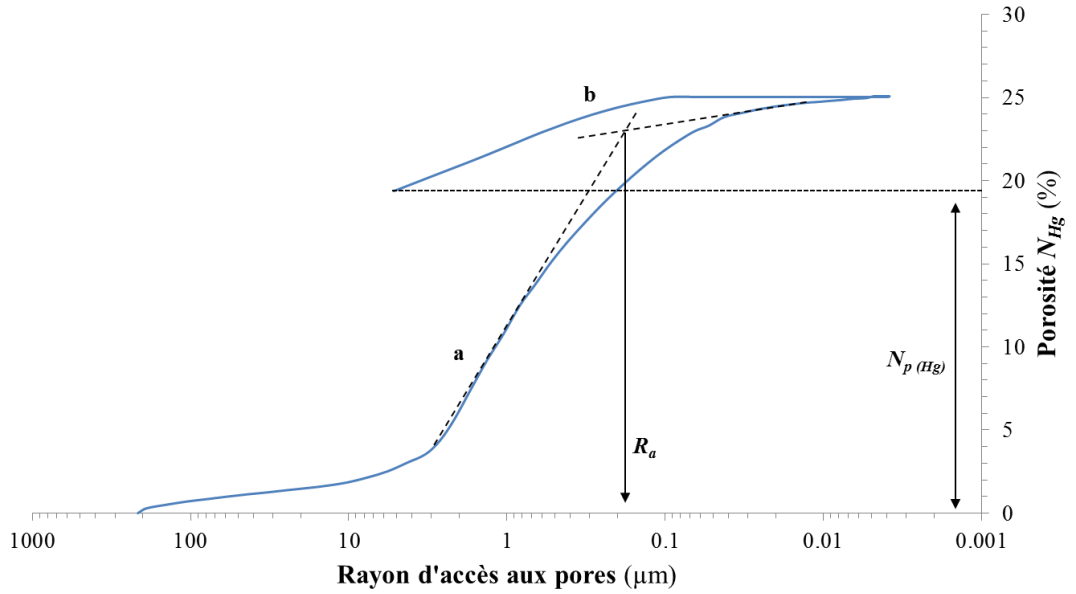


FIGURE IV-1. Exemple de courbe obtenue après un essai de porosimétrie mercure. a) première injection de mercure (drainage) ; b) retrait du mercure (imbibition) ; $N_{p(Hg)}$: la porosité piégée et R_a : le seuil de pore.

1.3.3 Distribution porale et surface spécifique

Les courbes d'injection de mercure, telles que celle présentée dans la **figure IV-1**, permettent de définir plusieurs paramètres, caractéristiques du réseau poreux. Tout d'abord, la porosité totale accessible au mercure N_{Hg} et la porosité piégée $N_{p(Hg)}$ sont calculées.

De plus, la dispersion des tailles d'accès aux pores peut être estimée par le coefficient de dispersion *Cd* (Wardlaw & Mc Kellar, 1988 ; Géraud, 1991 ; Remy, 1993) selon l'**équation IV-10** :

$$Cd = \frac{P_{80} - P_{20}}{P_{50}} = \frac{r_{20} - r_{80}}{r_{50}} \qquad (IV\text{-}10)$$

avec P_{80}, P_{50}, P_{20} et r_{80}, r_{50}, r_{20} : les pressions et les rayons correspondant à une intrusion de mercure dans 80, 50 et 20 % du volume total du réseau poreux. Un coefficient de dispersion inférieur à 1 caractérise une distribution porale unimodale. Lorsque cette valeur tend vers 0, un rayon d'accès marqué et très bien défini est mis en évidence. A l'inverse, plus la valeur de *Cd* devient importante ($Cd > 1$), plus la distribution est étalée et les accès aux pores mal triés (réseau multimodal).

Lorsque la répartition des volumes poreux est unimodale, c'est-à-dire lorsqu'une taille ou une classe de pores prédomine, il est possible de déterminer un rayon d'accès R_a. Ce rayon d'accès représente concrètement le seuil d'accès au milieu poreux (Colas, 2011). Celui-ci correspond en fait à l'ouverture de taille maximale donnant accès au maximum de volume poreux (Dullien, 1992). Il s'interprète comme un seuil de percolation lorsqu'il permet l'écoulement du fluide à travers tout l'échantillon. Ce seuil R_a (**figure IV-1**) est déterminé

graphiquement en prenant l'abscisse du point d'intersection entre la tangente (a) au point d'inflexion de la courbe de première injection de mercure et la tangente (b) de cette même courbe au niveau des petits rayons (Mertz, 1991).

Par ailleurs, Colas (2011) utilise le point d'inflexion de la courbe *dV / d log r* pour définir le mode R_M correspondant à la valeur d'ouverture de pore donnant accès au plus grand volume de mercure injecté dans le réseau (**figure IV-2**).

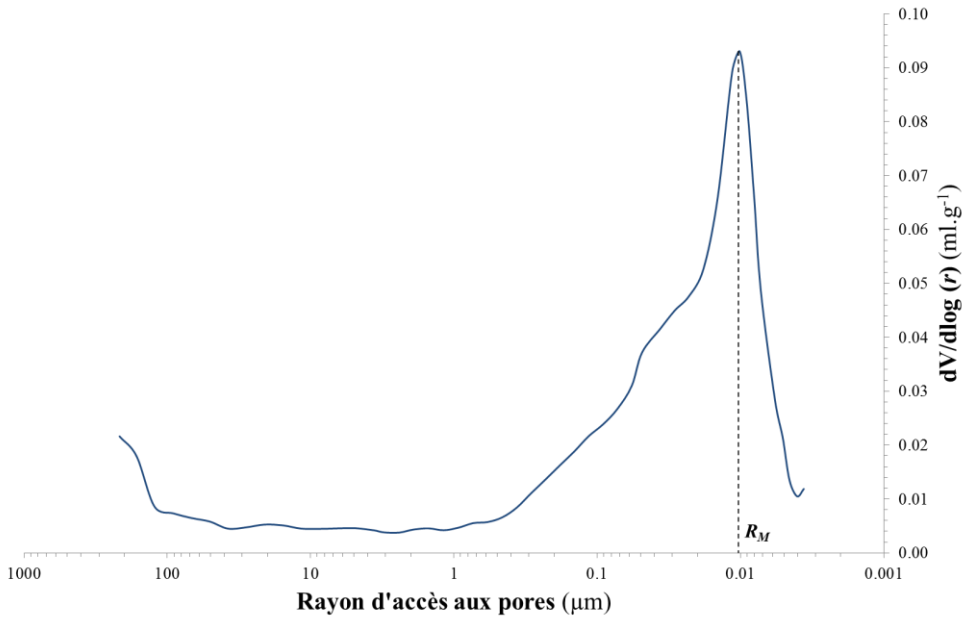


FIGURE IV-2. Exemple de courbe obtenue après un essai de porosimétrie mercure avec R_M : le mode de la distribution de taille d'accès aux pores.

Enfin, grâce à la distribution des rayons d'accès aux pores, les proportions relatives des classes de porosité peuvent être établies d'après les limites de classes macro/mésoporosité et méso/microporosité (5 et 0,1 µm, respectivement cf. PARTIE I § II.1) de Yu & Ogushi (2010).

La surface spécifique Ss_{Hg} (en $m^2.g^{-1}$), quant à elle, est définie comme la quantité de surface de pores par unité de volume du solide (Gueguen & Palciauskas, 1992). En utilisant un modèle de pores cylindriques, le volume de pore imbibé par le mercure et mesuré au cours de l'essai peut être transposé mathématiquement en surface de pores.

Dans cette hypothèse de cylindricité, pour chaque classe *i* d'accès aux pores correspondant à un rayon r_i, et occupant un volume ΔV_i, la surface de pores représentée par cette classe ΔS_i est donnée par l'**équation IV-11** (Daian & Laurent, 1993) :

$$\Delta S_i = \frac{2 \times \Delta V_i}{r_i} \qquad (IV\text{-}11)$$

En sommant les ΔS_i pour toutes les classes, on obtient une estimation de la surface spécifique de pores à partir de la porosimétrie au mercure notée S_s (en $m^2.g^{-1}$). Cependant, cette estimation, très dépendante de l'hypothèse de cylindricité, ne peut être considérée

comme une valeur absolue (Dessandier, 1995). Elle tend généralement à sous-estimer la valeur de la surface spécifique par rapport aux mesures faites en B.E.T.

1.4 Capacité d'adsorption au bleu de méthylène

La polarité de la molécule de bleu de méthylène (Chlorure de méthylthioninium, $C_{16}H_{18}ClN_3S$) permet son introduction dans toutes les surfaces accessibles et ce, jusque dans les espaces interfoliaires des phyllosilicates malgré son encombrement stérique. La capacité d'adsorption au bleu de méthylène permet ainsi de rendre compte de la quantité de surfaces minérales réactives.

La procédure d'essai utilisée dans ce travail correspond à la norme européenne (EN 933-9, *Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats – Partie 9 : Qualification des fines – Essai au bleu de Méthylène*). Une quantité connue d'échantillon (environ 25 g) réduit en poudre (< 100 µm) a été mise en solution, traitée aux ultrasons afin de désagréger les minéraux argileux (phyllosilicates) puis dosée par une solution de bleu de méthylène de concentration 10 $g.l^{-1}$. Cet essai a été réalisé sur les neuf échantillons.

La méthode de détermination du point équivalent du dosage (Santamarina *et al.*, 2002 ; Yukselen & Kaya, 2008) par voie humide (ou « test à la tache ») a été suivie. Ce test permet une mesure précise de la quantité de bleu de méthylène introduit selon Yukselen & Kaya (2008). Il s'effectue en deux étapes :

- l'ajout par pas successifs de 0,5 ml de bleu de méthylène dans la solution soumise à une agitation magnétique continue ;
- le contrôle périodique de la solution par dépôt d'une goutte sur un papier filtre au bout d'une minute d'agitation.

Au fur et à mesure de l'introduction du bleu de méthylène, un halo bleu clair se dessine autour de la première tache plus foncée. Lorsque ce halo persiste après un mélange de 5 minutes, on considère que du bleu de méthylène se trouve sous forme libre en solution et que toutes les surfaces accessibles des minéraux composant l'échantillon sont saturées de bleu de méthylène. Les résultats sont exprimés en milligramme de bleu de méthylène introduit par gramme d'échantillon (*VBS*, en $mg.g^{-1}$). L'incertitude de la mesure, principalement liée à l'opérateur, lors du test à la tache est évaluée à 10% (Santamarina *et al.*, 2002).

2. Propriétés de transfert des fluides

En plus des propriétés de stockage des fluides, la définition des propriétés de transfert permet de comprendre les modalités de circulation de l'eau sous la forme liquide au sein des structures de porosité. Ces informations sont cruciales pour évaluer la répartition de l'eau lors des phases d'humidification puis de séchage dans les assises de pierre mises en œuvre sur les monuments. Deux propriétés ont été étudiées lors de ce travail : la cinétique d'imbibition par capillarité et la cinétique de séchage par évaporation.

2.1 Cinétique d'imbibition capillaire

Dans des conditions d'humectage atmosphérique (alimentation à partir d'une nappe phréatique, précipitation), la cinétique d'imbibition capillaire permet de déterminer la quantité d'eau absorbée par un matériau poreux ainsi que l'étendue de la zone imbibée. Cette mesure est normalisée à l'échelle européenne (EN 1925, *Méthode d'essai pour pierres naturelles – Détermination du coefficient d'adsorption d'eau par capillarité*).

2.1.1 Principe de la méthode

Comme pour les mesures de porosité totale et libre, les éprouvettes cylindriques sont préalablement séchées dans une étuve à 65°C jusqu'à poids sec constant. Elles sont ensuite placées verticalement sur un support en plexiglass recouvert d'un « intissé », dans une enceinte au fond de laquelle un niveau d'eau d'environ 5 mm est maintenu constant pendant toute la durée de l'expérience. Afin d'éviter la superposition du phénomène d'évaporation à celui d'imbibition capillaire, l'enceinte est fermée hermétiquement. Une humidité relative constante et proche de la saturation y est ainsi maintenue. D'après Mertz (1991), les variations de température modifient la tension superficielle eau/air ($\gamma_{l/g}$), la viscosité de l'eau (η) et par conséquent la cinétique d'imbibition capillaire. Ces variations ont donc été évitées en réalisant toutes les mesures à une température ambiante variant faiblement autour de 20°C.

L'éprouvette, mise en contact par sa base avec le film d'eau, subit une imbibition progressive se traduisant par la migration de la frange capillaire, d'une part, et l'augmentation de sa masse, d'autre part. Des mesures successives de la hauteur de la frange capillaire observable sur la surface externe (ΔL, en cm) et de la prise de masse rapportée à la surface de base de l'éprouvette (ΔW/S, en g.cm^{-2}) sont donc effectuées à intervalles de temps croissants. Les deux courbes (ΔL et ΔW/S) sont tracées en fonction de la racine carrée du temps, conformément à la loi de Washburn (cf. PARTIE I § II.*1.3.3*). Les coefficients directeurs de

ces deux courbes définissent les coefficients caractéristiques (*B*, en cm.h$^{-1/2}$ et *A*, en g.cm^{-2}.h$^{-1/2}$) de la cinétique d'imbibition capillaire et sont définis selon les **équations IV-12** et **IV-13** :

$$B = \frac{x}{\sqrt{t}} \qquad (IV\text{-}12)$$

$$A = \frac{\Delta W/S}{\sqrt{t}} \qquad (IV\text{-}13)$$

avec x : la hauteur de la frange capillaire (cm) et t : le temps (h). Le coefficient *B* traduit la vitesse de migration de la frange capillaire et le coefficient *A* correspond donc à la prise d'eau massique.

2.1.2 Evolution de la prise de masse en eau et migration de la frange capillaire

Les courbes représentatives de la prise de masse cumulée en eau et de la migration de la frange capillaire en fonction de la racine carrée du temps (**figure IV-3**) peuvent suivre différentes évolutions en fonction des réseaux poreux traversés.

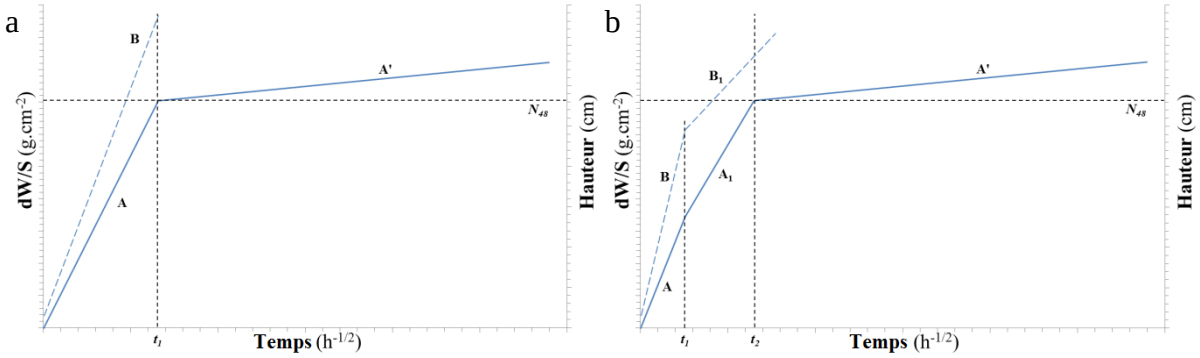


FIGURE IV-3. Courbes théoriques d'imbibition capillaire de deux réseaux poreux différents. L'un (a) est unimodal et l'autre (b) est bimodal (d'après Mertz, 1991).

Dans le cas le plus simple, la prise de masse en eau suit une évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps (**figure IV-3a**), conformément à la loi de Washburn. Elle est de la forme (**équation IV-14**) :

$$\frac{\Delta W}{S} = A.\sqrt{t} \qquad (IV\text{-}14)$$

Le coefficient *A* correspond donc au coefficient directeur de la première partie (linéaire) de la courbe. Cette prise de masse équivaut au remplissage de la porosité libre et donc accessible par capillarité (Mertz, 1991). De la même manière, la courbe de migration de la frange capillaire suit une évolution linéaire et est de la forme (**équation IV-15**) :

$$x = B.\sqrt{t} \qquad (IV\text{-}15)$$

Dans un deuxième temps, la courbe de prise de masse subit une rupture de pente plus ou moins brutale, elle se prolonge ensuite par une courbe subrectiligne de pente *A'*, plus faible. Cette courbe correspond au remplissage de la macroporosité restée occupée par le fluide non mouillant (l'air) lors de la première phase de remplissage du réseau poreux par l'eau. L'envahissement progressif des macropores se fait au fur et à mesure de la diffusion de l'air à travers l'eau remplissant la microporosité. La diffusion de l'air dans l'eau est contrôlée par la loi de Fick (cf. PARTIE I § I.*3.3.1*) et se caractérise par une cinétique très lente (Bousquié, 1979 ; Mertz, 1991). Entre les deux parties linéaires, il peut exister une zone intermédiaire où se produisent simultanément l'imbibition et la diffusion. Cette zone intermédiaire se traduit par une partie courbe entre les droites *A* et *A'*. Un réseau unimodal (**figure IV-3a**), dans lequel la répartition des pores est homogène, se traduit expérimentalement par (Chabas, 1997) :

- la linéarité des courbes *A* et *B* ;
- la coïncidence entre le temps d'arrivée de la frange capillaire au sommet de l'éprouvette et le temps d'imbibition de toute la porosité libre ;
- la zone de transition réduite entre les droites *A* et *A'* correspondant au passage entre les régimes dominés par la capillarité et la diffusion.

Un réseau bimodal (**figure IV-3b**) peut être considéré comme constitué par la juxtaposition de deux réseaux poreux ayant des pores différents assurant des connectivités séparées à travers toute l'éprouvette. Les réseaux poreux bimodaux seront caractérisés par un décalage dans le temps entre l'arrivée de la frange au sommet de l'éprouvette et l'imbibition de toute la porosité libre. De plus, la courbe de prise de masse se décompose en deux segments de droite dont les pentes sont de plus en plus faibles lorsqu'on s'éloigne de la base (**figure IV-3b**). Pour des réseaux peu organisés ou polymodaux, la prise de masse n'est pas linéaire en fonction de la racine carrée du temps et les valeurs s'organisent en une courbe assimilable à une grande zone de transition. Pour ces réseaux à très faible conductivité capillaire et à imbibition très lente, le remplissage des porosités libre et piégée est simultané.

2.1.3 Notion de rayon théorique équivalent $r_{éq}$

A partir de la valeur de *B* déterminée expérimentalement (transformée en $m.s^{-1/2}$), un rayon théorique équivalent (noté $r_{éq}$, en m) peut être calculé en se servant de l'**équation IV-16** :

$$B = \sqrt{\frac{r.\gamma_{l/g}.\cos\theta}{2.\eta}} \qquad \text{soit} \qquad r_{éq} = \frac{2.\eta.B^2}{\gamma_{l/g}.\cos\theta} \qquad \textit{(IV-16)}$$

avec *B* : le coefficient directeur de la migration de la frange capillaire (exprimé en $m.s^{-1/2}$) ; η : la viscosité dynamique de l'eau (η = 1,019.10^{-3} Pl ou Pa.s, soit 10^{-3} Pa.s) ; $\gamma_{l/g}$: la tension superficielle de l'interface eau/air (7,27.10^{-2} $N.m^{-1}$) ; θ : l'angle de contact air/eau

(0°). Ce rayon représente le rayon d'un tube droit et lisse dans lequel l'eau se déplacerait par imbibition avec la même cinétique que dans le matériau analysé. Cependant, il ne correspond à aucune réalité physique et permet uniquement de comparer les échantillons entre eux.

2.1.4 Calcul du degré de saturation et de la capacité d'imbibition d'eau

A un instant *i* donné, le degré de saturation S_i (en %) du réseau poreux peut être calculé selon l'**équation IV-17** :

$$S_i(\%) = \frac{V_{eau}}{V_{poreux}} = \frac{W_i - W_{se}}{W_2 - W_s} \times 100 \qquad \textit{(IV-17)}$$

avec W_i : la masse à un instant *i* (g) ; W_{se} : la masse de l'échantillon sec au début de l'expérience de capillarité (g) ; W_2 : la masse de l'échantillon imbibé et pesé à l'air libre (g) et W_s : la masse sèche avant la mesure de porosité totale (g). Il est particulièrement intéressant de suivre ce degré de saturation au cours des essais de capillarité, mais aussi de calculer la saturation *S* (en %) à l'instant où se termine la phase de remplissage des micropores. La fin de cette étape correspond à la saturation de la porosité libre accessible par capillarité.

2.2 Cinétique d'évaporation

Le séchage des matériaux est gouverné par le phénomène physique d'évaporation. Celui-ci est lié au processus de diffusion qui assure le transfert de l'eau sous forme vapeur. La diffusion peut être définie comme le mécanisme de transfert des particules (molécules, atomes, ions…) dans un milieu immobile qui les freine (cf. PARTIE I § II.*1.4.1* Cranck, 1975). Comme pour la cinétique d'imbibition capillaire, la cinétique d'évaporation est mesurée expérimentalement et cette mesure est normalisée à l'échelle européenne (EN 16322, *Conservation des Biens Culturels – Méthodes d'essai – Détermination des propriétés de séchage*).

2.2.1 Conditions expérimentales d'évaporation

Les conditions expérimentales d'évaporation et le mode opératoire employé reprennent ceux développés par Pavone (1982) et Hammecker (1993), conformes à la norme EN 16322. L'interprétation des variations de masse qui se produisent lors du séchage d'un échantillon nécessite le contrôle de quatre paramètres influençant le processus d'évaporation :

l'humidité relative, la surface de l'échantillon par laquelle transite l'eau au cours de l'évaporation, la température et la circulation de l'air ambiant.

Pour maintenir l'humidité relative constante dans une enceinte hermétique, il s'agit d'équilibrer la pression de vapeur d'eau de l'air avec une solution dont l'activité a été choisie. L'activité de l'eau (notée a_w) peut s'écrire comme le rapport entre la pression partielle de vapeur saturante de la solution (P), et de l'eau libre (P_0). Dans des conditions de pression et de température constante, l'activité de l'eau se définit selon l'**équation IV-18** :

$$a_w = \frac{P}{P_0} \qquad (IV\text{-}18)$$

Pour les expériences réalisées, cette activité a été contrôlée par un système eau/sel. Par cette méthode, et pour un sel en excès en solution, l'activité de l'eau a_w, et donc l'humidité relative, est toujours égale à celle de la solution. L'eau libérée lors du séchage des échantillons ne modifie donc pratiquement pas l'humidité relative dans l'enceinte puisqu'elle est progressivement absorbée par l'excès de sel. Au cours de cette étude, les cinétiques d'évaporation ont été réalisées à une humidité relative de 50 $\pm$ 2 % contrôlée par une solution saturée en excès de nitrocalcite ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$).

L'interprétation des résultats de la cinétique d'évaporation dépend étroitement de la surface par laquelle s'effectue l'évaporation. Pour la contrôler, les éprouvettes cylindriques ont été entourées d'une gaine de cellophane de manière à ce que l'évaporation se produise uniquement par la section circulaire supérieure. La vitesse de diffusion des molécules de vapeur d'eau dans l'air décrite par la loi de Fick (cf. PARTIE I § I.*3.3.1*) dépend d'un gradient de concentration $\Delta C/\Delta x$ et d'un coefficient de diffusion D^* qui est fonction de la température. Autour de 25°C, la température a une incidence négligeable sur l'humidité relative contrôlée par la solution saturée en sel. Aussi, la température de l'essai a été maintenue à 23°C dans l'enceinte hermétique utilisée où l'air peut être considéré comme immobile.

2.2.2 Principe de l'essai

Avant d'être placées dans les conditions d'évaporation, les éprouvettes d'échantillons subissent une saturation totale sous vide (cf. § II.*1.1*). Elles sont ensuite enveloppées dans une gaine de cellophane, ne laissant en contact avec le milieu ambiant que la face circulaire supérieure. Une fois placées dans l'enceinte hermétique à atmosphère contrôlée (23°C et 50 $\pm$ 2 % d'humidité relative), des pesées régulières sont réalisées jusqu'à masse constante. Les valeurs obtenues permettent de calculer la perte de masse par unité de surface d'évaporation qui est exprimée par $\Delta W/S$ (en $g.cm^{-2}$) au cours du temps.

2.2.3 Courbes d'évaporation et paramètres usuels mesurés

L'évolution de la cinétique d'évaporation d'une pierre est représentée par une courbe de perte de masse d'eau par unité de surface évaporante ($\Delta W/S$, en g.cm^{-2}) et de saturation volumique S (en %) en fonction du temps t (en heure). La surface évaporante, légèrement plus grande que la surface macroscopique (section de l'éprouvette), tient compte de toutes les irrégularités de la surface macroscopique (Hammecker, 1993). La saturation volumique est définie comme (**équation IV-19**) :

$$S\,(\%) = \frac{V_{eau}}{V_{pore}} \qquad (IV\text{-}19)$$

avec V_{eau} : le volume d'eau contenu dans l'éprouvette ($V_{eau} = \rho_{eau}.M_{eau}$) et V_{pore} : le volume total de pores. Une courbe expérimentale d'évaporation se décompose généralement en trois phases (cf. PARTIE I § II.*3.3.2* **figure I-8**). A partir des courbes brutes, quatre paramètres cinétiques peuvent être définis :

- le flux F (en g.cm^{-2}.h), caractérisant la cinétique d'évaporation superficielle par transfert capillaire ;
- la saturation hydrique dite critique Sc (en %) caractérisant la fin de la phase I ;
- le temps TSc au bout duquel la saturation critique intervient (en h) ;
- et le coefficient de diffusion apparent D^* (en g.cm^{-2}.h$^{-1/2}$).

Cependant, l'importance respective de chacune des trois phases peut être plus facilement appréciée à partir des courbes dérivées. Le flux d'évaporation F (g.cm^{-2}.h) est reporté en fonction du temps (**équation IV-20**) :

$$F = \frac{d(\Delta W/S)}{dt} \qquad (IV\text{-}20)$$

Les variations de flux qui accompagnent les différentes phases d'évaporation énoncées apparaissent ainsi plus nettement. A la fin de l'essai, la porosité résiduelle $N_{rés}$ a aussi été déterminée en utilisant la dernière pesée effectuée sur l'éprouvette.

3. Comportement mécanique et variations dimensionnelles

Le remplacement de l'air par de l'eau au sein du milieu poreux des pierres de construction est reconnu pour induire des modifications d'ordre mécanique (cf. PARTIE I § III). Afin d'évaluer ces modifications, la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques ainsi que la résistance à la compression uniaxiale ont été étudiées sur les éprouvettes sèches et saturées en eau. Dans les deux cas, la saturation en eau a été réalisée par imbibition sous vide selon le protocole mis en place lors de la mesure de la porosité totale accessible à l'eau (cf. §

II.*1.1*). Enfin, un suivi dilatométrique des éprouvettes a été réalisé au cours du temps et en faisant varier d'une part l'humidité relative (dilatation hygrique) et d'autre part la teneur en eau liquide (dilatation hydrique).

3.1 Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques

La mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques dans un matériau apporte des informations sur sa continuité en relation avec ses caractéristiques minéralogiques et texturales. Ce moyen d'investigation non destructif renseigne aussi sur les propriétés mécaniques du matériau. Dans le cadre de ce travail, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un dispositif d'acquisition AU2000 (CEBTP) conformément à la norme européenne (EN 14579, *Méthodes d'essai pour pierres naturelles – Détermination de la vitesse de propagation du son*) et selon un protocole interne au CICRP. Elles ont été effectuées pour chaque échantillon, sur éprouvettes sèches ($V_p(sec)$) et saturées après imbibition sous vide ($V_p(sat)$).

La définition de la vitesse de propagation des ultrasons (ondes P) consiste à mesurer le temps qui s'écoule pendant le passage d'une impulsion entre deux points séparés d'une distance connue. Une impulsion électrique est émise par un émetteur piézoélectrique à une fréquence de 60 kHz et placé sur une face de l'éprouvette (**figure IV-4**). Un récepteur, placé sur la face opposée, enregistre le temps nécessaire à l'onde ultrasonique pour traverser le matériau. L'ensemble est maintenu à l'aide d'un cube de marbre disposé au-dessus du récepteur et exerçant une pression (P) de 192,94 Pa (ou $N.m^{-2}$) sur l'éprouvette. Le contact entre l'éprouvette et l'émetteur d'une part, et le récepteur d'autre part, se fait au travers d'une languette de caoutchouc.

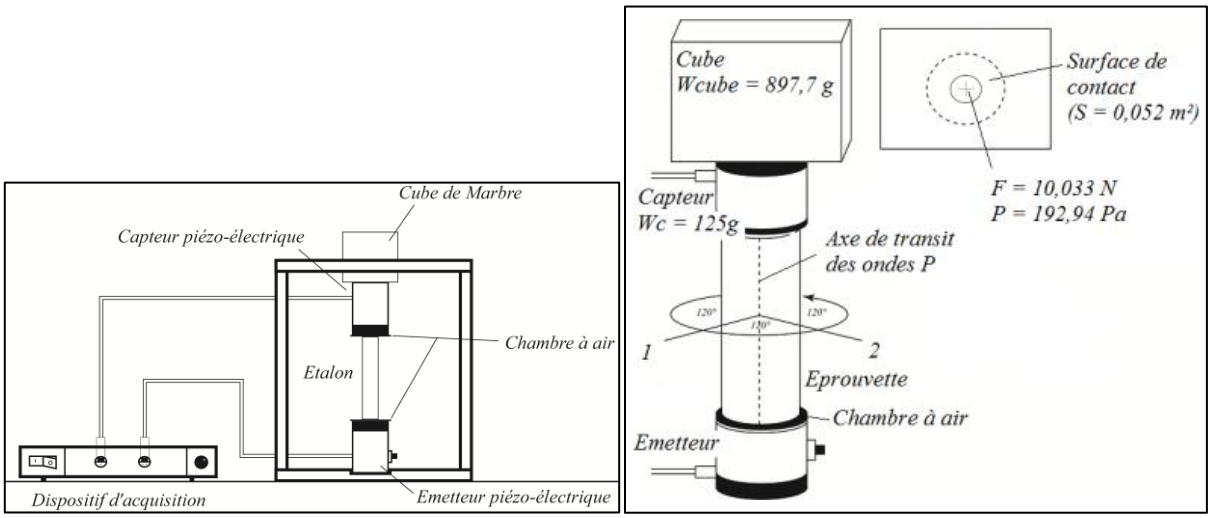


FIGURE IV-4. Schéma explicatif de la mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques.

Le rapport de la distance émetteur-récepteur (l en m), au temps mesuré (t en secondes), en tenant compte du tarage (Δt mesuré sur une éprouvette standard en intégrant la correction

du milieu de contact), représente la vitesse de propagation des ondes P, V_p dans le matériau pour une direction considérée. Celle-ci est donnée par l'**équation IV-21** :

$$V_p = \frac{l}{t - \Delta t} \qquad (IV\text{-}21)$$

Cette mesure a été répétée trois fois pour chaque éprouvette avec une rotation de la carotte d'un angle de 120° autour de la génératrice entre chaque mesure, compte tenu de l'anisotropie du matériau étudié. De plus, cette propriété a été mesurée dans le sens du litage ainsi que perpendiculairement.

3.2 Résistance à la compression uniaxiale et coefficient de ramollissement hydraulique

La mesure la plus communément utilisée pour décrire les propriétés mécaniques d'un matériau est la résistance à la compression uniaxiale. Elle dépend des caractéristiques intrinsèques du matériau telles que la composition minéralogique, la forme et la taille des grains constitutifs, la qualité des contacts intergranulaires, la cimentation, la porosité, l'anisotropie texturale et peut être influencée par la présence d'eau.

Une classification mécanique des roches a été proposée (Dobereiner & De Freitas, 1986) en fonction de leur résistance à la compression uniaxiale à l'état sec (**tableau IV-1**). Cette classification permet d'appréhender les capacités mécaniques des pierres en fonction des sollicitations. L'utilisation de cette classification permet donc de spécifier l'emploi des pierres de construction dans les maçonneries (soubassement, élévation, *etc.*).

CATEGORIE	R_c (MPa)
Extrêmement tendre	< 1
Très tendre	1 – 5
Tendre	5 – 25
Moyennement résistante	25 – 50
Résistante	50 – 100
Très résistante	100 – 250
Extrêmement résistante	> 250

TABLEAU IV-1. Classification I.S.R.M. des roches basée sur la résistance à la compression uniaxiale R_c (d'après Dobereiner & De Freitas, 1986).

Dans le cadre de l'emploi des pierres calcaires en construction, une autre classification (Bigas *et al.*, 2009) est également utilisée (**tableau IV-2**).

CATEGORIE	I	R_c (MPa)	ρ_a (kg.m^{-3})	Nt (%)
Très tendre	0,5 – 1,5	5 – 10	1400 – 1500	40 – 48
Tendre	2 – 3,5	8 – 15	1500 – 1750	35 – 45
Demi-ferme	4 – 5,5	9 – 40	1700 – 2150	17 – 39
Ferme	6 – 7,5	20 – 60	1950 – 2300	13,5 – 27
Dure	8 – 10,5	50 – 165	2000 – 2700	6 – 19
Froide	11 – 14	95 – 220	2350 – 2750	0,3 – 10,5

TABLEAU IV-2. Classes d'identification des pierres calcaires (d'après Bigas *et al.*, 2009)

Cette classification se base sur plusieurs paramètres pétrophysiques (porosité totale, masse volumique apparente) et mécaniques (résistance en compression), ainsi que sur un indice dit de « dureté » (I) calculé à partir de l'**équation IV-22** :

$$I = \frac{V}{5435} + 2{,}91 \times \rho_a + \frac{5{,}14}{D} - 4{,}59 \qquad \textit{(IV-22)}$$

avec V : la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques (en m.s^{-1}) ; ρ_a : la masse volumique apparente (en kg.m^{-3}) et D : la dureté superficielle (en mm).

3.2.1 Principe et appareillage utilisé

La détermination de la résistance à la compression a été réalisée par le laboratoire BPE Ingénierie selon la norme européenne (EN 1926, *Méthode d'essai pour pierres naturelles – Détermination de la résistance en compression uniaxiale*). Les valeurs de résistance à la compression ont été définies lors de la rupture de l'échantillon consécutivement à l'application d'une pression dans l'axe de leur allongement. L'appareil utilisé à cet effet est une presse de 3000 kN de classe A.

3.2.2 Conditions de mesures

Les mesures de résistance à la compression sont généralement réalisées sur des éprouvettes à l'état sec, mais peuvent également être effectuées à l'état saturé en eau. La présence d'eau dans les discontinuités (fissures, pores) d'un matériau conduit généralement à une réduction de la résistance mécanique. Ceci peut être expliqué par la diminution de l'énergie sur les surfaces de contact entre les grains constitutifs (lubrification) ou par une modification des liens intergranulaires suite à une mise en pression de l'eau dans les pores

non drainés. Cette réduction est également liée à la composition minéralogique de la roche, en particulier si celle-ci contient des phyllosilicates. En effet, ces minéraux sont extrêmement sensibles à la présence d'eau (cf. PARTIE I § IV) qui peut entraîner une diminution de leur qualité mécanique.

Afin de se rapprocher des conditions de sollicitation mécanique des pierres au sein des monuments, les mesures ont été effectuées perpendiculairement au litage. Pour chaque échantillon, trois éprouvettes sèches (R_c *(sec)*) et trois éprouvettes saturées après imbibition d'eau sous vide (R_c *(sat)*) ont été soumises à cet essai. La résistance à la compression uniaxiale (en N.mm^{-2} ou MPa) est donnée par la formule (**équation IV-23**) :

$$R_c = \frac{F}{S} \qquad \textit{(IV-23)}$$

avec F : la force d'application à la rupture (en N) et S : la surface d'application de la force (en mm^2).

3.2.3 Le coefficient de ramollissement hydraulique

Le rapport entre les résistances à la compression uniaxiale dans les états saturé et sec définit le coefficient de ramollissement hydraulique R de la pierre (cf. PARTIE I § III.3). Il constitue un indicateur intéressant de la sensibilité à l'eau du matériau considéré. Le coefficient de ramollissement hydraulique, préconisé par Félix (1995), a été calculé selon la formule suivante (**équation IV-24**) :

$$R = \frac{R_{c\,(sat)}}{R_{c\,(sec)}} \times 100 \qquad \textit{(IV-24)}$$

3.3 Variations dimensionnelles

En plus des modifications d'ordre mécanique, il a été reconnu dans un certain nombre d'études (Félix, 1995 ; Franzini *et al.*, 2007 ; Wangler & Scherer, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas, 2011) que la migration d'eau, quel que soit son état, dans les milieux poreux des pierres entraînait des variations dimensionnelles. Ces variations correspondent à des phénomènes d'allongements linéaires, autrement appelés dilatations (cf. PARTIE I § III.1), et sont qualifiés d'hygriques lorsqu'ils mettent en jeu l'eau à l'état vapeur dans l'environnement, et d'hydriques lorsque l'eau est introduite à l'état liquide.

Compte tenu des faibles masses d'eau mises en jeu, les phénomènes de dilatations hygriques sont souvent négligés dans les mécanismes de dégradation des matériaux (Franzini *et al.*, 2007 ; Sebastian *et al.*, 2008). Cependant, les variations hygrométriques (humidité

relative de l'air) affectent quotidiennement les pierres mises en œuvre et devraient donc être prises en considération (Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas, 2011). Moins fréquents et résultant uniquement d'épisodes de pluies dans les localisations hors des remontées capillaires, les phénomènes hydriques entraînent néanmoins des saturations plus élevées et des déformations solides plus importantes.

Pour ces raisons, ces deux phénomènes ont été caractérisés en laboratoire à l'aide du suivi dimensionnel des échantillons au cours de variation d'humidité relative et de saturation en eau liquide. Toutes les mesures ont été réalisées perpendiculairement au litage sédimentaire (en délit) étant donné que cette orientation provoque les variations dimensionnelles les plus importantes (Weiss *et al.*, 2004). Par ailleurs, cette orientation permet de se rapprocher des conditions de sollicitation mécanique des pierres au sein des monuments (cf. PARTIE I § III.2).

3.3.1 Dispositif expérimental

Un dispositif expérimental permettant de mener des essais dilatométriques lors d'une variation d'humidité relative de l'air ambiant (dilatation hygrique), de cycle d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, et de variation de teneur en eau liquide par imbibition capillaire (dilatation hydrique) a été mis en place au CICRP. Les essais ont été conduits dans une enceinte climatique hermétique thermostatée à 23 $\pm$ 0,1 °C pour s'assurer des conditions isothermes des mesures.

3.3.2 Dilatation hygrique maximale

La dilatation hygrique maximale (ε_{hyg}, en mm.m^{-1}) des échantillons a été étudiée perpendiculairement au litage sur une éprouvette par échantillon dans des conditions isothermes (23°C). Deux valeurs d'humidité relative (70 et 95 %) mesurées à l'aide d'un capteur hygrobouton (de type « Plug and Track Progesplus » et d'une résolution de 0,1 °C et de 1 % d'humidité relative) ont été utilisées pour caractériser le comportement hygrique des échantillons. Après l'introduction des bacs d'eau permettant le contrôle de l'humidité relative, l'évolution dimensionnelle a été suivie pendant 72 heures par des capteurs de déplacement (ou palpeurs incrémentaux) de marque Solartron LE/12S d'une précision de 0,4 à 1 µm et une résolution de 0,00125 µm sur un pas de course de 12 mm. Ces capteurs imposent une force constante vers le bas de 0,6 N. La dilatation hygrique maximale (ε_{hyg}) correspond au rapport entre l'allongement (Δl, en mm) mesuré par le capteur et la longueur initiale de l'éprouvette (l_0, en m) selon l'**équation IV-25** :

$$\varepsilon_{hyg} = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad (IV\text{-}25)$$

3.3.3 Suivi dilatométrique lors des cycles d'adsorption/désorption

Le comportement dilatométrique des échantillons a aussi été suivi au cours de deux cycles d'adsorption-désorption de molécules d'eau à l'état gazeux. Ces cycles ont été réalisés en imposant deux humidités relatives à l'aide de bacs d'eau (HR ~ 95 %) et de silicagel (HR ~ 30 $\pm$ 10 %). La variation de l'humidité relative au sein de l'enceinte hermétique a été enregistrée à l'aide d'un capteur hygrobouton (**figure IV-5**).

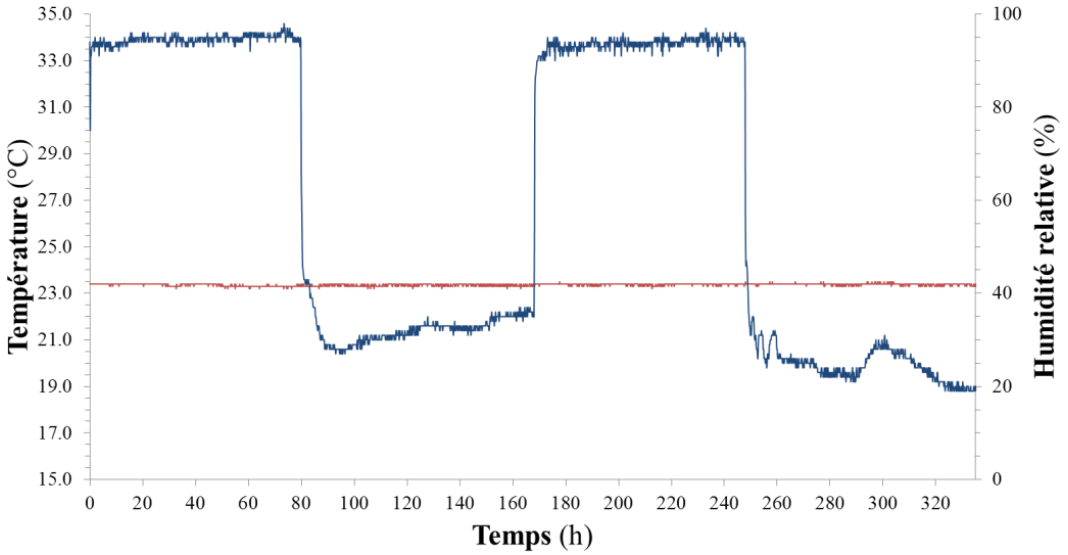


FIGURE IV-5. Suivi des conditions ambiantes de température (en rouge) et d'humidité relative (en bleu) au sein de l'enceinte climatique à l'aide d'un capteur hygrobouton.

Comme cela a été préconisé par Colas (2011), la différence entre la première valeur de dilatation (ε_1) et l'amplitude de la déformation suivante (ε_2) (**figure IV-6**) est interprétée par le calcul du paramètre Z défini par l'**équation IV-26** :

$$Z = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \times 100 \qquad \textit{(IV-26)}$$

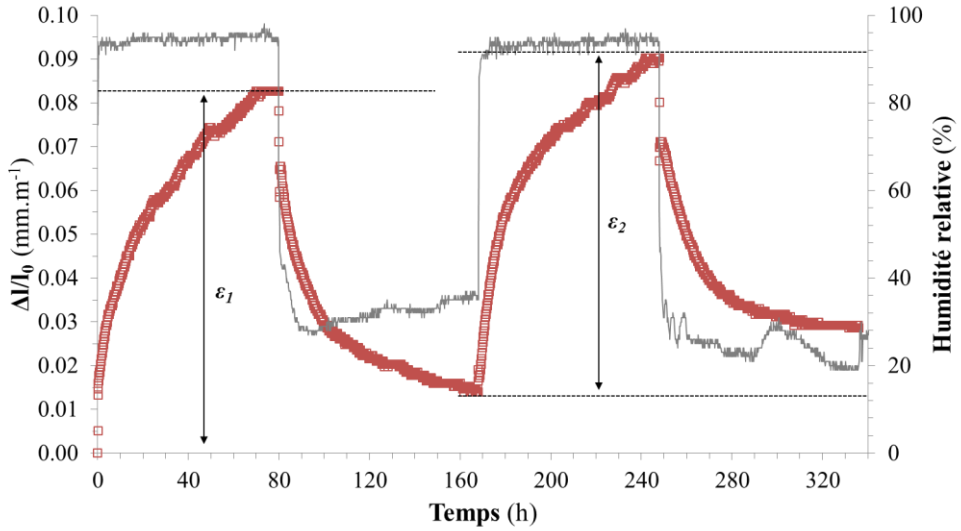


FIGURE IV-6. Exemple de la courbe dilatométrique de l'échantillon CARO-J (carrés rouges) en fonction de la variation de l'humidité relative (trait gris) et définition graphique des paramètres ε_1 et ε_2 utilisés pour le calcul de Z.

3.3.4 La dilatation hydrique maximale

Enfin, à la procédure d'immersion totale recommandée par la norme RILEM (Test II-7, 1980) pour définir le coefficient de dilatation hydrique, une procédure d'immersion partielle comparable à l'imbibition capillaire a été préférée afin de mieux reproduire les phénomènes capillaires naturels (Colas, 2011). De ce fait, la dilatation hydrique (ε_{hyd}) unidirectionnelle a été évaluée par les capteurs de déplacement après l'introduction de 2 cm d'eau à la base des éprouvettes et ce, pendant 72 heures. Le calcul du coefficient de dilatation hydrique est équivalent à celui du coefficient de dilatation hygrique (cf. § *3.3.2*).

L'expansion des matériaux poreux étant fonction de leur degré de saturation en eau (Snethlage & Wendler, 1996 ; Ruedrich *et al.*, 2011), la vitesse d'expansion moyenne V_ε (en $mm.m^{-1}.h^{-1}$) a été définie lors des deux premières heures d'imbibition. Ce pas de temps a été retenu car il est adapté à l'allure des courbes de dilatation hydrique.

Les mesures ont été réalisées à 23,0 $\pm$ 0,1 °C dans l'enceinte utilisée précédemment sur 3 éprouvettes par échantillon. Les résultats de coefficient de dilatation hydrique ainsi que de vitesse d'expansion sont exprimés avec une incertitude déduite de l'écart-type des valeurs mesurées sur les différentes éprouvettes d'un échantillon.

4. Anisotropie des propriétés pétrophysiques

Pour chaque type de « Pierre du Midi », les propriétés de transfert des fluides ainsi que la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques ont été mesurées selon deux directions : l'une perpendiculaire (1) au litage stratigraphique et l'autre parallèle (2) à celui-ci. A partir de ces mesures, un indice d'anisotropie maximale (*IA*) du matériau peut être défini à l'aide du rapport (**équation IV-27**) :

$$IA_P = \left[1 - \frac{P(min)}{P(max)}\right] \times 100 \qquad \textit{(IV-27)}$$

avec, IA_P : l'indice d'anistropie maximale de la propriété (*P*) considérée ; *P(min)* : la valeur minimale de la propriété (*P*) selon une direction de mesure et *P(max)* : la valeur maximale de la propriété (*P*) selon la direction de mesure perpendiculaire.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats de la caractérisation des propriétés intrinsèques de la « Pierre du Midi » sont présentés dans ce chapitre. Dans tous les cas, ces résultats sont exprimés avec une précision relative à l'appareillage utilisé (balance, presse mécanique, capteur de déplacement) avec une incertitude déduite de l'écart-type des différentes mesures effectuées.

1. Propriétés de stockage des fluides

Les vides délimitant les constituants (éléments figurés et phase de liaison) forment le milieu poreux des échantillons. Ces milieux ont pu être observés au cours de l'étude pétrographique des échantillons (cf. PARTIE II § IV.2). Au cours de cette étude, des variations qualitatives (porosité intra ou intergranulaires, de fissure) avaient été mises en évidence entre les différents types de « Pierre du Midi ». Afin, d'évaluer précisément ces variations, les propriétés de stockage des fluides vont maintenant être étudiées quantitativement.

1.1 Porosité totale et porosité libre

Les résultats des mesures de porosité totale, masses volumiques, porosité libre (aussi appelée porosité à 48 heures) ainsi que du coefficient d'Hirschwald sont regroupés dans le **tableau IV-3**. Dans un premier temps, ce tableau permet d'appréhender l'hétérogénéité des milieux poreux des échantillons de « Pierre du Midi » étudiés.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
ρ_a	$kg.m^{-3}$	2018 ± 33	2223 ± 82	2285 ± 60	2181 ± 25	2078 ± 43	1850 ± 20	2335 ± 10	2058 ± 33	-
ρ_r	$kg.m^{-3}$	2710 ± 1	2663 ± 43	2688 ± 10	2719 ± 1	2708 ± 2	2708 ± 3	2713 ± 1	2709 ± 1	-
N_t	%	25,5 ± 1,2	16,6 ± 2,2	15,0 ± 1,9	19,8 ± 0,9	23,2 ± 1,6	31,7 ± 0,7	13,9 ± 0,4	24,0 ± 1,2	-
N_{48}	%	18,2 ± 0,6	8,1 ± 1,0	14,1 ± 1,9	12,7 ± 1,3	14,3 ± 0,5	24,9 ± 1,0	8,6 ± 0,2	17,5 ± 0,9	-
S_{48}		0,72 ± 0,01	0,49 ± 0,09	0,94 ± 0,01	0,64 ± 0,04	0,62 ± 0,03	0,79 ± 0,02	0,62 ± 0,01	0,73 ± 0,01	-

TABLEAU IV-3. Récapitulatif des principales propriétés de stockage de l'eau des échantillons avec ρ_a : la masse volumique apparente, ρ_r : la masse volumique réelle, N_t : la porosité totale accessible à l'eau, N_{48} : la porosité libre et S_{48} : le coefficient de saturation d'Hirschwald. Essais réalisés sur 6 carottes (h=80mm, d=40mm) pour chaque échantillon.

Tout d'abord, les résultats obtenus sur les huit échantillons traduisent la variabilité de la « Pierre du Midi » en termes de capacités de stockage. En effet, la porosité totale accessible à l'eau (N_t) varie entre 13,9 % (STGA) et 31,7 % (ESTA). Les valeurs de masse volumique apparente sont logiquement inversement proportionnelles aux valeurs de porosité et

présentent donc le même degré de variabilité. Par ailleurs, les valeurs de masses volumiques réelles sont toutes comparables et fluctuent autour de 2700 kg.m^{-3}. Ceci témoigne d'une composition minéralogique dominée par la présence de calcite dont la masse volumique réelle est d'environ 2710 kg.m^{-3}. Ce constat est en accord avec les résultats de l'analyse minéralogique (cf. PARTIE II § IV.3).

La porosité libre (N_{48}) est sans surprise systématiquement inférieure à la porosité totale. Il s'avère que ces deux grandeurs sont bien corrélées (**figure IV-7**) sauf pour les pierres de Caromb grise (CARO-G) et de Bibemus (BIBE).

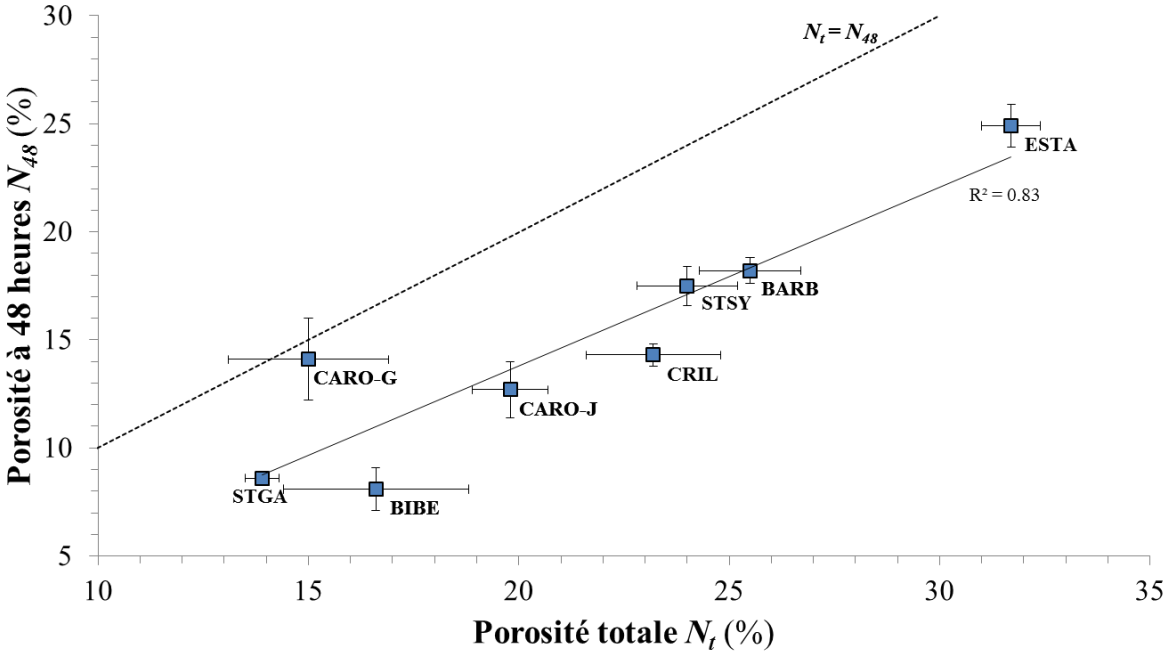


FIGURE IV-7. Relation entre la porosité totale N_t et la porosité à 48 heures N_{48} des échantillons de « Pierre du Midi ».

L'écart entre la porosité totale et la porosité libre, mis en évidence par le coefficient d'Hirschwald (S_{48}), est donc variable. Ce coefficient, qui représente le pourcentage de volume poreux libre, est compris entre 0,49 (BIBE) et 0,94 (CARO-G). Ces deux échantillons sont ceux qui présentent l'écart le plus important avec la courbe de tendance. Ils sont situés (**figure IV-7**) au-dessus et en dessous de cette dernière. Pour le reste des échantillons étudiés, le coefficient d'Hirschwald est centré autour d'une valeur de 0,65.

Il apparait donc qu'une fraction importante de la porosité de l'échantillon CARO-G (94%) est accessible à l'eau dans des conditions de pression atmosphérique. Ceci pourrait être expliqué par une très bonne connexion des pores et par l'absence d'air piégé dans la porosité de cet échantillon. L'observation d'une porosité de fissure en microscopie photonique (**figure II-18**) corrobore cette hypothèse. Ainsi, la capacité de vase d'expansion du réseau poreux de ce matériau est limitée et il sera sensible au changement de phase de l'eau contenue dans son milieu poreux (phénomène de gelifraction) ainsi qu'à la présence de sels solubles (cf. § II.*1.2*). A l'inverse, la connectivité des pores de l'échantillon BIBE semble très limitée. Dans une moindre mesure, ceci est aussi le cas pour l'échantillon STGA. Or, ces deux échantillons sont ceux où un ciment sparitique a été observé lors de la description pétrographique (cf.

PARTIE II § IV.2). Pavone (1982) puis Mertz (1991) ont montré que la porosité piégée est d'autant plus importante que le contraste géométrique entre les pores et leurs accès est grand. Ces contrastes géométriques peuvent être appréciés par la distribution porale.

1.2 Distribution porale

Le **tableau IV-4** présente les résultats des essais de porosimétrie mercure.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
N_{Hg}	%	25,1	17,2	18,6	23,1	21,5	27.4	9,2	24,3	30,6
$N_{p(Hg)}$	%	19,4	14,5	9,6	17,3	19,5	14,9	7,5	17.0	22,9
R_a	μm	0,2	0,2	0,1	0,2	7,6	1,3	0,1	0,4	0,2
R_M	μm	1,46	11,22	0,05	2,29	41,73	5.33	1,48	2,39	3,90
Cd		1,22	1,15	1,24	1,18	1,27	1.20	1,16	1,22	1,18

TABLEAU IV-4. Récapitulatif des résultats des essais de porosimétrie au mercure avec : N_{Hg} et $N_{p(Hg)}$, les porosités totale et piégée au mercure ; R_a et R_M, le rayon d'accès aux pores et le rayon modal d'injection et *Cd*, le coefficient de distribution porale.

Dans un premier temps, une dispersion des valeurs, cohérente avec celle mise en évidence précédemment, est observée. La porosité totale accessible au mercure (N_{Hg}) varie entre 9,2 % (STGA) et 30,6 % (VILL-G). La **figure IV-8** permet d'observer la relation entre la porosité totale accessible à l'eau et au mercure.

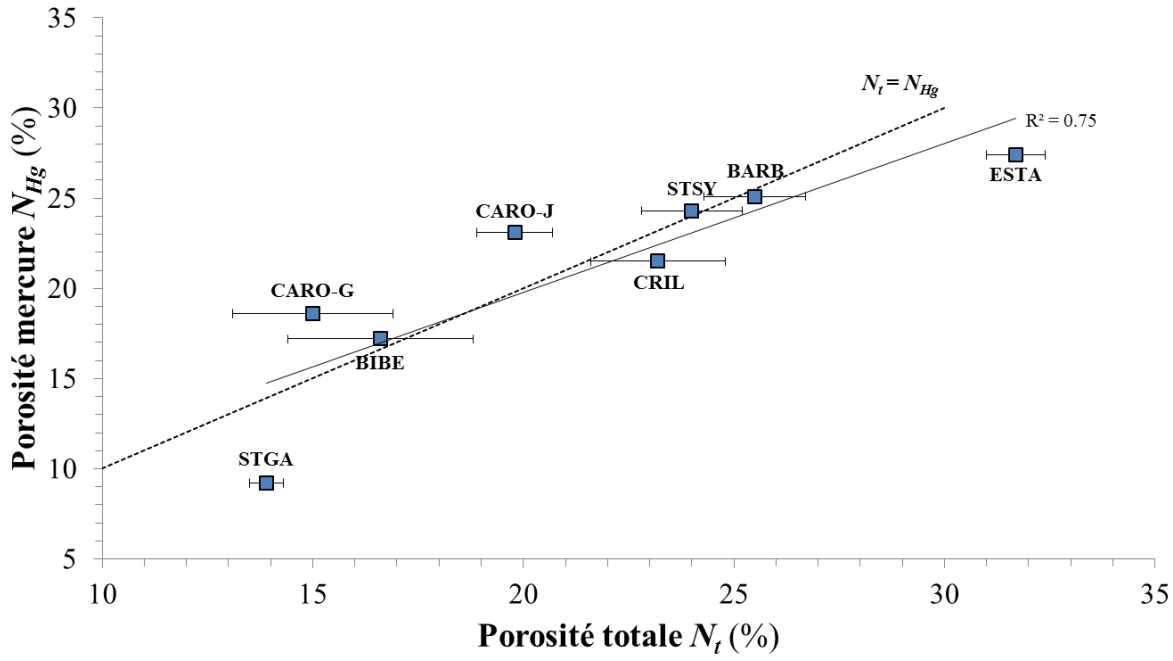


FIGURE IV-8. Relation entre la porosité totale accessible à l'eau N_t et au mercure N_{Hg} des échantillons de « Pierre du Midi ».

Une partie des échantillons (CRIL, ESTA et STGA) présente une N_{Hg} sensiblement inférieure à N_t. Cette différence peut être expliquée de deux manières. D'une part, du fait de la pression maximum d'injection utilisée (2050 bars), le mercure ne pénètre pas dans les pores dont le rayon d'accès est inférieur à 3,7 nm (Dessandier, 1995). Ceci exclut une partie de la porosité lors de la mesure au mercure pour tous ces échantillons. D'autre part, selon Mertz (1991), dans le cas des roches à forte porosité ouverte sur la surface (exemple des grès Vosgiens), l'eau a la possibilité d'occuper les grands pores ouverts sur la surface, ce qui n'est pas le cas du mercure non mouillant. Deux échantillons (CARO-G et CARO-J), quant à eux, présentent des valeurs de porosité au mercure supérieures à leur N_t. Si l'on suit le raisonnement de Mertz (1991), ces pierres ne possèdent donc pas ou très peu de macropores ouverts sur la surface. Cependant, l'observation macroscopique de l'échantillon CARO-J avait mis en évidence un faciès grossier et macroporeux. Ces deux faits semblent donc contradictoires.

La porosité totale accessible au mercure peut être décomposée en porosité libre et piégée ($N_{p\ (Hg)}$, **tableau IV-4**). Cette dernière correspond à la proportion du volume poreux accessible au mercure au cours du drainage et encore occupé par celui-ci après le retrait par capillarité (Colas, 2011). Dans les échantillons étudiés, cette porosité est particulièrement importante puisqu'elle représente entre 51,6 % (CARO-G) et 90,7 % (CRIL) du volume poreux total accessible au mercure. La relativement faible proportion de porosité piégée de l'échantillon CARO-G est en accord avec l'importance de la porosité libre à 48 heures mesurée auparavant. Par ailleurs, la proportion de porosité piégée est reconnue pour être toujours plus importante lors des mesures au mercure par rapport à la mesure à l'eau car les mécanismes de piégeage sont différents (Colas, 2011). Ceci s'explique par le contraste de tension superficielle entre le mercure en phase liquide et en phase vapeur, d'une part, et entre l'eau et l'air, d'autre part. Dans le cas du mercure, la rupture de la continuité hydraulique au cours de la décroissance de la pression constitue un facteur aggravant qui n'existe pas pour le couple eau-air.

La réalisation des courbes de distribution de la porosité cumulée en fonction du rayon d'accès aux pores (**figure IV-9**) met en évidence la grande variété des réseaux poreux des matériaux étudiés.

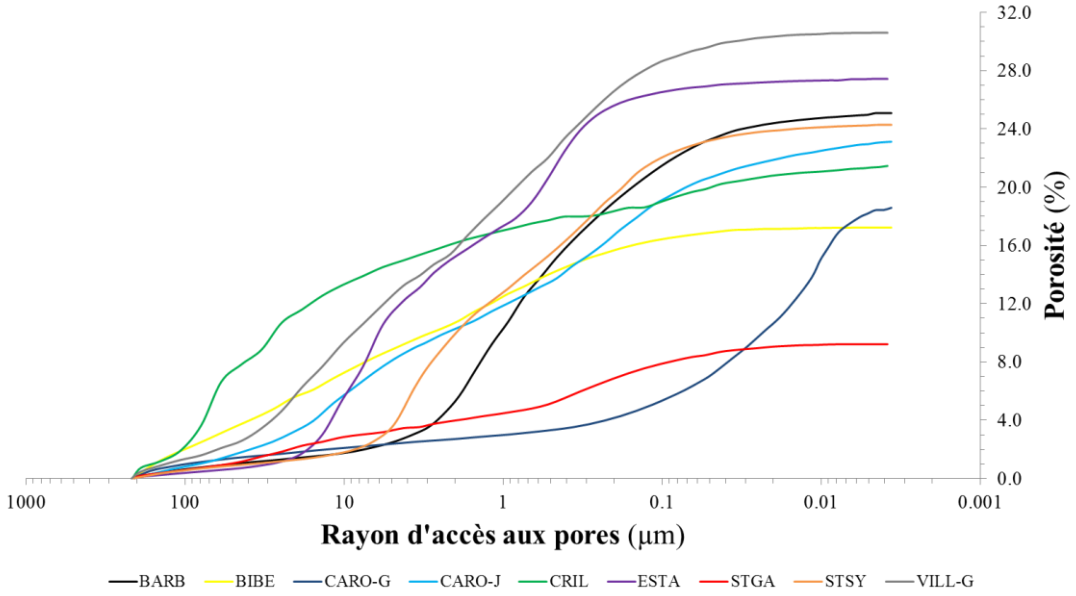


FIGURE IV-9. Courbes porosimétriques des échantillons de « Pierre du Midi » représentant le volume cumulé exprimé en porosité en fonction du rayon d'accès aux pores.

La quantification de l'étalement des domaines d'accès aux pores se fait par le calcul du coefficient de dispersion *Cd* (**tableau IV-4**). Cette valeur est légèrement supérieure à 1 pour tous les échantillons étudiés ce qui traduit une dispersion moyenne et étalée des accès aux pores. Plusieurs types de réseau peuvent expliquer cette légère dispersion (Colas, 2011), il s'agit des réseaux :

- unimodaux à distribution des rayons d'accès étalée ;
- multimodaux à tendance bimodale et à distribution étalée ;
- strictement bimodaux.

Lorsque l'on considère la variation du volume incrémental de mercure en fonction du rayon d'accès aux pores (**figure IV-10** et **IV-11**), le type de réseau peut être appréhendé.

Un réseau à tendance unimodal, mais à distribution des rayons d'accès fortement étalée est observable dans les échantillons BARB, CARO-G et CRIL (**figure IV-10**). Cependant, le mode de ces trois échantillons est centré sur des valeurs complétement différentes. L'échantillon CRIL apparait fortement macroporeux avec un mode centré sur une valeur de plusieurs dizaines de µm (R_M = 41,73 µm). L'échantillon BARB est mésoporeux (R_M = 1,46 µm). Enfin, l'échantillon CARO-G présente une tendance unimodale microporeuse (R_M =0,05 µm) mais une distribution étalée avec un « sous-mode » en épaulement.

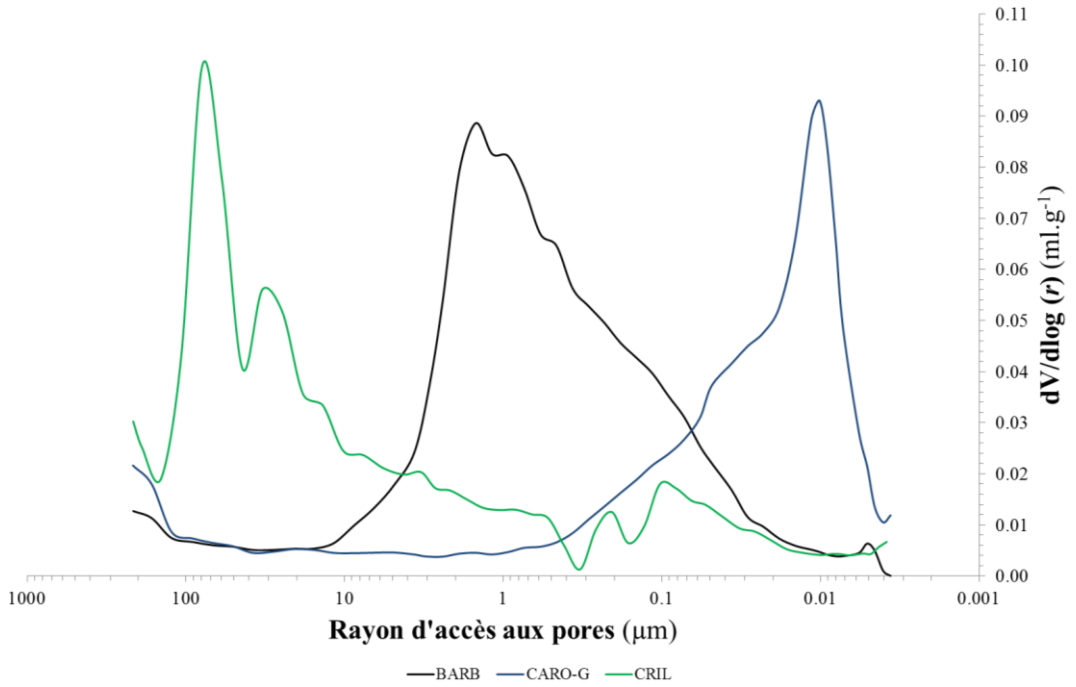


FIGURE IV-10. Courbes porosimétriques des échantillons BARB, CARO-G et CRIL représentant la variation du volume incrémental (*dV/dlog(r)*) en fonction du rayon d'accès aux pores.

Tous les autres échantillons (BIBE, CARO-J, ESTA, STGA, STSY et VILL-G) présentent un étalement des rayons d'accès très important et une tendance bimodale plus ou moins marquée (**figure IV-11**). Dans ces réseaux, la porosité semble répartie entre des mésopores et des macropores. Par ailleurs, la distribution porale de BIBE et STGA (courbes jaune et rouge, respectivement) est particulière du fait de l'importance de l'étalement de leur réseau poreux. Au sein des réseaux poreux de ces roches, aucune classe de pore ne prédomine.

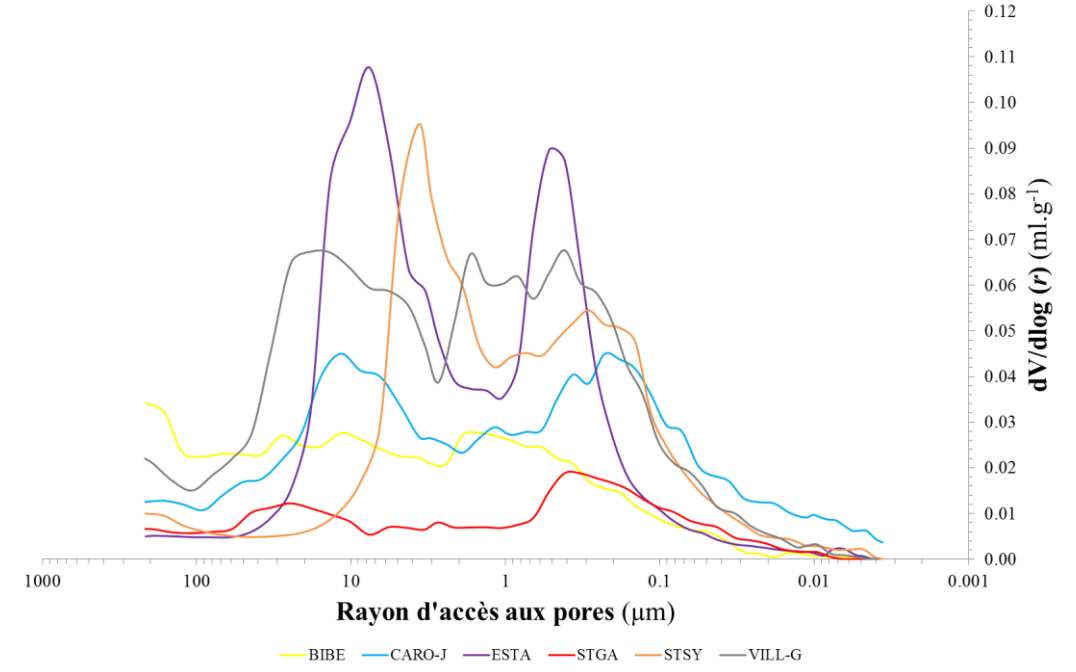


FIGURE IV-11. Courbes porosimétriques des échantillons BIBE, CARO-J, ESTA, STGA, STSY et VILL-G représentant la variation du volume incrémental (*dV/dlog(r)*) en fonction du rayon d'accès aux pores.

A partir de ces courbes de distribution de la porosité en fonction du rayon d'accès aux pores et des classes porosimétriques (cf. PARTIE I § II.1) définies par Yu et Oguchi (2010), il est possible de calculer les proportions relatives de chacune des trois classes de porosité (**figure IV-12**). Les observations de description des réseaux poreux réalisées sur les **figures IV-10** et **IV-11** se traduisent ici en valeurs numériques (**tableau IV-5**).

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
μN_{Hg}	%	4.1	0.9	13.5	4.4	2.5	0.9	1.4	2.6	2.0
mN_{Hg}	%	18.9	8.0	2.8	11.5	4.5	15.9	4.7	19.2	16.7
MN_{Hg}	%	2.2	8.3	2.3	7.3	14.5	10.6	3.2	2.5	11.9

TABLEAU IV-5. Proportions relatives des différentes classes de porosité des échantillons de « Pierre du Midi » calculées à partir de la porosimétrie mercure. Avec *μN* : la microporosité ; *mN* : la mésoporosité et *MN* : la macroporosité.

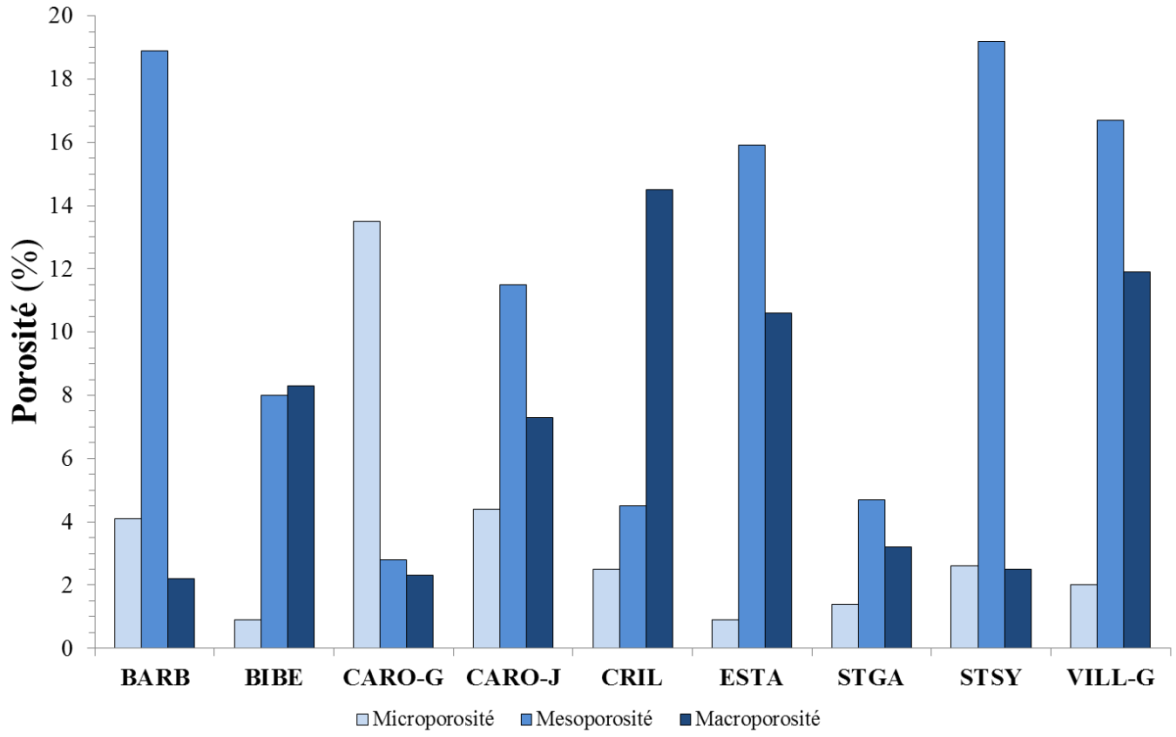


FIGURE IV-12. Répartition de la porosité au mercure suivant les classes définies d'après Yu et Oguchi (2010).

Un seul échantillon est majoritairement microporeux (CARO-G) avec plus de 70 % de la porosité totale au mercure inférieur à 0,1 µm, alors que la plupart des autres sont mésoporeux (BARB, STSY). A l'inverse, un seul échantillon (CRIL) est fortement macroporeux.

1.3 Surface spécifique et capacité d'adsorption au bleu de méthylène

Les surfaces spécifiques des échantillons calculées à partir de la porosimétrie au mercure ainsi que les capacités d'adsorption au bleu de méthylène sont présentées dans le **tableau IV-6**.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
S_s	$m^2.g^{-1}$	1,83	0,34	9,52	2,35	1,43	0.76	0,48	1,18	1,18
VBS	$mg.g^{-1}$	9,5 ± 1,0	1,6 ± 0,2	6,8 ± 0,7	4,8 ± 0,5	4,1 ± 0,4	0,4	0,8 ± 0,1	5,6 ± 0,6	9,6 ± 1,0

TABLEAU IV-6. Surfaces spécifiques des échantillons de « Pierre du Midi » calculées à partir de la porosimétrie mercure (S_s) et capacité d'adsorption au bleu de méthylène (VBS).

La surface spécifique est définie comme la somme des aires développées par chacune des particules composant une unité de masse de matériau poreux et correspond, en pratique à la surface d'échanges physico-chimiques de celui-ci. En conséquence, la nature minéralogique des particules doit avoir une influence sur sa surface spécifique. En particulier, certains phyllosilicates (smectites et vermiculites), oxydes et hydroxydes de fer ainsi que la matière organique développent d'importantes surfaces spécifiques (cf. PARTIE I § IV.*2.4*). Celle-ci conditionne la réactivité vis-à-vis des éléments en solution, c'est-à-dire la capacité d'adsorption et de désorption. Par ailleurs, la méthode de mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène (*VBS*) a été particulièrement reconnue pour refléter fidèlement la nature ainsi que les propriétés des surfaces accessibles des phyllosilicates (Colas, 2011). A ce titre, cette méthode peut être considérée comme un complément à l'analyse minéralogique.

Les échantillons BIBE, ESTA et STGA présentent des surfaces spécifiques et des capacités d'adsorption de bleu de méthylène très faibles. Pour le reste des échantillons les deux techniques ne sont pas tout à fait en accord et aucune corrélation ne peut être établie. Si la valeur au bleu traduit la proportion de surface d'échange physico-chimique, il s'avère que les échantillons BARB, CARO-G, STSY et VILL-G présenteraient une proportion non négligeable de phyllosilicates (VBS > 5 $mg.g^{-1}$) alors que les échantillons BIBE, ESTA et STGA en seraient dépourvus.

2. Propriétés de transfert des fluides

2.1 Cinétique d'absorption par capillarité

Les courbes de migration de la frange capillaire et de prise d'eau massique en fonction de la racine carrée du temps de l'ensemble des éprouvettes (sauf pour VILL-G) sont données en Annexes 2. Pour l'exemple, la **figure IV-13** montre les courbes de deux éprouvettes aux propriétés d'imbibition différentes.

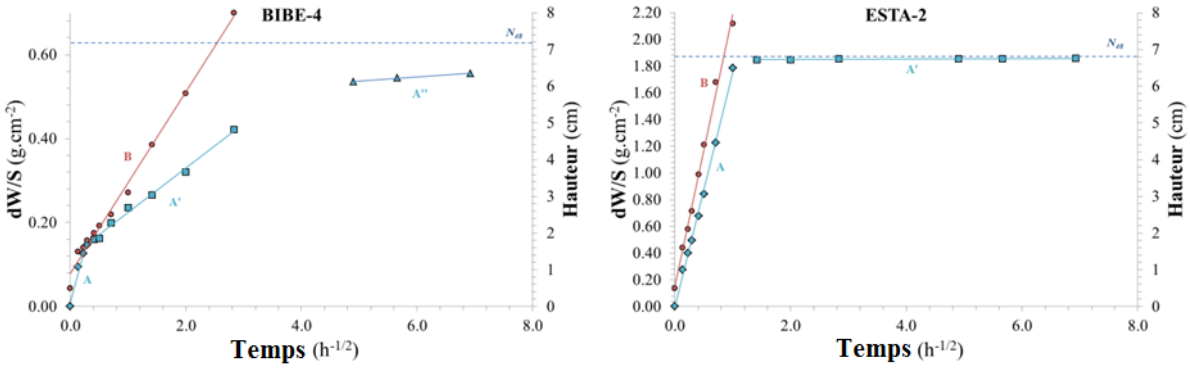


FIGURE IV-13. Courbes d'imbibition capillaire de deux éprouvettes (BIBE-4, à gauche et ESTA-2, à droite) avec la variation de la prise d'eau massique (losanges et carrés bleu) et la migration de la frange capillaire (cercles rouges).

2.1.1 Migration de la frange capillaire

Les courbes de migration de la frange capillaire (**figure IV-13**, en rouge) en fonction de la racine carrée du temps sont pratiquement linéaires. Leurs formes $H = B\sqrt{t}$, où B est la vitesse de migration de la frange capillaire (en cm.h$^{-1/2}$), permettent de déterminer ce coefficient graphiquement à l'aide de la pente de la droite considérée. Ces droites sont limitées par la hauteur des éprouvettes testées, c'est-à-dire environ 8 cm. Les valeurs moyennes des coefficients B de chaque échantillon sont rassemblées dans le **tableau IV-7**. Ils ont été mesurés dans le sens perpendiculaire (B_1) et parallèle (B_2) au litage stratigraphique. Pour les échantillons BIBE, CARO-G et STGA, des coefficients B' ont été définis sur la deuxième partie des droites isolées par une rupture de pente.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
B_1	cm.h$^{-1/2}$	1,4 ± 0,1	4,3 ± 0,6	2,2 ± 0,2	2,0 ± 1,0	2,9 ± 0,7	7,4 ± 0,1	1,9 ± 0,4	3,1 ± 0,5	-
B_2		1,5 ± 0,1	4,6 ± 2,2	3,1 ± 1,4	1,5 ± 0,1	7,2 ± 3,3	7,5 ± 0,1	2,9 ± 0,6	3,3 ± 0,1	-
B_{moy}		1,4 ± 0,1	4,5 ± 1,4	2,7 ± 1,0	1,7 ± 0,7	5,1 ± 3,1	7,5 ± 0,1	2,4 ± 0,7	3,2 ± 0,3	-
B'_1	cm.h$^{-1/2}$	-	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,1	-	-	-	0,5	-	-
B'_2		-	1,6 ± 0,0	0,9 ± 0,2	-	-	-	-	-	-

TABLEAU IV-7. Coefficient de hauteur d'imbibition capillaire B des échantillons étudiés perpendiculairement (B_1) et parallèlement (B_2) au litage stratigraphique.

L'échantillon ESTA présente une vitesse de migration capillaire relativement élevée puisqu'avec un coefficient B moyen d'environ 7,5 cm.h$^{-1/2}$, la frange d'eau atteint le sommet de l'éprouvette au bout d'un peu plus d'une heure seulement. Les coefficients B des autres échantillons sont compris entre 1,4 et 5,1 cm.h$^{-1/2}$ et sont relativement équivalents en fonction du sens de la mesure ($B_1 \sim B_2$), exception faite de l'échantillon CRIL, qui montre une forte influence du litage ($B_1 < ½\ B_2$). Dans cet échantillon, une bonne connectivité des pores, associée au litage stratigraphique, pourrait favoriser la migration capillaire dans le sens parallèle. L'échantillon BARB présente, quant à lui, la plus faible vitesse de migration capillaire.

2.1.2 Evolution de la prise d'eau massique

Lorsque l'on observe l'évolution de la prise d'eau massique en fonction de la racine carrée du temps des différents échantillons étudiés, plusieurs morphologies de courbes peuvent être mises en évidence (**figure IV-13**).

Dans tous les cas, une partie linéaire traduit la prise d'eau massique au début de l'essai. Elle est de la forme $dW/S = A\sqrt{t}$ et permet de définir le coefficient de prise d'eau massique (A en g.cm^2.h$^{-1/2}$) qui correspond à l'imbibition capillaire proprement dite (Dessandier, 1995). Dans certains échantillons (ESTA, STSY), la fin de cette phase est marquée par une rupture de pente très nette, coïncidant avec l'arrivée de la frange capillaire au sommet de l'éprouvette (**figure IV-13**, ESTA-2). Cet évènement se produit lorsque la fraction libre N_{48} de la porosité est remplie. Dans ce cas de figure, l'évolution de la prise d'eau massique se poursuit par une courbe subrectiligne pratiquement horizontale qui se traduit par des coefficients A' proche de zéro (**tableau IV-8**). Cette deuxième phase de faible vitesse de saturation correspond au remplissage du réseau mal connecté par dissolution des bulles d'air dans l'eau (Bousquié, 1979 ; Mertz, 1991).

Dans d'autres cas de figure (BIBE, CARO-G), la première phase d'imbibition est suivie d'un changement de pente (**figure IV-13**, BIBE-4) en deux étapes. Un coefficient de prise d'eau massique A' significatif (> 0,01 g.cm^{-2}.h$^{-1/2}$) peut être calculé. Cette phase intermédiaire correspond au remplissage d'un second type de pores, traduisant la bimodalité du réseau poreux. Ceci pourrait être en contradiction avec le fait que cet échantillon apparaisse majoritairement unimodal en porosimétrie mercure (cf. § III.*1.2*). Cependant, la distribution de la taille de ses pores est relativement étalée (cf. **figure IV-10**).

L'ensemble des coefficients de prise d'eau massique A des échantillons calculés à partir des coefficients directeurs de ces différentes pentes sont présentés dans le **tableau IV-8**.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
A_1	$g.cm^{-2}.h^{-1/2}$	0,21 ± 0,03	0,39 ± 0,12	0,23 ± 0,26	0,21 ± 0,02	0,36 ± 0,11	1,75 ± 0,30	0,14 ± 0,04	0,48 ± 0,08	-
A_2		0,25 ± 0,01	0,54 ± 0,38	0,18 ± 0,03	0,20 ± 0,03	1,08 ± 0,46	1,81 ± 0,11	0,21 ± 0,06	0,47 ± 0,01	-
A_{moy}		0,23 ± 0,03	0,47 ± 0,27	0,21 ± 0,17	0,20 ± 0,02	0,72 ± 0,49	1,78 ± 0,20	0,18 ± 0,06	0,47 ± 0,05	-
A'_1	$g.cm^{-2}.h^{-1/2}$	0,01 ± 0,01	0,02	0,07 ± 0,06	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,02	-	0.01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	-
A'_2		0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,06	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	-	-	0,01 ± 0,01	-	-

TABLEAU IV-8. Coefficients de prise d'eau massique A des échantillons de « Pierre du Midi ».

Lorsque l'on fait les moyennes des coefficients A et B pour chaque matériau, une assez bonne corrélation entre ces deux paramètres est observée (**figure IV-14**).

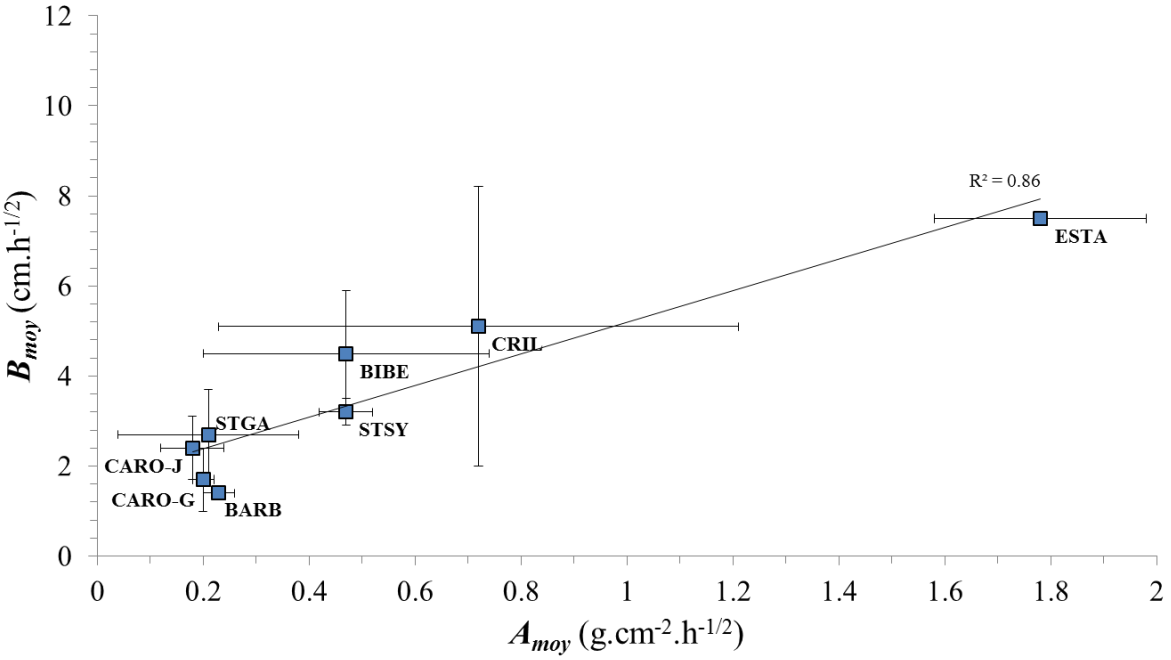


FIGURE IV-14. Relation entre le coefficient de prise d'eau massique A_{moy} et le coefficient de migration capillaire B_{moy}.

L'interprétation des essais de cinétique d'absorption par capillarité et en particulier de la forme des courbes obtenues, est basée sur la structure du réseau poreux des échantillons (Mertz, 1991). L'équation de Washburn (cf. PARTIE I § II.*3.2.1*) précise que la cinétique d'imbibition capillaire dans un pore est inversement proportionnelle à son rayon. Cependant, d'après Winkler (1994) pour des rayons inférieurs à 0,1 µm, l'absorption capillaire est pratiquement inefficace. Ainsi, les échantillons ayant une microporosité importante présenteront une cinétique d'imbibition capillaire faible. Les échantillons les plus microporeux identifiés à l'aide de la porosimétrie mercure sont BARB, CARO-G et CARO-J et montrent des cinétiques d'imbibition capillaire effectivement plus faibles.

Pour certains échantillons (BIBE et CRIL notamment), une différence de cinétique d'imbibition importante est observée suivant la direction de la mesure. Ainsi, la connectivité des pores est plus importante le long du litage stratigraphique de ces échantillons. Par ailleurs, d'après ces capacités d'imbibition capillaire remarquables, l'échantillon ESTA présente très certainement une bonne connectivité de pores dans les trois dimensions de l'espace. La bimodalité du réseau poreux de cet échantillon, mise en évidence par la porosimétrie mercure (**figure IV-11**), ne se traduit pas dans l'essai de capillarité. L'un des deux réseaux prépondérants de cet échantillon est centré autour de 0,5 µm (**figure IV-11**). La présence de ce réseau pourrait être la cause des propriétés de capillarité mesurées.

2.1.3 Degré de saturation au bout de l'imbibition et rayon équivalent

Les degrés de saturation calculés en fin d'essais d'imbibition capillaire *S* (en %) et les rayons équivalents (r_{eq}) sont présentés dans le **tableau IV-9**.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
S_1		60 ± 6	18 ± 2	54 ± 14	40 ± 3	62 ± 2	75 ± 0	44 ± 10	71 ± 1	-
S_2	%	66 ± 1	52 ± 4	84 ± 9	46 ± 3	58 ± 4	77 ± 2	57 ± 3	71 ± 1	-
S_{moy}		63 ± 5	35 ± 19	69 ± 19	43 ± 4	60 ± 4	76 ± 2	51 ± 10	71 ± 1	-
r_{eq}	10^{-9} m	1,6 ± 0,2	16,7 ± 10,6	6,2 ± 5,0	2,6 ± 2,4	26,2 ± 31,0	43,2 ± 1,2	4,8 ± 2,9	8,0 ± 1,5	-

TABLEAU IV-9. Degré de saturation des échantillons à la fin de l'imbibition capillaire et rayon théorique équivalent.

On note que la saturation de la « Pierre du Midi » par imbibition capillaire n'est pas complète. Ceci signifie qu'une partie de la porosité reste occupée par le fluide le moins mouillant, c'est-à-dire l'air. Pour tous les échantillons, ce degré de saturation est inférieur au coefficient d'Hirschwald (S_{48}) défini auparavant. Seuls les échantillons les plus capillaires (CRIL, ESTA et STSY) présentent un degré de saturation en fin d'imbibition proche de leur coefficient d'Hirschwald.

Les rayons équivalents calculés (**tableau IV-8**) sont nettement inférieurs de plusieurs ordres de grandeur aux rayons moyens d'accès aux pores obtenus par porosimétrie mercure (**tableau IV-4**). Comme cela a été exposé auparavant (Dessandier, 1995 ; Chabas, 1997), ils n'ont aucune réalité physique. Cependant, si l'on compare les échantillons les uns avec les autres, les différences de rayons équivalents correspondent plus ou moins à celles déduites des variations de rayon d'accès aux pores. Par ailleurs, il est à noter que le rayon équivalent de l'échantillon CARO-G (r_{eq} = 6,2 µm) est aberrant par rapport au mode de ses rayons d'accès aux pores (r_M = 0,05 µm).

2.2 Cinétique de séchage par évaporation

Les courbes expérimentales de cinétique d'évaporation mesurées pour les échantillons de « Pierre du Midi » en fonction du temps ainsi qu'en fonction de la racine carrée du temps sont présentées en Annexes 3. La **figure IV-15** permet de visualiser les courbes brutes de l'échantillon STSY illustrant le comportement typique de la « Pierre du Midi » au cours du séchage. Cette figure montre, de plus, les principales propriétés de la cinétique d'évaporation et leur mode de définition.

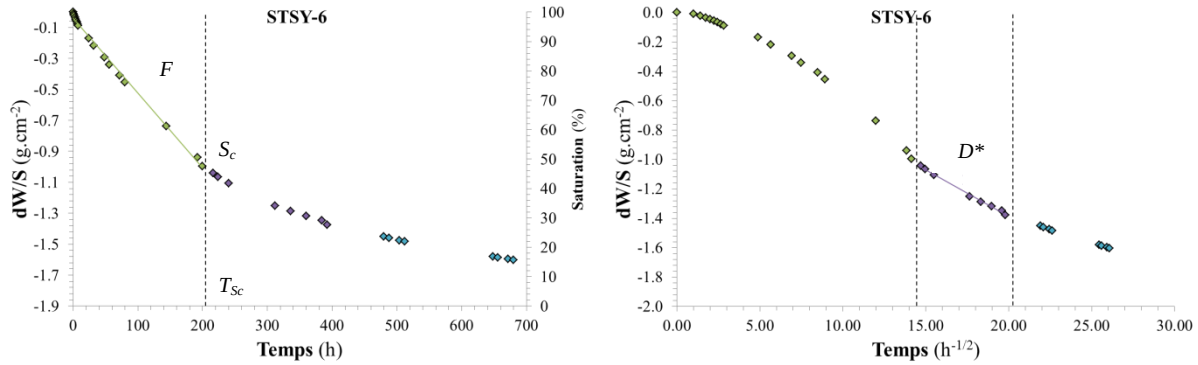


FIGURE IV-15. Courbes brutes du suivi massique de l'échantillon STSY au cours de l'évaporation en fonction du temps (à gauche) et en fonction de la racine carrée du temps (à droite).

Par rapport aux courbes théoriques d'évaporation, les courbes d'évaporation des échantillons étudiés présentent deux phases bien distinctes. La première phase est définie par une désaturation à flux constant et permet la définition du flux F (en $g.cm^{-2}.h^{-1}$). Ceci signifie que l'alimentation capillaire est plus ou moins constante et suffisante pour mouiller la surface et assurer l'évaporation superficielle. Au bout d'un certain temps (T_{Sc}), une rupture de pente est observée, ce qui permet de définir la saturation dite critique S_c (en %). S'en suit une phase de diffusion de l'eau à travers le réseau poreux qui est constante en fonction de la racine carrée du temps (**figure IV-16**). Le coefficient de diffusion D^* (en $g.cm^{-2}.h^{-1/2}$) dirige la pente correspondante. La surface n'étant plus mouillée, le front d'évaporation, situé sous cette surface, régresse alors jusqu'à une profondeur où se crée un équilibre entre l'alimentation capillaire et la diffusion de la vapeur d'eau à travers le réseau poreux (Chabas, 1997). Cette phase perdure jusqu'à l'évaporation pratiquement complète de l'eau contenue dans l'échantillon.

Les principales grandeurs définies à partir des courbes brutes d'évaporation sont présentées dans le **tableau IV-10** pour chaque échantillon.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
F_1		4,6 ± 1,9	4,4 ± 1,2	5,1 ± 0,6	4,9 ± 1,7	4,2 ± 0,3	4,3 ± 0,5	4,6 ± 0,4	5,0 ± 0,2	-
F_2	$(10^{-3})\ g.cm^{-2}.h^{-1}$	3,8 ± 0,3	4,2 ± 0,3	4,7 ± 0,5	3,3 ± 0,5	3,9 ± 0,3	4,7 ± 0,4	4,9 ± 0,3	5,1 ± 0,3	-
F_{moy}		4,2 ± 1,3	4,3 ± 0,8	4,9 ± 0,5	4,1 ± 1,4	4,0 ± 0,3	4,5 ± 0,5	4,7 ± 0,3	5,1 ± 0,2	-
Sc	%	66 ± 9	59 ± 4	69 ± 5	71 ± 7	64 ± 5	71 ± 3	73 ± 2	48 ± 3	-
T_{Sc}	h	178 ± 64	217 ± 34	113 ± 16	120 ± 28	171 ± 22	169 ± 19	63 ± 4	207 ± 5	-
D^*	$(10^{-2})\ g.cm^{-2}.h^{-1/2}$	13,6 ± 1,7	19,9 ± 3,4	3,2 ± 0,4	5,8 ± 0,9	10,7 ± 1,5	12,6 ± 1,4	6,0 ± 0,5	6,7 ± 1,1	-
$N_{rés}$	%	3,8 ± 0,5	4,5 ± 0,7	4,0 ± 0,2	2,5 ± 0,3	3,6 ± 0,4	1,7 ± 0,4	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,2	-

TABLEAU IV-10. Paramètres caractéristiques de la cinétique de séchage par évaporation des différents échantillons de « Pierre du Midi ».

On note, en premier lieu, la relative uniformité des valeurs du flux d'évaporation en fonction du temps. Ce flux est compris entre 4 et 5 x 10^{-3} $g.cm^{-2}.h^{-1}$. L'anisotropie associée à ce flux en fonction du sens du litage est relativement faible, sauf pour les échantillons BARB et CARO-J. Ce flux d'évaporation n'est absolument pas corrélé à la prise d'eau massique au cours de l'imbibition capillaire. Les modalités d'imbibition et d'évaporation au sein de ces matériaux ne sont donc pas les mêmes.

Le changement de phase de la cinétique d'évaporation, correspondant à la saturation dite critique, s'opère entre 70 et 50 %. Cette saturation critique est élevée et apparait rapidement pour les échantillons CARO-G et STGA. A l'inverse, elle est faible et apparait tardivement pour les échantillons BIBE et STSY. De son côté, le coefficient de diffusion (D^*) est très variable et est compris entre 3,1 (CARO-G) et 19,9 x 10^{-2} $g.cm^{-2}.h^{-1/2}$ (BIBE). Cette variabilité ne suit pas non plus la variabilité du coefficient de capillarité A.

A la fin de l'essai de séchage, la teneur en eau résiduelle équivaut à environ 3 % pour les échantillons étudiés.

3. Comportement mécanique et variations dimensionnelles

3.1 Vitesse de propagation des ondes ultrasoniques

La mesure de la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques traversant un matériau est un moyen d'appréhender la continuité de celui-ci en relation avec sa composition minéralogique ainsi que sa texture (Dessandier, 1995). Les vitesses de propagation des ondes *P*, moyennes selon les directions perpendiculaire (V_1) et parallèle (V_2) au litage, et mesurées sur les éprouvettes sèches (*Vsec*) et saturées en eau après imbibition sous vide (*Vsat*), sont regroupées dans le **tableau IV-11**. De plus, le rapport (*Rv*) entre la moyenne des vitesses de propagation à l'état saturé et à l'état sec a été calculé.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
Vsec $_1$	$m.s^{-1}$	2184 ± 319	3790 ± 79	3531 ± 38	3672 ± 92	3442 ± 114	2534 ± 37	3274 ± 58	3056 ± 217	-
Vsec $_2$		2813 ± 53	3036 ± 268	3408 ± 225	3898 ± 187	3494 ± 52	2399 ± 124	3964 ± 353	3194 ± 112	-
Vmoy		2498 ± 401	3413 ± 449	3470 ± 159	3785 ± 181	3468 ± 84	2466 ± 111	3619 ± 441	3125 ± 172	
Vsat $_1$	$m.s^{-1}$	2634 ± 90	4269 ± 81	4163 ± 42	4043 ± 105	3794 ± 61	2936 ± 24	4050 ± 143	3338 ± 269	-
Vsat $_2$		2682 ± 93	3624 ± 625	4104 ± 170	4164 ± 138	3773 ± 73	2763 ± 84	4559 ± 141	3475 ± 141	-
Vmoy		2658 ± 86	3946 ± 533	4134 ± 115	4103 ± 128	3783 ± 61	2850 ± 110	4304 ± 307	3406 ± 206	
Rv $_1$		1,21	1,13	1,18	1,10	1,10	1,16	1,24	1,09	-
Rv $_2$		0,95	1,19	1,20	1,07	1,08	1,15	1,15	1,09	-
Rv moy		1,08 ± 0,18	1,16 ± 0,05	1,19 ± 0,02	1,08 ± 0,02	1,09 ± 0,02	1,16 ± 0,01	1,19 ± 0,06	1,09	-

TABLEAU IV-11. Vitesse de propagation des ondes P sur éprouvettes sèches (*Vsec*) et saturées après imbibition sous vide (*Vsat*) des échantillons de « Pierre du Midi ».

Parmi les « Pierres du Midi » étudiées, deux échantillons présentent des vitesses de propagation des ondes ultrasoniques particulièrement faibles à l'état sec ainsi qu'à l'état saturé en eau, il s'agit de BARB et ESTA. La vitesse de propagation des ondes ultrasoniques étant plus faible dans l'air que dans la matière, elle est bien corrélée à la porosité (**figure IV-16**). Ainsi, les faibles vitesses de propagation des ondes ultrasoniques de ces échantillons sont dues à leurs fortes porosités. De ce fait, ces faibles vitesses pourraient témoigner d'une faible compétence mécanique.

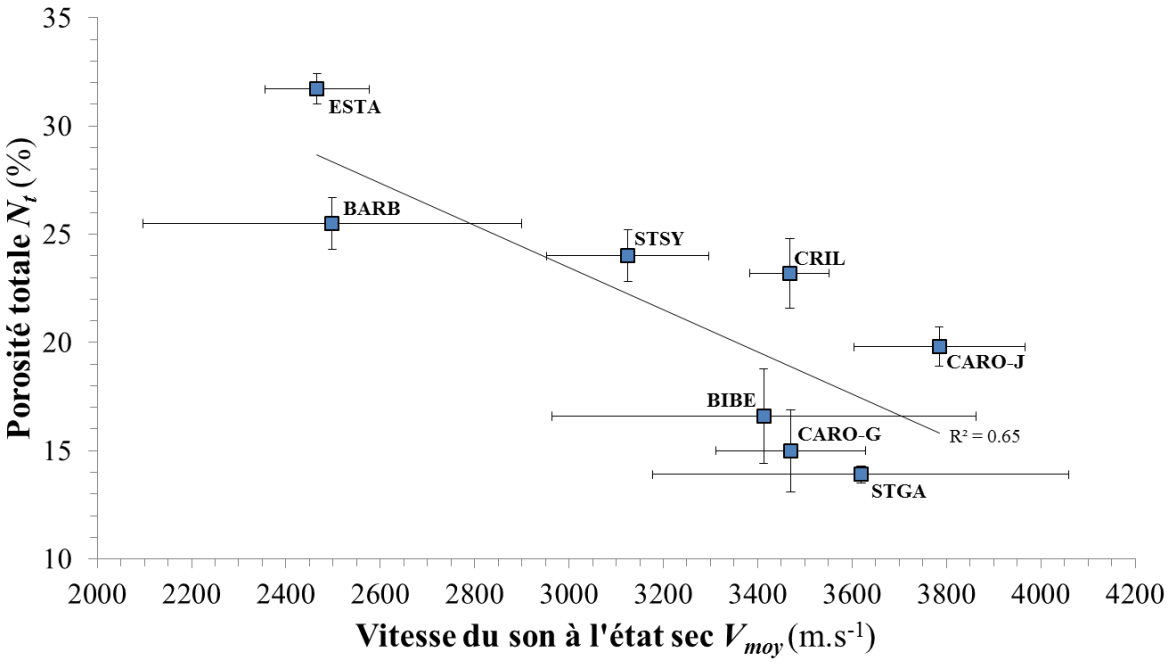


FIGURE IV-16. Relation entre la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques V_{moy} mesurée à l'état sec et la porosité totale accessible à l'eau N_t.

Par ailleurs, la vitesse de propagation des ondes ultrasoniques est presque systématiquement plus élevée à l'état saturé en eau. Ceci n'est pas surprenant étant donné que la vitesse des ondes ultrasoniques est plus rapide dans l'eau que dans l'air. Cependant, dans le sens parallèle au litage, l'échantillon BARB présente une légère baisse de cette vitesse entre l'état sec et saturé. Dans les autres cas où une telle baisse a été observée, la présence de phyllosilicates tels que les smectites au sein de la composition minéralogique est proposée pour expliquer cette variation (Dessandier, 1995). En effet, la capacité de fixation de molécules d'eau et les propriétés de gonflement consécutif de ces minéraux peut entraîner des plans de glissement ou des micro-fracturations dans lesquels de l'air peut s'installer et ralentir sensiblement la vitesse de propagation du son. La multiplication des interfaces feuillets/eau (Dessandier, 1995) peut aussi provoquer l'atténuation de la propagation des ultrasons.

3.2 Résistance à la compression uniaxiale et coefficient de ramollissement hydraulique

Les résistances à la compression uniaxiale (moyennes des mesures selon la direction perpendiculaire au litage stratigraphique) mesurées sur éprouvettes sèches (*Rsec*) et saturées en eau après imbibition sous vide (*Rsat*) sont présentées dans le **tableau IV-12**. Le rapport (*R*) entre les résistances à la compression à l'état saturé en eau et à l'état sec (autrement appelé coefficient de ramollissement hydraulique) a aussi été calculé.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
Rsec	*MPa*	16,8 ± 4,6	15,5 ± 3,2	30,5 ± 3,6	19,9 ± 7,8	17,9 ± 0,9	8,4 ± 1,7	27,0 ± 9,7	16,5 ± 4,5	-
Rsat		11,5 ± 1,8	16,9 ± 2,9	19,1 ± 3,5	21,7 ± 3,6	13,2 ± 1,9	7,5 ± 2,1	27,4 ± 2,3	17,1 ± 1,9	-
R	*%*	68,5	109,0	62,6	109,0	73,7	89,3	101,5	103,6	-

TABLEAU IV-12. Résistance en compression des échantillons de « Pierre du Midi » définis sur éprouvettes sèches (*Rsec*) et saturées après imbibition sous vide (*Rsat*). Le coefficient de ramollissement hydraulique R a été calculé à partir de l'équation proposée par Félix (1995).

Les résistances mesurées sont relativement faibles et permettent de classer les échantillons de « Pierre du Midi » dans les roches tendres à moyennement résistantes (cf. § II.5.*2*) ou demi-fermes à fermes (selon le classement des roches calcaires). Leur emploi en élévation dans les maçonneries est, de ce fait, tout à fait justifié. On note, de plus, la forte dispersion des valeurs allant de 8,4 MPa (ESTA) à 30,5 MPa (CARO-G) à l'état sec. Les faibles résistances à la compression des échantillons ESTA et BARB sont en accord avec les faibles vitesses de propagation des ondes ultrasoniques et à leur porosité plus élevée.

Parmi les échantillons étudiés, deux groupes peuvent être distingués en fonction de l'évolution de leur résistance mécanique à la compression entre l'état sec et saturé. Un premier groupe, composé des échantillons BARB, CARO-G et CRIL montre une diminution de la résistance à la compression après la saturation en eau. Ces échantillons présentent un coefficient de ramollissement hydraulique inférieur à 100 % (**tableau IV-12**, **figure IV-17**). A l'inverse, le deuxième groupe d'échantillon (BIBE, CARO-J, ESTA, STGA et STSY) ne voit pas sa résistance en compression varier significativement lorsque les éprouvettes sont saturées en eau. Ces deux groupes se distinguent facilement sur la **figure IV-17** car le premier est localisé à proximité de la droite R = 50 % et le second est localisé à proximité de la droite R = 100 %.

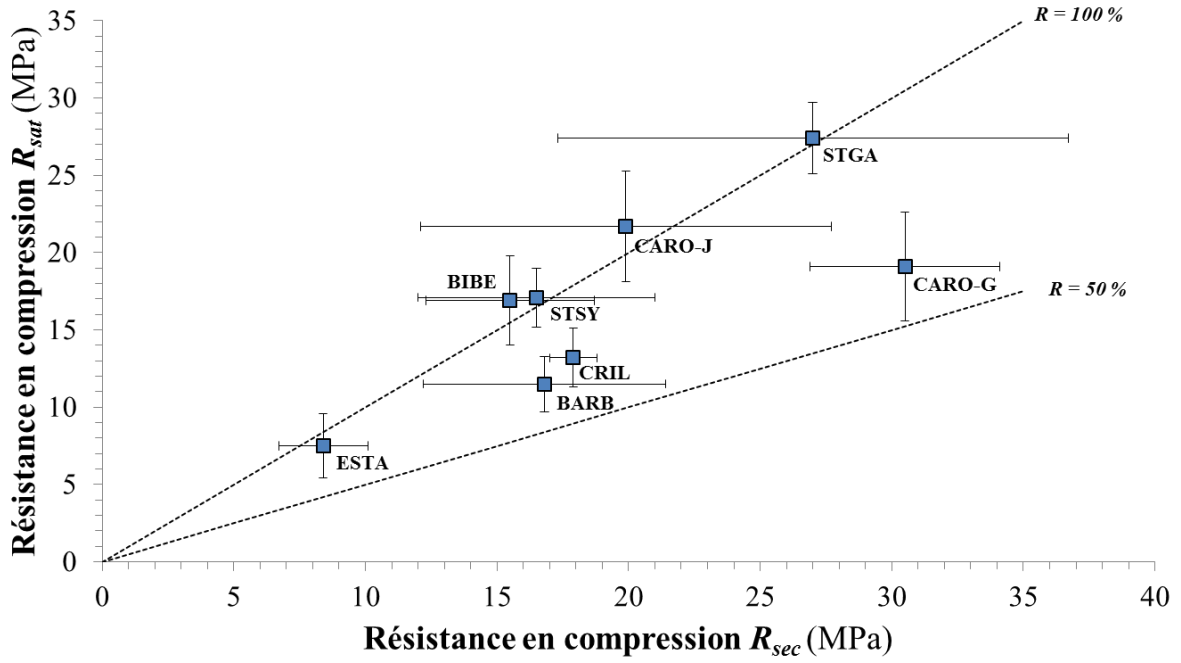


FIGURE IV-17. Comparaison des résistances à la compression uniaxiale à l'état sec (*Rsec*) et saturé en eau (*Rsat*).

Il est à noter que les mesures de résistance à la compression uniaxiale à l'état sec sont associées à un écart-type très important, notamment pour les échantillons CARO-J et STGA. Cette variabilité des valeurs est moins importante sur les résultats obtenus à l'état saturé en eau.

3.3 Variations dimensionnelles

3.3.1 La dilatation hygrique

Le suivi, à l'aide de capteurs de déplacement, de la longueur des éprouvettes au cours du temps et après une augmentation de l'humidité relative de 33 à 70 % puis de 33 à 95 % a permis d'établir les courbes de dilatation hygrique des échantillons (**figures IV-18**). Les valeurs maximales de coefficients de dilatation hygrique acquises dans les deux conditions d'humidité relatives (ε_{70} et ε_{95}) sont présentées dans le **tableau IV-13**.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
ε_{70}	$mm.m^{-1}$	0,11	0,00	0,17	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03	-
ε_{95}		0,27	0,03	0,26	0,11	0,22	0,09	0,08	0,08	-

TABLEAU IV-13. Coefficients de dilatation hygrique des échantillons de « Pierre du Midi » en condition isotherme (23°C) et avec une humidité relative de 70 et 95%.

Etant donné qu'un volume poral plus important est soumis à la condensation des molécules d'eau par l'humidité relative fixée à 95 %, la dilatation hygrique des éprouvettes s'en trouve systématiquement augmentée (**tableau IV-13**). En effet, selon la loi de Kelvin (cf. PARTIE I § II.*2.2*) les modalités de transfert de la vapeur d'eau dans la structure passent de l'adsorption pluri-moléculaire à la condensation capillaire entre 70 et 95 %. Ainsi, l'augmentation de l'humidité relative provoquera la mise en contact de molécules d'eau avec des surfaces de pores plus larges. En utilisant l'équation du rayon de Kelvin, il est possible de définir le rayon maximal des pores dans lesquels l'eau pourra condenser. A 70 % d'humidité relative, ce rayon (r_K) équivaut à 0,003 µm alors qu'à 95 %, il est de 0,02 µm.

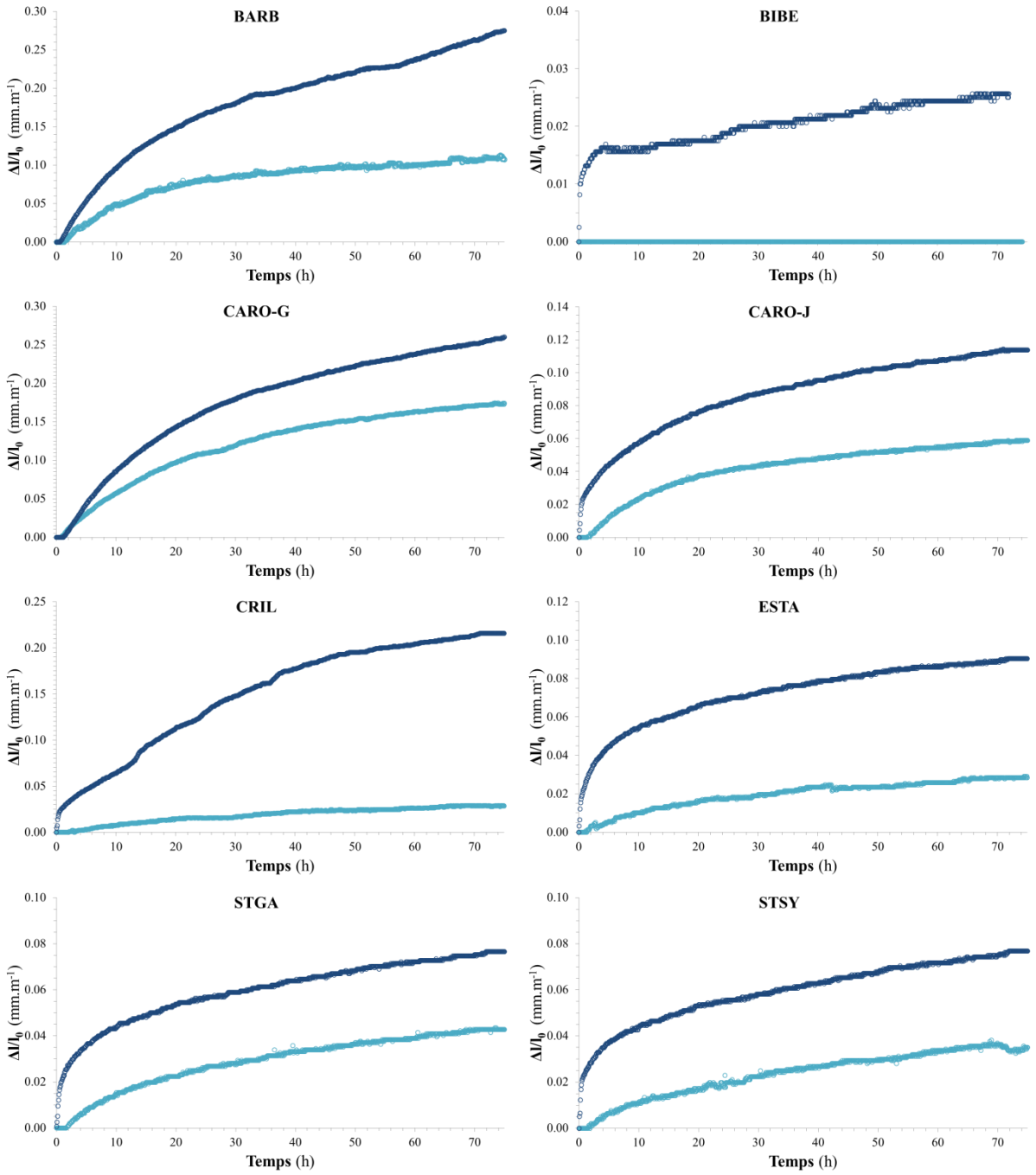


FIGURE IV-18. Courbes dilatométriques des échantillons de « Pierre du Midi ». L'évolution de l'allongement linéaire $\Delta l/l_0$ a été mesurée pour des humidités relatives de 70 % (en bleu clair) et 95 % (en bleu foncé).

En fonction des allongements mesurés, trois groupes d'échantillons peuvent être distingués. Au sein du premier groupe, les échantillons BARB, CARO-G et CRIL montrent des coefficients de dilatation hygrique à 95% d'humidité relative qui dépasse 0,20 $mm.m^{-1}$. Les courbes observées sont marquées par une variation du coefficient directeur entre les vingt premières heures et les cinquante-deux dernières. Par ailleurs, on remarque que ce premier groupe correspond aux trois échantillons unimodaux mis en évidence à l'aide de la porosimétrie mercure. L'échantillon CARO-G présente le plus faible écart entre les deux coefficients de dilatation hygrique. Ceci peut être expliqué par l'importance de la microporosité de cet échantillon (cf. **figure IV-12**). Les molécules d'eau vont donc pouvoir se

condenser sur les surfaces des micropores dès 70 % d'humidité relative. A l'inverse, l'échantillon CRIL ne se dilate pratiquement pas à 70 % (0,03 $mm.m^{-1}$) alors qu'il présente une dilatation hygrique importante à 95 % (0,22 $mm.m^{-1}$). La forte macroporosité de cet échantillon pourrait être une des raisons de cette différence étant donné qu'une humidité relative importante est nécessaire pour que la condensation s'effectue dans les pores les plus larges qui représentent la majorité de la porosité de cet échantillon. L'échantillon BARB, majoritairement mésoporeux, montre un comportement dilatométrique en condition hygrique intermédiaire entre les deux cas précédents.

Le deuxième groupe est composé des échantillons CARO-J, ESTA, STGA et STSY qui montrent des coefficients de dilatation hygrique maximale compris entre 0,08 $mm.m^{-1}$ (STGA) et 0,12 $mm.m^{-1}$ (CARO-J) à 95 % d'humidité relative et entre 0,02 et 0,04 $mm.m^{-1}$ à 70 %. Les échantillons de ce groupe ont la particularité de subir une dilatation hygrique significative (ESTA) dans les premiers instants de l'essai à 95 % (dix premières heures) qui s'atténue par la suite.

Enfin, l'échantillon BIBE, de par son comportement dilatométrique particulier, constitue à lui tout seul un troisième groupe. Les dimensions de cet échantillon ne varient absolument pas au cours de l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à 70 %. A 95 %, on observe une légère et très rapide dilatation (de 0 à 0,02 $mm.m^{-1}$ en 4 heures) qui atteint une valeur maximale de 0,03 $mm.m^{-1}$ au bout de 72 heures.

Il est possible de calculer, à partir de la distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie mercure, la proportion de porosité condensée par une humidité relative de l'air donnée. Sachant que le rayon de pore maximal (rayon de Kelvin) dans lequel l'eau va condenser à 70 % d'HR est de 0,003 µm et que le rayon accessible minimum de la porosimétrie mercure est 0,0036 µm, il est impossible de définir la proportion de porosité condensée à cette humidité relative. Cependant, cela est tout à fait réalisable pour une humidité relative de 95 %, et donc un rayon maximal de 0,02 µm. Le **tableau IV-14** présente les résultats de ce calcul en termes de porosités absolue et relative, sollicitées pour la condensation des molécules d'eau au cours de l'augmentation de l'humidité relative à 95 %.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
$< r_K$	*%*	0,62	0,09	7,52	1,15	0,56	0,17	0,11	0,37	0,17
	% (relatif)	2,49	0,53	40,47	4,95	2,61	0,61	1,22	1,52	0,57

TABLEAU IV-14. Résultats du calcul de la fraction de porosité inférieure au rayon de Kelvin défini pour une humidité relative de 95 %.

Cependant, si l'on s'intéresse à la relation entre la fraction de porosité inférieure au rayon de Kelvin (**tableau IV-14**), c'est-à-dire dans laquelle l'eau peut condenser, et le coefficient de dilatation hygrique (**tableau IV-13**), on remarque que ces deux grandeurs ne sont pas liées. Les variations dimensionnelles en condition hygrique ne sont donc pas proportionnelles à la fraction de la porosité sollicitée par les molécules d'eau. Malheureusement, l'humidité critique, à laquelle apparait la condensation, n'a pu être mesurée car elle nécessite de définir les isothermes d'adsorption et de désorption d'eau. Cette

donnée aurait permis d'évaluer la teneur en eau susceptible d'être fixée au cours des essais de dilatation hygrique.

3.3.2 Les cycles d'adsorption/désorption

En plus des coefficients de dilatation hygrique aux différentes humidités relatives, les variations dimensionnelles des échantillons ont été étudiées au cours de deux cycles d'adsorption/désorption de molécules d'eau imposées par des conditions d'humidité relative à 95 % et à 33 %. Le **tableau IV-15** regroupe les coefficients de dilatation hygrique maximale déterminés à la fin de chacun des deux cycles d'adsorption (ε_1 et ε_2) ainsi que le rapport *Z* entre ces deux valeurs.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
ε_1	$mm.m^{-1}$	0,25	0,03	0,21	0,08	0,08	0,06	0,07	0,06	-
ε_2		0,21	0,03	0,19	0,08	0,09	0,07	0,07	0,08	-
Z	%	119	100	111	100	89	86	100	75	-

TABLEAU IV-15. Coefficients de dilatation hygrique des échantillons de « Pierre du Midi » mesurés après chaque phase d'adsorption. L'écart Z entre ces deux coefficients est aussi présenté.

La réponse dilatométrique des éprouvettes à ces variations est présentée dans la **figure IV-19.**

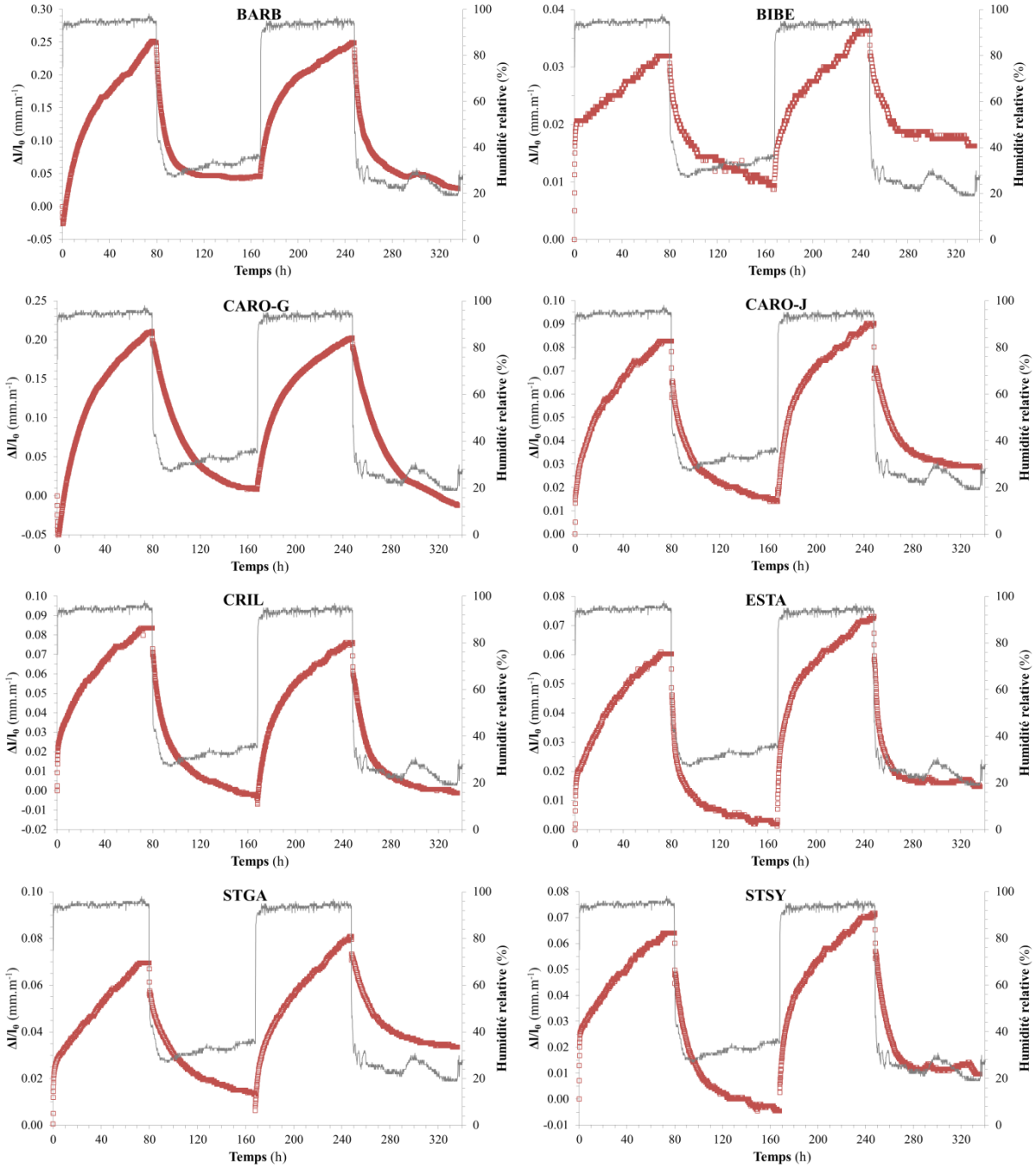


FIGURE IV-19. Suivi dilatométrique (points rouges) des échantillons au cours des cycles d'adsorption/désorption imposés par la variation d'humidité relative (trait gris).

Le premier groupe d'échantillons identifié dans le chapitre précédent montre des coefficients de dilatation hygrique comparable à ceux mesurés précédemment dans le cas de BARB et CARO-G, et bien inférieur dans le cas de CRIL. Ceci suggère de remettre en question l'appartenance de cet échantillon au premier groupe et de le placer plus raisonnablement dans le second groupe.

Ce second groupe d'échantillons (CARO-J, CRIL, ESTA, STGA et STSY) présente les mêmes coefficients de dilatation hygrique que ceux déterminés dans le chapitre précédent ($0{,}06 > \varepsilon > 0{,}09$ mm.m^{-1}). Par ailleurs, le second cycle d'adsorption met en évidence une augmentation de ce coefficient pour ESTA et STSY ($Z < 100$ %).

Enfin, compte tenu de sa très faible dilatation au cours des deux cycles de dilatation hygrique (ε < 0,04 mm.m^{-1}), l'échantillon BIBE est isolé de tous les autres. Les deux coefficients de dilatation mesurés sont équivalents et on observe une contraction plus faible que la dilatation ce qui entraîne une augmentation progressive de la longueur de l'éprouvette.

3.3.3 La dilatation hydrique

Le **tableau IV-16** compile les coefficients de dilatation hydrique maximale (moyenne et écart-type) déterminés au bout de 72 heures d'immersion partielle ainsi que la vitesse V_ε (en mm.m^{-1}.h^{-1}) calculée sur les deux premières heures de l'essai.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
ε_{hyd}	mm.m^{-1}	1,34 ± 0,16	0,02	0,98 ± 0,38	0,07 ± 0,02	0,10 ± 0,05	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,04	0,05 ± 0,02	-
V_ε	mm.m^{-1}.h^{-1}	0,36 ± 0,17	< 0,01	0,12 ± 0,13	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	-

TABLEAU IV-16. Coefficients de dilatation hydrique et vitesse d'expansion au cours des deux premières heures des échantillons de « Pierre du Midi ».

La **figure IV-20** permet de comparer les dilatations hygrique et hydrique des échantillons et d'apprécier l'impact de la migration d'eau en phase liquide dans le comportement dilatométrique.

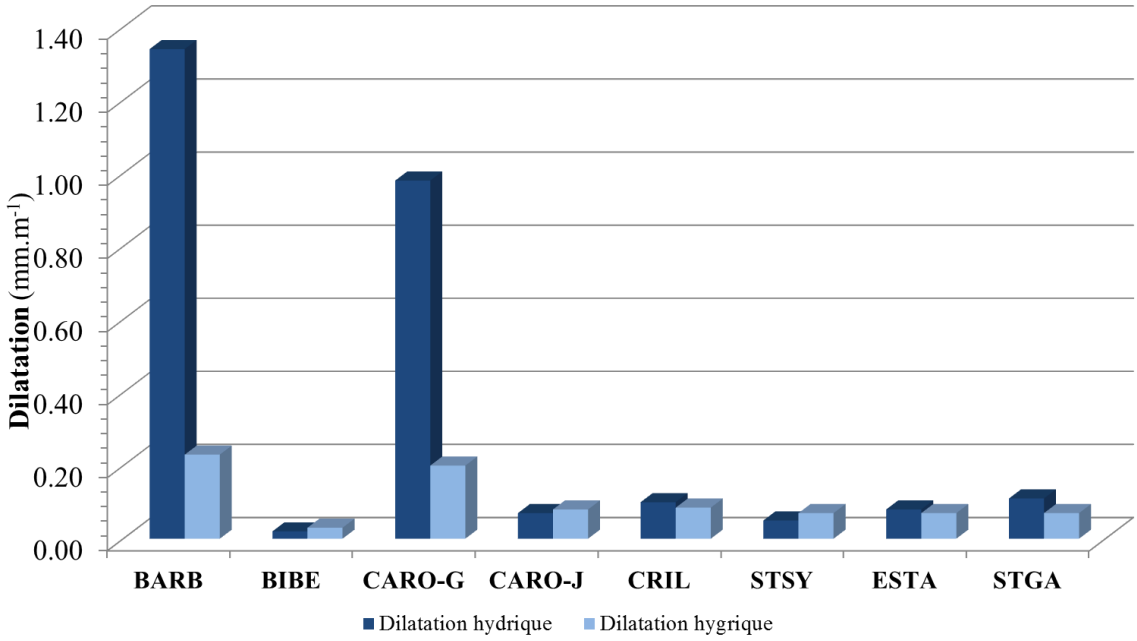


FIGURE IV-20. Dilatation hygrique et hydrique maximales des échantillons.

Le suivi dilatométrique des éprouvettes d'échantillons au cours des 72 heures d'imbibition capillaire est présenté dans la **figure IV-21**.

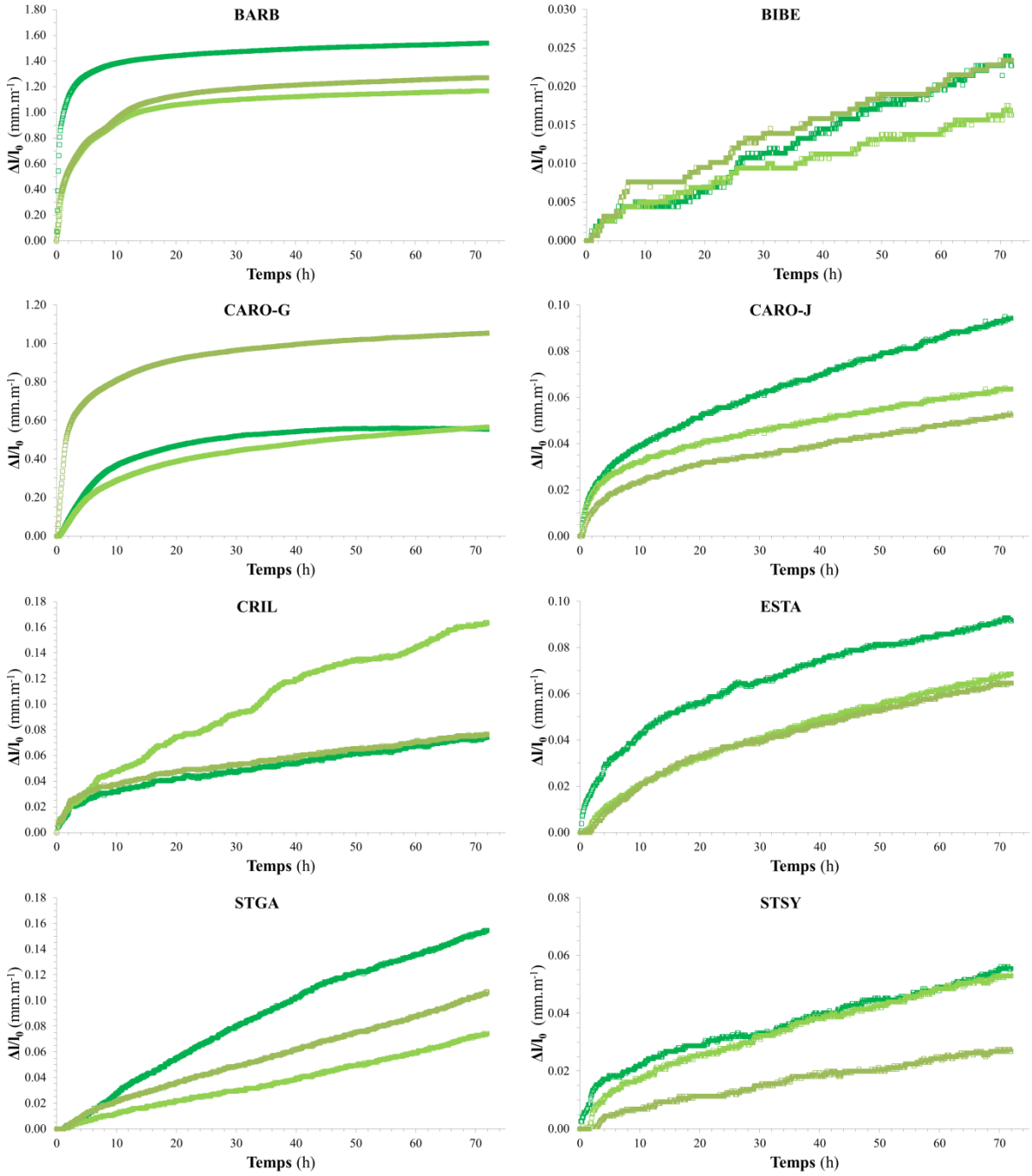


FIGURE IV-21. Courbes dilatométriques des échantillons au cours du temps après imbibition des éprouvettes par de l'eau liquide (dilatation hydrique). Les mesures ont été réalisées sur trois éprouvettes par échantillon.

Le premier groupe d'échantillons (BARB et CARO-G) présente une forte augmentation du coefficient de dilatation hydrique, provoqué par l'immersion des éprouvettes dans l'eau liquide, par rapport au coefficient de dilatation hygrique. En effet, les coefficients de dilatation hydrique maximum vont de 0,50 mm.m-1 (CARO-G) à 1,50 $mm.m^{-1}$ (BARB).

Le deuxième groupe d'échantillons (CARO-J, CRIL, ESTA, STGA et STSY), quant à lui, montre des coefficients de dilatation hydrique comparable aux coefficients de dilatation hygrique (95 %) définis auparavant (**figure IV-20**). L'état de l'eau circulant au sein de ces structures n'a donc qu'un faible impact sur leur comportement dilatométrique. Les coefficients de dilatation hydrique maximum vont de 0,02 $mm.m^{-1}$ (STSY) à 0,16 $mm.m^{-1}$

(CRIL). L'allure des courbes est cependant très différente de celles produites lors de la variation d'humidité relative. Celles-ci laissent supposer que la dilatation maximale des éprouvettes de ce groupe n'est pas atteinte au bout de 72 heures et qu'elle pourrait se poursuivre au-delà.

Enfin, l'échantillon BIBE se démarque des autres car il présente le coefficient de dilatation le moins important (ε_{hyd} < 0,03 mm.m^{-1}). Cependant, et de la même manière que pour les échantillons du groupe précédent, la dilatation maximale ne semble pas être atteinte au bout de 72 heures d'immersion partielle.

En résumé, d'après les résultats de l'étude des variations dimensionnelles des échantillons de « Pierre du Midi », deux échantillons (groupe I) présentent un comportement dilatométrique particulier. Il s'agit des échantillons BARB et CARO-G dont la propension à se dilater est significativement plus importante. Si l'on observe la relation (**figure IV-22**) entre le coefficient de ramollissement (*R*) et le coefficient de dilatation hydrique (ε_{hyd}), on note que les deux types de « Pierre du Midi » les plus sensibles à l'allongement linéaire sont aussi ceux qui voient leur compétence mécanique diminuer suite au remplissage de la porosité par de l'eau liquide.

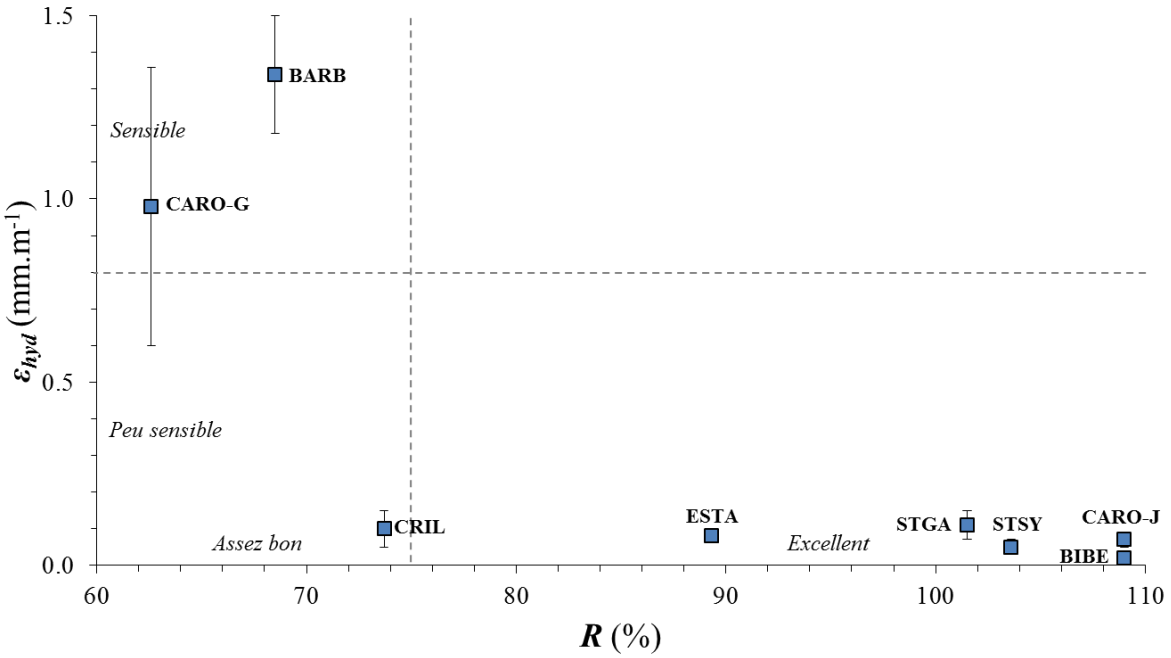


FIGURE IV-22. Relation entre le coefficient de ramollissement hydraulique (*R*) et le coefficient de dilatation hydrique ε_{hyd}. Les qualificatifs définissant les pierres sont tirés des travaux de Félix (1995).

4. Anisotropie des propriétés pétrophysiques

L'indice d'anisotropie *IA* (en %) met en évidence les écarts de valeurs entre les propriétés (prise d'eau massique, coefficient de diffusion, vitesse de propagation des ondes ultrasoniques) mesurées dans le sens perpendiculaire (*1*) et parallèle (2) au litage

stratigraphique. Des valeurs importantes sont notées (**tableau IV-17**) pour les échantillons BIBE, CRIL et STGA et correspondent à une augmentation notamment de la prise d'eau massique (*A*) lorsqu'elle est mesurée parallèlement au litage. Comme cela a pu être remarqué à l'aide de la migration de la frange capillaire, une connectivité plus importante de la porosité le long du litage stratigraphique peut donc être déduite. A l'inverse, l'échantillon CARO-G présente aussi une forte anisotropie mais une prise d'eau massique plus importante dans le sens perpendiculaire au litage.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G
IA (A)	*%*	30,8	70,2	61,9	13,6	79,6	24,5	64,3	18,8	-
IA (D*)	*%*	30,2	26,8	30,6	31,4	32,0	27,9	19,7	27,8	-
IA (Vsec)	*%*	30,9	29,0	10,8	11,7	5,1	10,1	26,6	12,7	-
IA (Vsat)	*%*	7,1	26,2	3,4	8,5	4,5	9,6	15,3	11,9	-

TABLEAU IV-17. Anisotropie des propriétés pétrophysiques des échantillons de « Pierre du Midi ».

IV. DISCUSSION

Les résultats expérimentaux acquis au cours de cette partie ont permis de définir les propriétés physiques intrinsèques de la « Pierre du Midi » ainsi que son comportement hydromécanique. Les résultats ont souligné l'hétérogénéité de cet ensemble de pierres de construction au travers des neuf types échantillonnés. Après un rappel des propriétés intrinsèques de la « Pierre du Midi » et l'étude de leur variabilité, une comparaison avec celles de quelques autres roches sédimentaires françaises utilisées comme pierres de construction sera présentée. De plus, ces propriétés permettent d'estimer la durabilité de ces pierres à l'aide d'indices établis dans la littérature. Ces indices seront calculés et confrontés aux degrés de desquamation en plaques des différents types de « Pierre du Midi » afin de savoir s'ils rendent compte de ce phénomène de dégradation particulier.

1. La « Pierre du Midi » ou les pierres du Midi

L'ensemble des variations d'origine sédimentologique depuis la mise en place des dépôts au sein des plates-formes carbonatées jusqu'aux conditions d'évolution diagénétiques (cf. PARTIE II § IV.4), concourt à l'hétérogénéité des milieux poreux de la « Pierre du Midi ». En effet, la texture héritée de ces processus contrôle les capacités de stockage et de transfert des fluides de ce matériau. Les résultats expérimentaux mettent en évidence cette hétérogénéité au travers des neuf types de pierre étudiés. Le **tableau IV-18** récapitule les principales propriétés de stockage, de transfert des fluides et de comportement mécanique des différents échantillons. Les valeurs moyennes ainsi que les écart-types de ces propriétés du point de vue de la « Pierre du Midi » sont aussi précisés.

A la vue de ce tableau synthétique et sur la base de ces seuls neuf échantillons, il s'avère que la définition de groupes au sein de l'ensemble des « Pierres du Midi » étudié est difficile. En effet, toutes les propriétés de stockage, de transferts ou de comportement hydromécanique sont d'une grande variabilité. Parmi les propriétés mesurées, les plus variables sont la valeur au bleu (*VBS*), les coefficients de capillarité (*B* et *A*), le coefficient de diffusion (D^*) et les coefficients de dilatations hygrique (ε_{95}) et hydrique (ε_{hyd}). Certaines sont même caractérisées par des écart-types plus important que leur valeur moyenne. Ce fait traduit la forte dispersion des valeurs mesurées et l'impossibilité de définir les propriétés physiques de l'ensemble des « Pierres du Midi » par une valeur moyenne. Il semble plus judicieux de considérer cet ensemble de pierres sédimentaires comme un domaine comprenant l'étendue des valeurs présentées que comme un point moyen. Il convient donc de parler des « Pierres du Midi » plutôt que de la « Pierre du Midi ».

		"PIERRE DU MIDI"										
PROPRIETES		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY	VILL-G	*Moyenne*	*E-types*
STOCKAGE	ρ_a	2018	2223	2285	2181	2078	1850	2335	2058	-	***2129***	***159***
	N_t	25,5	16,6	15,0	19,8	23,2	31,7	13,9	24,0	-	***21,2***	***6,0***
	N_{48}	18,2	8,1	14,1	12,7	14,3	24,9	8,6	17,5	-	***14,8***	***5,5***
	S_{48}	0,72	0,49	0,94	0,64	0,62	0,79	0,62	0,73	-	***0,69***	***0,13***
	R_M	1,46	11,22	0,05	2,29	41,73	5,33	1,48	2,39	3,90	***7,76***	***13,15***
	N_μ	4,1	0,9	13,5	4,4	2,5	0,9	1,4	2,6	2,0	***3,6***	***3,9***
	Nm	18,9	8,0	2,8	11,5	4,5	15,9	4,7	19,2	16,7	***10,7***	***6,6***
	NM	2,2	8,3	2,3	7,3	14,5	10,6	3,2	2,5	11,9	***7,0***	***4,7***
	VBS	9,5	1,6	6,8	4,8	4,1	0,4	0,8	5,6	9,6	***4,5***	***3,5***
TRANSFERT	***B***	1,4	4,5	2,7	1,7	5,1	7,5	2,4	3,2	-	***3,6***	***2,0***
	A	0,23	0,47	0,21	0,20	0,72	1,78	0,18	0,47	-	***0,53***	***0,54***
	F	4,2	4,3	4,9	4,1	4,0	4,5	4,7	5,1	-	***4,5***	***0,4***
	D*	13,6	19,9	3,2	5,8	10,7	12,6	6,0	6,7	-	***9,8***	***5,5***
MECANIQUE	V_{sec}	2498	3413	3470	3785	3468	2466	3619	3125	-	***3231***	***498***
	R_{sec}	16,8	15,5	30,5	19,9	17,9	8,4	27,0	16,5	-	***19,1***	***6,9***
	R_{sat}	11,5	16,9	19,1	21,7	13,2	7,5	27,4	17,1	-	***16,8***	***6,2***
	R	68,5	109,0	62,6	109,0	73,7	89,3	101,5	103,6	-	***89,7***	***19,0***
	ε_{95}	0,27	0,03	0,26	0,11	0,22	0,09	0,08	0,08	-	***0,14***	***0,09***
	ε_{hyd}	1,34	0,02	0,98	0,07	0,10	0,08	0,11	0,05	-	***0,34***	***0,51***

TABLEAU IV-18. Principales propriétés pétrophysiques de la « Pierre du Midi ».

Tout d'abord, il apparait que les « Pierres du Midi » ont une porosité totale accessible à l'eau (N_t) qui varie du simple au double (entre 13,9 % et 31,7 %). Cette variabilité de porosité entre des types peu poreux (STGA, CARO-G ou BIBE) et des types très poreux (ESTA) est en accord avec les observations pétrographiques réalisées au cours de la partie II. En effet, il semble que la présence d'une cimentation secondaire (ciment sparitique des échantillons STGA et BIBE) ou d'une matrice calcaréo-marneuse (CARO-G) peut constituer une explication à la présence de faciès peu poreux.

A la suite de la mesure de la porosité libre (N_{48}), le calcul des coefficients d'Hirschwald de ces pierres ne suit pas du tout les variations de porosité. Ceci laisse supposer une large variabilité des réseaux poreux. Cette large variabilité est traduite par la distribution étalée de la taille des rayons d'accès aux pores qui avait été remarquée en porosimétrie mercure. Trois échantillons avaient été caractérisés par un très fort étalement de leur réseau poreux. Il s'agit de BIBE, CARO-J et STGA qui présentent aussi les coefficients d'Hirschwald les plus faibles. A l'autre extrémité, l'échantillon CARO-G présente un coefficient d'Hirschwald très important (0,94) ainsi qu'un faible étalement de la porosité

centré sur la microporosité. Cependant, l'importance de la microporosité des autres échantillons n'est pas liée au coefficient d'Hirschwald.

Par ailleurs, l'importance de la porosité semble conditionner les propriétés de résistance mécanique en compression des différents types de pierre étudiés. La **figure IV-23** illustre ce constat par la relation entre la porosité totale (N_t) et la résistance mécanique à la compression à l'état sec (R_{sec}).

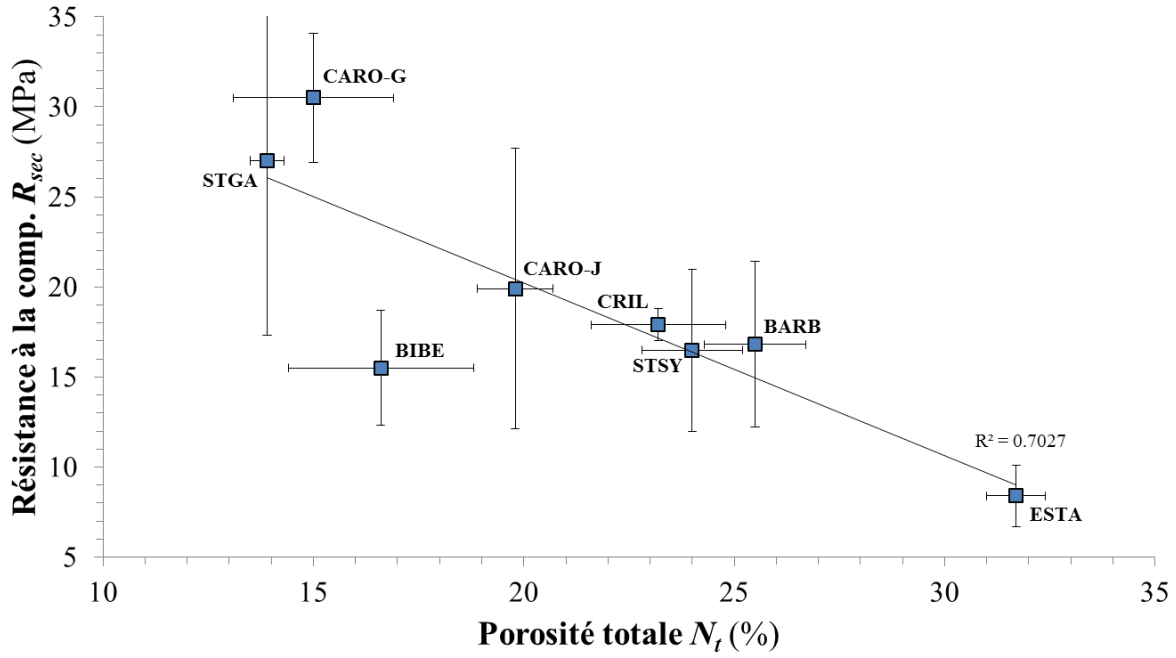


FIGURE IV-23. Relation entre la porosité totale (N_t) et le coefficient de résistance mécanique à la compression (R_{sec}) des différents types de « Pierre du Midi ».

Ceci peut être considéré comme « normal » étant donné qu'à minéralogie des grains comparable, plus le volume d'espaces vides est important, moins les compétences mécaniques d'un matériau seront bonnes (cf. **figure IV-17** et **IV-23**). Les liens entre la porosité et les propriétés mécaniques sont aussi traduits par une dispersion des valeurs comparables pour N_t, N_{48}, R_{sec}, R_{sat}, V_{sec} et V_{sat}.

Les propriétés de transfert, quant à elle, ne semblent à priori pas tout à fait corrélées à l'importance de la porosité. La **figure IV-25** illustre cette relation entre la porosité totale et la capillarité qui met en évidence deux groupes d'échantillon s'écartant de la courbe de tendance. Trois échantillons se retrouvent sous cette dernière, il s'agit des échantillons BARB, CARO-J et STSY. Il s'avère que ces échantillons présentent une importante valeur au bleu (VBS) qui pourrait expliquer leur faible capillarité en regard de leur porosité. En effet, les surfaces minérales hygroscopiques quantifiées par la valeur au bleu peuvent constituer un barrage à la migration capillaire de l'eau si elles sont regroupées au sein de lits sédimentaires par exemple. A l'inverse, les échantillons BIBE et ESTA se trouvent au-dessus de la courbe de tendance (**figure IV-25**). Ceci s'explique, selon la même logique que précédemment, par une très faible valeur au bleu. De fortes valeurs de macroporosité (NM) et de mésoporosité (Nm) ainsi qu'une faible microporosité ($N\mu$) sont aussi notées pour ces échantillons.

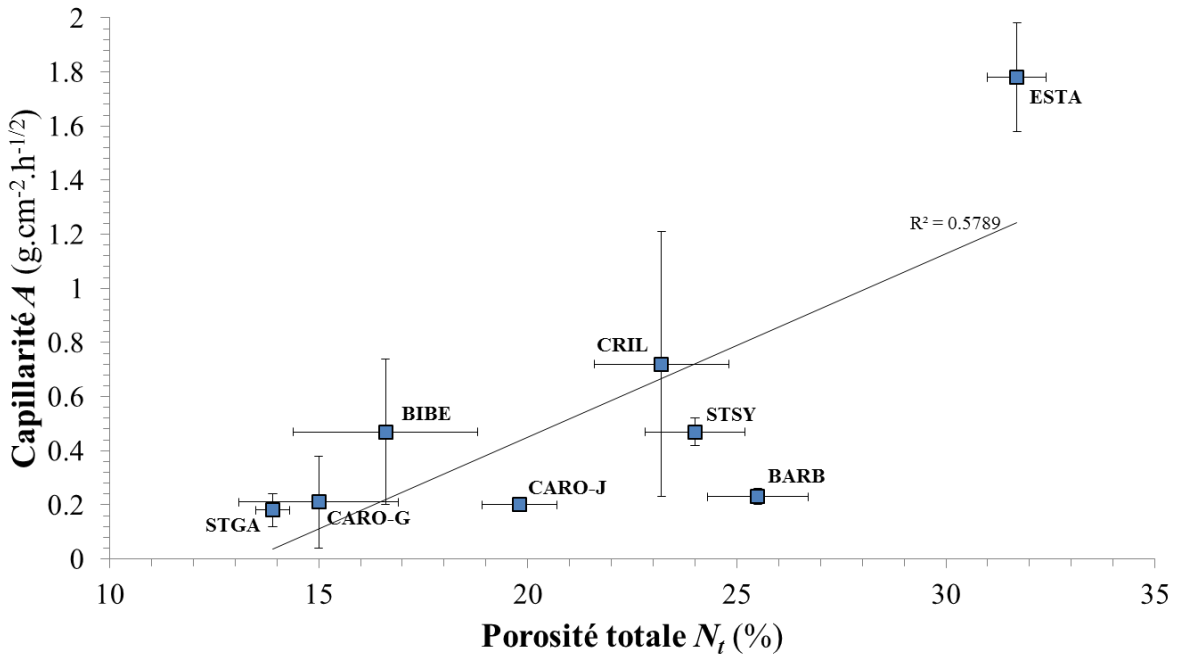


FIGURE IV-24. Relation entre le coefficient de capillarité (A) et la porosité totale (N_t) des différents types de « Pierre du Midi ».

Le flux d'évaporation déterminé sur la première partie des courbes de séchage est peu variable (**tableau IV-18**). Le même constat avait déjà été réalisé par Colas (2011) sur les grès Vosgiens et les grès à Meules. A l'inverse, les coefficients de diffusion (D^*) sont très disparates sans que cela ne puisse être expliqué par les autres propriétés mesurées. La tortuosité des réseaux poreux joue sans doute un rôle important dans la migration des molécules d'eau vers l'extérieur au cours du séchage.

Les propriétés témoignant du comportement hydromécanique (coefficient de ramollissement hydraulique, coefficients de dilatations hygriques et hydriques) sont, elles aussi, très étendues. Elles sont, de plus en accord les unes avec les autres. En effet, une absence de ramollissement ($R \approx 100\%$) est constatée sur les pierres qui ne présentent pas de comportement dilatométrique. A l'inverse, un fort ramollissement ($R \approx 60\%$) est observé sur les pierres aux variations dimensionnelles importantes. Ces propriétés comportementales semblent reliées à la valeur au bleu mais pas spécialement à la distribution de la taille des pores (microporosité par exemple).

Ces propriétés hydromécaniques permettent de mettre en évidence le comportement particulier des échantillons BARB et CARO-G. Il est à noter que ces deux échantillons présentent, en plus d'un fort comportement dilatométrique, une valeur au bleu importante, des coefficients de capillarité faibles, et un faible coefficient de ramollissement hydraulique ($R < 70\ \%$). Avant toute interprétation d'ordre statistique (cf. PARTIE V), il est important de rappeler que ces deux échantillons représentent des types de « Pierre du Midi » dont le degré de desquamation en plaques a été estimé comme fort.

2. Situation parmi les pierres sédimentaires françaises

Le chapitre précédent a permis de décrire les différents milieux poreux rencontrés, tant du point de vue qualitatif que quantitatif, au sein de la famille des « Pierres du Midi ». Cette famille de pierres va maintenant être comparée avec quelques autres roches sédimentaires françaises utilisées comme pierres de construction. Pour chacune des propriétés des « Pierres du Midi », l'étendue (minimum et maximum) des valeurs présentées dans le **tableau IV-18** a été reportée. Pour les autres familles de pierres, les résultats extraits de la bibliographie (Noël, 1970 ; Le Mausolée, 1976 ; Dessandier, 1995 ; Dessandier *et al.*, 2000 ; Platroz *et al.*, 2006 et Colas, 2011) ont été utilisés.

2.1 Les familles de pierres sédimentaires françaises

Le **tableau IV-19** introduit l'origine géographique et géologique des six grandes familles de pierres sédimentaires françaises utilisées pour la comparaison avec notre étude de la « Pierre du Midi ».

TYPE DE PIERRE	Origine	Etage géologique
Banc Franc de Paris	Paris (75)	Lutétien (48,6 - 40,4 Ma)
Tuffeau de Touraine	Vienne (86), Indre (36), Maine-et-Loire (49)	Turonien (93,5 - 89,3 Ma)
Pierre de Saint-Maximin	Oise (60)	Lutétien (48,6 - 40,4 Ma)
Pierre de Migné	Vienne (86)	Callivien (164,7 - 161,2 Ma)
Grès à Meules	Bas-Rhin (67), Haut-Rhin (68)	Buntsandstein Sup (225 Ma)
Grès Vosgien	Bas-Rhin (67), Haut-Rhin (68)	Buntsandstein Moy (245 Ma)
Pierre du Midi	Bouches-du-Rhône (13), Vaucluse (84)	Miocène (23,5 - 5,3 Ma)

TABLEAU IV-19. Liste des principales pierres de construction d'origine sédimentaire utilisées pour la comparaison avec la « Pierre du Midi ».

Ces pierres ont été choisies en raison de leur emploi généralisé dans leur région d'origine, mais aussi pour avoir été suffisamment étudiées par le passé. De plus, il s'avère que certaines d'entre elles (Tuffeau de Touraine, Grès à Meules et Grès Vosgien) sont, comme la « Pierre du Midi », touchées par le phénomène de desquamation en plaques (Dessandier, 1995 ; Félix, 1995 ; Colas, 2011).

2.2 Propriétés de stockage des fluides

Le **tableau IV-20** montre les propriétés de stockage des fluides des grandes familles de pierres sédimentaires françaises à comparer avec celles de la « Pierre du Midi ». Trois propriétés ont été retenues pour cette comparaison : la porosité totale (N_t), la porosité à 48 heures (N_{48}) et le coefficient d'Hirschwald (S_{48}).

TYPE DE PIERRE	*Nt (%)*	N_{48} *(%)*	S_{48}
Banc Franc de Paris	19,5 ± 3,5	11,5 ± 2,1	0,60 ± 0,04
Tuffeau de Touraine	45,0 ± 8,5	41,5 ± 4,9	0,87 ± 0,06
Pierre de Saint-Maximin	36,0 ± 7,1	25,0 ± 7,1	0,75 ± 0,01
Pierre de Migné	25,0 ± 4,2	22,0 ± 4,2	0,88 ± 0,04
Grès à Meules	22,5 ± 2,1	14,5 ± 2,1	0,66 ± 0,02
Grès Vosgien	21,0 ± 1,4	14,5 ± 0,7	0,64 ± 0,03
Pierre du Midi	13,9 - 31,7	8,1 - 24,9	0,49 - 0,94

TABLEAU IV-20. Propriétés de stockage des fluides des principales pierres de construction d'origine sédimentaire.

Ce tableau montre tout d'abord que l'étendue des résultats par propriétés de la « Pierre du Midi » est plus importante en comparaison avec la plupart des autres pierres sédimentaires (Tuffeau de Touraine et Pierre de Saint-Maximin mis à part). Ceci est notamment visible pour le coefficient d'Hirschwald. L'étalement de ces valeurs illustre l'hétérogénéité des faciès déjà mise en évidence. Cet ensemble de pierre est donc l'un des plus hétérogènes qui soit en matière de stockage des fluides au sein du milieu poral.

Sur la base de ces trois propriétés de stockage des fluides, la « Pierre du Midi » apparait comme intermédiaire entre des pierres très poreuses comme le « Tuffeau de Touraine » et celles un peu moins poreuses comme le « Banc Franc de Paris ». De cette manière, la « Pierre du Midi » semble comparable aux deux types de grès provenant de l'Est de la France (Grès à Meules et Grès Vosgiens).

2.3 Propriétés de transfert des fluides

Le **tableau IV-21** regroupe les coefficients définissant les propriétés de transfert des fluides des grandes familles de pierres sédimentaires françaises. Ces coefficients traduisent les phénomènes de capillarité (B et A) et d'évaporation (F et D^*).

TYPE DE PIERRE	B ($cm.h^{-1/2}$)	A ($g.cm^{-2}.h^{-1/2}$)	F ($10^{-3}\ g.cm^{-2}.h^{-1}$)	D^* ($10^{-2}\ g.cm^{-2}.h^{-1/2}$)
Banc Franc de Paris	-	0,12 ± 0,04	1,9 ± 0,1	-
Tuffeau de Touraine	6,7 ± 1,9	2,24 ± 0,93	1,6 ± 0,2	-
Pierre de Saint-Maximin	-	3,31 ± 3,27	2,0 ± 0,1	-
Pierre de Migné	-	2,00 ± 0,76	1,7 ± 0,2	-
Grès à Meules	1,7 ± 0,5	0,19 ± 0,06	4,6 ± 0,5	7,3 ± 3,8
Grès Vosgien	0,5 ± 0,4	0,03 ± 0,01	5,1 ± 0,7	10,5 ± 1,3
Pierre du Midi	1,4 - 7,5	0,18 - 1,78	4,0 - 5,1	3,2 - 19,9

TABLEAU IV-21. Propriétés de transfert des fluides des principales pierres de construction d'origine sédimentaire.

Les données présentées dans le **tableau IV-21** montrent que les coefficients de transfert hydrique ne sont pas corrélés entre eux. En effet, les pierres qui présentent les plus fortes propriétés d'imbibition capillaire *A* et *B* (« Tuffeau de Touraine », « Pierre de Saint-Maximin ») ne sont pas celles qui sèchent le plus vite. A nouveau, la « Pierre du Midi » présente des propriétés intermédiaires. Afin de s'en rendre compte, la relation entre la porosité totale (N_t) et le coefficient de prise d'eau massique par capillarité (A) est présentée dans la **figure IV-25**. Il est à noter que ce type de graphique est largement utilisé pour comparer différentes pierres de construction notamment dans le cadre de la campagne de remplacement.

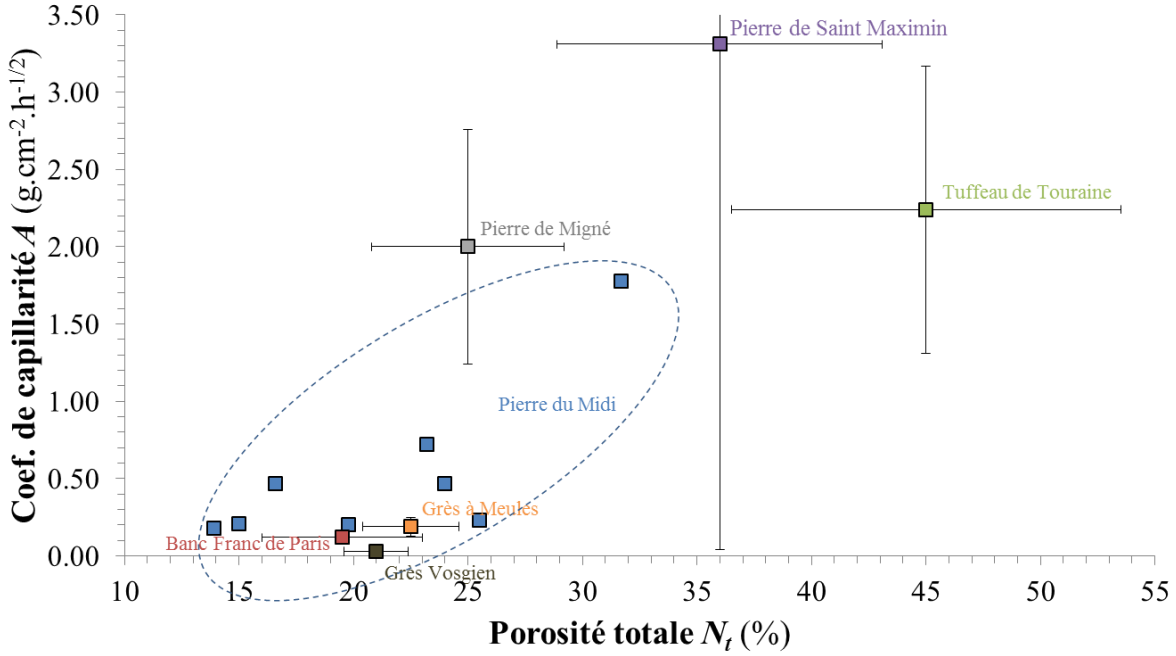


FIGURE IV-25. Relation entre la porosité totale (N_t) et le coefficient de prise d'eau massique (A) des grandes familles de pierres sédimentaires françaises.

Une fois de plus, et en termes de propriétés de transfert des fluides, la « Pierre du Midi » ne présente pas la variabilité la plus importante en comparaison de la Pierre de Saint

Maximin ou du Tuffeau de Touraine par exemple. Ces propriétés font d'elle une pierre peu poreuse et relativement peu capillaire comparativement aux autres pierres sédimentaires.

2.4 Comportement hydromécanique

Le **tableau IV-22** présente les propriétés permettant d'évaluer la compétence mécanique (V_{sec}, R_{sec} et R) ainsi que le comportement dilatométrique (ε_{hyd}) des grandes familles de pierres sédimentaires françaises.

TYPE DE PIERRE	V_{sec} ($m.s^{-1}$)	R_{sec} (MPa)	R (%)	ε_{hyd} ($mm.m^{-1}$)
Banc Franc de Paris	2790 ± 330	29,8 ± 14,4	71,8 ± 8,5	-
Tuffeau de Touraine	1871 ± 205	10,2 ± 0,7	57,1 ± 5,3	0,43 ± 0,07
Pierre de Saint-Maximin	3000 ± 500	11,2 ± 8,6	75,2 ± 1,9	0,67 ± 0,29
Pierre de Migné	2990 ± 280	18,0 ± 3,7	69,4 ± 4,7	0,36 ± 0,06
Grès à Meules	-	-	-	0,59 ± 0,32
Grès Vosgien	2425 ± 225	65,0 ± 9,0	-	0,26 ± 0,19
Pierre du Midi	2466 - 3785	8,4 - 30,5	62,5 - 109,0	0,02 - 1,34

TABLEAU IV-22. Comportement hydromécanique des principales pierres de construction d'origine sédimentaire.

La relation entre la porosité libre des pierres et leur coefficient de dilatation hydrique (**figure IV-26**) permet de mettre en évidence que l'importance des dilatations développées n'est pas proportionnelle à la quantité d'eau pouvant être stockée par le matériau. Une fois de plus, la « Pierre du Midi » semble être comparable aux Grès à Meules ainsi qu'aux Grès Vosgiens.

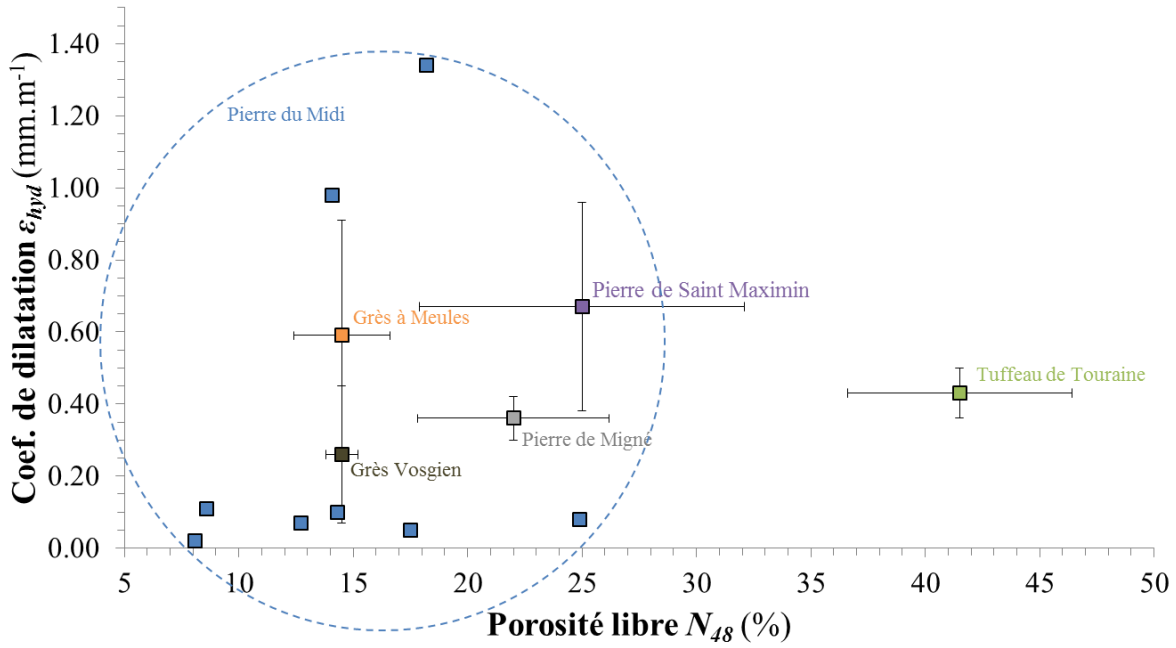


FIGURE IV-26. Relation entre la porosité libre (N_{48}) et le coefficient de dilatation hydrique (ε_{hyd}) des grandes familles de pierres sédimentaires françaises.

Le peu de données disponibles sur ces caractéristiques d'ordre mécanique rend cependant la comparaison difficile. Malgré tout, la relation entre la résistance à la compression à l'état saturé en eau (R_{sat}) et le coefficient de dilatation hydrique (ε_{hyd}) permet de comparer quatre grands types de pierres sédimentaires entre elles. Cette relation est présentée dans la **figure IV-27**.

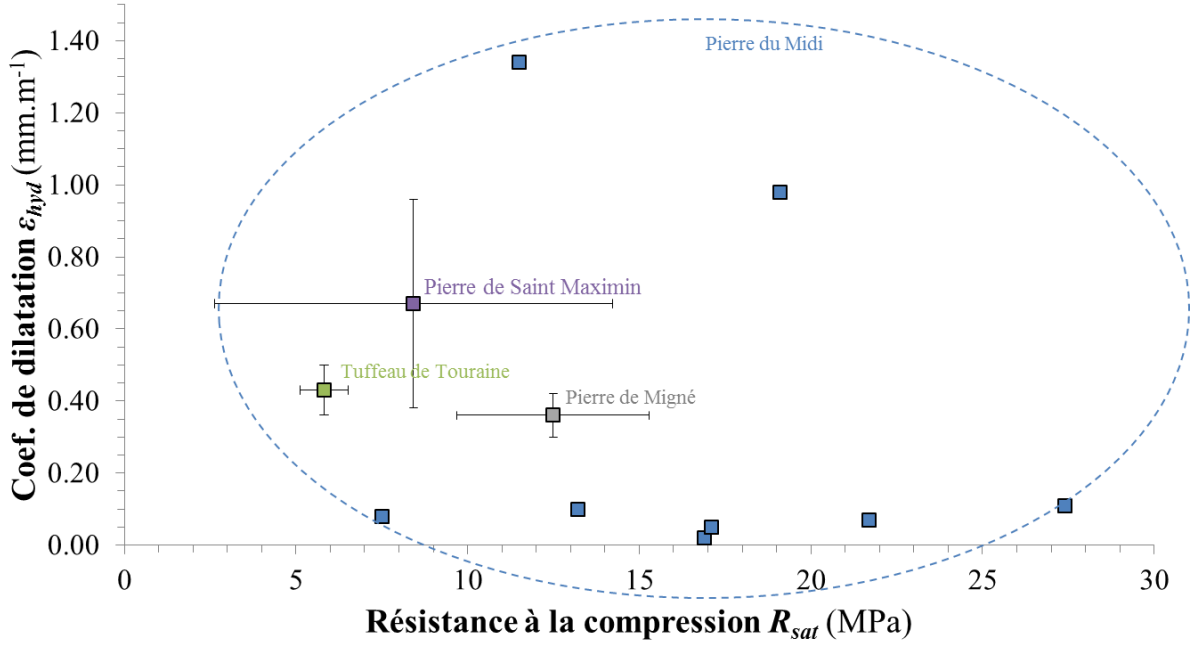


FIGURE IV-27. Relation entre le coefficient de résistance à la compression à l'état saturé en eau (R_{sat}) et le coefficient de dilatation hydrique ε_{hyd} des grandes familles de pierres sédimentaires françaises.

Il s'avère que le comportement hydromécanique moyen de la « Pierre du Midi » est sensiblement meilleur que celui des autres pierres sédimentaires françaises. Cependant, ce constat est fortement balancé par la disparité des valeurs au sein du lot d'échantillons étudiés (cf. **figure IV-23**). En effet, les pierres comme la pierre d'Estaillades (ESTA) ou la pierre de Saint-Gabriel (STGA) présentent des comportements hydromécaniques meilleurs que ceux des autres pierres. A l'inverse, les pierres de Barbentane (BARB) et de Caromb Grise (CARO-G) montrent un comportement hydromécanique moins bon que la plupart des pierres sédimentaires françaises.

3. Durabilité de la « Pierre du Midi »

A l'issue de la définition des propriétés intrinsèques de la « Pierre du Midi », il est envisageable d'en prédire la durabilité au travers de plusieurs indices proposés dans la littérature. Après un rappel de cette notion, la durabilité des différents échantillons sera définie. La pertinence des résultats de cette approche sera discutée en fonction du phénomène de desquamation en plaques et des différents degrés établis lors de la partie II.

3.1 La notion de durabilité

La durabilité est une notion qui a pour objet de décrire ou de quantifier le comportement dans le temps (à l'échelle historique d'après Livingstone, 1988) d'une pierre extraite de son milieu naturel (formation géologique) et soumise à divers facteurs d'altération de par sa mise en œuvre sur un monument (Winkler, 1994). De ce fait, cette notion constitue un moyen de prédiction qui tend à être directement appliquée pour des problématiques de conservation.

3.2 Estimation de la durabilité de la « Pierre du Midi »

Afin de quantifier la durabilité des pierres de construction plusieurs indices ont été proposés. Parmi ceux-là, quatre ont été retenus pour définir la durabilité de la « Pierre du Midi ». Ces quatre indices traduisent respectivement l'influence de plusieurs propriétés pétrophysiques dans l'altérabilité.

3.2.1 Les différents indices de durabilité

Le rôle de la microporosité dans la sensibilité des pierres à l'altération a été mis en évidence par de nombreux auteurs (Cardell *et al.*, 2003 et Benavente *et al.*, 2004). A ce titre, une pierre est considérée d'autant plus sensible à l'altération que sa proportion de micropores est plus élevée. Sur cette base, Ordonez *et al.* (1997) ont défini un estimateur de la durabilité (*DDE*). Le calcul de ce dernier est fondé sur la porosité ouverte et la distribution des accès aux pores obtenue par la porosité au mercure. L'indice DDE est exprimé par l'**équation IV-28** :

$$DDE = \sum \frac{v_{(r)}}{r} N_{Hg} \qquad (IV\text{-}28)$$

avec $v_{(r)}$: le volume de mercure introduit dans le rayon r et N_{Hg} : la porosité ouverte au mercure. L'indice *DDE* s'exprime en μm^{-1} et est d'autant plus faible que le matériau est jugé durable.

Les propriétés de résistances mécaniques ont aussi été largement interprétées comme étant des facteurs influençant la durabilité des pierres (Delgado-Rodrigues, 2001 ; Dessandier *et al.*, 2002 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2002). Ainsi, en reprenant l'estimateur microstructural défini auparavant (*DDE*), Benavente et al. (2004) intègrent ces propriétés mécaniques pour définir un estimateur pétrophysique de durabilité noté *PDE* (**équation IV-29**) :

$$PDE = \frac{DDE}{\sigma} \qquad (IV\text{-}29)$$

avec σ : une caractéristique mécanique (telle que le module d'élasticité ou la résistance à la traction, à la compression ou à la flexion). En considérant la résistance à la compression (R_c en MPa) dans l'**équation IV-29**, le paramètre *PDE* s'exprime en $m.kg^{-1}$. Une pierre sera théoriquement d'autant plus durable que la valeur de l'indice *PDE* sera faible.

En plus de la microstructure et des caractéristiques mécaniques, la dilatation hydrique des pierres fait partie des facteurs ayant un impact sur leur durabilité. Une dilatation importante est considérée comme un facteur défavorable à la tenue d'une pierre du fait des déformations périodiques qu'elle impose à la structure (Colas, 2011). Afin d'intégrer ce paramètre dans l'évaluation de la durabilité, Delgado-Rodrigues (2001) propose l'indice de durabilité noté *IRD*. Ce dernier s'exprime selon l'**équation IV-30** :

$$IRD = \frac{R_c/R}{(N_t + 2\varepsilon_{hyd})} \qquad (IV\text{-}30)$$

avec R_C : la résistance à la compression (MPa) dont la valeur est normalisée par R égal à 1 MPa ; N_t : la porosité totale (sans unité, comprise entre 0 et 1) et ε_{hyd} : le coefficient de dilatation hydrique (10^{-4}). L'indice *IRD* (sans unité) est d'autant plus important que la durabilité de la pierre est bonne.

Enfin, en utilisant les propriétés mécaniques (résistance à la compression, R_c), de stockage (coefficient d'Hirschwald, S_{48}), de transfert (coefficient de prise d'eau massique, A)

et minéralogique (capacité d'adsorption de bleu de méthylène, *VBS*), Dessandier *et al.* (2002) ont proposé un indice dit de durabilité et de compatibilité (*IDC*). La méthode de calcul de cet indice implique de se référer à une échelle de valeur permettant d'attribuer un point équivalent de durabilité allant de 0 à 9 pour R_c, S_{48} et *A*. Les trois points équivalents de durabilité sont mis bout à bout et complétés par une lettre traduisant la capacité d'adsorption au bleu de méthylène (*VBS*). La lettre A (pour absence) est utilisée lorsque la *VBS* est inférieur à 5 $mg.g^{-1}$ et la lettre P (pour présence) est utilisée dans le cas inverse (VBS > 5 $mg.g^{-1}$). Plus l'*IDC* est élevé, plus la pierre est qualifiée de durable.

Le **tableau IV-23** présente les résultats obtenus à la suite du calcul de ces quatre indices de durabilité (*DDE*, *PDE*, *IRD* et *IDC*) pour les huit échantillons (sauf VILL-G) de « Pierre du Midi ». Le degré de desquamation en plaques (°*D* avec : - = 1 ; + = 2 et ++ = 3) de chacun de ces échantillons y est aussi rappelé.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY
DDE	μm^{-1}	2,9	0,3	13,7	3,9	2,2	1,1	0,2	1,7
PDE	$m.kg^{-1}$	0,17	0,02	0,45	0,20	0,12	0,13	0,01	0,10
IRD		0,6	27,4	1,5	12,5	8,0	4,4	11,5	13,3
IDC		357P	395A	617P	377A	373A	141A	577A	355P
°D		3	3	3	2	2	1	1	2

TABLEAU IV-23. Principaux indices de durabilité et degré de desquamation en plaques des différents types de « Pierre du Midi ».

3.2.2 Pertinence des indices par rapport au phénomène de desquamation en plaques

Tout d'abord, les indices de durabilité *DDE* et *PDE* permettent de distinguer les échantillons STGA et BIBE d'une part, et l'échantillon CARO-G d'autre part, des autres échantillons. Le premier lot d'échantillon (STGA et BIBE) présente une durabilité qui peut être qualifiée de bonne. Ceci n'est pas en accord avec les degrés de desquamation radicalement différents établis pour ces deux types de « Pierre du Midi ». A l'inverse, l'échantillon CARO-G présente des indices *DDE* et *PDE* témoignant d'une faible durabilité et qui s'accordent avec son degré de desquamation en plaques. En fonction de ces deux indices, la durabilité du reste des échantillons (BARB, CARO-J, CRIL, ESTA et STSY) peut être jugée d'intermédiaire par rapport aux cas extrêmes décrits précédemment. Cependant, les degrés de desquamation en plaques de ces différents types de pierre s'étendent entre 1 et 3. Ceci sous-entend que les nuances d'altérabilité du phénomène en question ne sont pas prises en compte par ces deux indices.

L'indice de durabilité *IRD* semble être légèrement plus pertinent pour prédire l'altérabilité des « Pierres du Midi » vis-à-vis du phénomène de desquamation en plaques. En effet, les échantillons pouvant être qualifiés comme étant les moins durables par cet indice (BARB et CARO-G) sont aussi ceux qui présentent les degrés de desquamation les plus importants (3 : ++). Néanmoins, il est important de noter que les propriétés intrinsèques de

l'échantillon BIBE conduisent à le considérer comme durable alors que ce type de pierre a été défini comme très sensible à la desquamation en plaques. Cette incohérence avait déjà été mise en évidence dans la partie précédente (cf. PARTIE III § IV.2). En ce qui concerne les autres échantillons (CARO-J, CRIL, ESTA, STGA et STSY) les indices de durabilité sont relativement en accord avec les degrés de desquamation en plaques. Seul l'échantillon ESTA présente un indice *IRD* lui attribuant une faible durabilité alors que ce type de pierre est affranchi du phénomène de desquamation en plaques.

Enfin, le dernier indice calculé (*IDC*) ne permet pas non plus de rendre compte fidèlement la durabilité des pierres en fonction du phénomène étudié au cours de ce travail. La durabilité des échantillons CARO-G et ESTA est à nouveau incohérente avec leur degré de desquamation en plaques. De plus, les valeurs d'*IDC* des échantillons BARB, BIBE, CARO-J, CRIL et STSY sont relativement homogène alors que leurs degrés de desquamation en plaques varient. Cependant, il est à noter que la lettre présente en fin d'indice (A ou P) semble apporter un complément pertinent quant à la prise en compte de la desquamation en plaques dans l'évaluation de cet indice.

Les indices de durabilité utilisés dans ce travail ont prouvé leur bien-fondé dans le cadre des types de pierre sur lesquels ils ont été définis d'une part, et en fonction des phénomènes d'altération pour lesquels ils ont été utilisés d'autre part. Cependant, le manque de pertinence de ces différents indices vis-à-vis de la prédiction de l'altérabilité par desquamation en plaque suggère que tous les facteurs intrinsèques pouvant impacter sur la durabilité des pierres ne sont pas pris en compte. L'emploi de ces indices à des visées prédictives doit donc être restreint aux phénomènes de dégradation pour lesquels ils ont été établis. Les résultats acquis sur la « Pierre du Midi » ont montré qu'une extension de leur utilisation au phénomène de desquamation en plaques entraînerait indubitablement des erreurs dans l'appréciation de la durabilité. Ainsi, la notion générale de durabilité semble être difficilement quantifiable tant les phénomènes et les facteurs qui l'influencent sont nombreux.

BIBLIOGRAPHIE

Amorosi A. (1997). Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. *Sedimentary Geology*, **109**, p. 135-153.

Aze S. (2005). Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du patrimoine – Etude expérimentale des altérations observées sur les peintures murales. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III, 208 p.

Benavente D., Garcia Del Cura M.A., Fort R. & Ordonez S. (2004). Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Engineering Geology*, 74, p. 113-127.

Bigas, Bromblet P., Martinet G. (2009). Pierre et Patrimoine. Acte Sud

Bouchet A., Meunier A. & Sardini P. (2000). Minéraux Argileux : Structure cristalline, identification par diffraction des rayons X. *Bull. Centre Rech. Elf Explor. Prod.*, Pau, Mém. 23, 136 p.

Boulvain F. (2008). Identification microscopique des principaux constituants des roches sédimentaires (notes et travaux pratiques). Cours en ligne de l'Université de Liège, 54 p.

Bousquié P. (1979). Texture et porosité des roches calcaires. Thèse docteur ingénieur, Université Paris VI, 191 p.

Cardell C., Rivas T., Mosquera M.J., Birginie J.M., Moropoulou A., Prieto B., Silva B. & Van Grieken R. (2003). Patterns of damage in igneous and sedimentary rocks under conditions simulating sea-salt weathering. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 28, p. 1-14.

Chabas A. (1997). Rôle de l'environnement atmosphérique marin dans la dégradation des marbres et du granite de Delos (Cyclades – Grèce). Thèse de doctorat, Université de Paris XII-Val de Marne, 204 p.

Chamley H. (1987). Sédimentologie. Ed. Dunod, 175 p.

Chatzis I. & Dullien F.A.L. (1981). Mercury curves of sandstones. Mechanisms of mercury penetration and withdrawal. *Powder Technology*, 29, p. 117-125.

Colas E. (2011). Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel des grès du Buntsandstein : contribution à la sélection de faciès de restauration. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 319 p.

Colas E., Mertz J.D., Thomachot-Schneider C., Barbin V. & Rassineux F. (2011). Influence of the clay coating properties on the dilation behavior of sandstones. *Applied Clay Science*, 52, p. 245-252.

Cranck J. (1975). The mathematics of diffusion. *2nd Ed. Clarendon Press Oxford*, 414 p.

Daian J.F. & Laurent J.P. (1993). Structure poreuse et transport d'humidité dans les roches. *La pierre des monuments dans son environnement physique, Cours Doctoral Européen*, Ravello/Roma.

Delgado-Rodrigues J. (2001). Swelling behavior of stones and its interest in conservation. An appraisal. *Materiales de construccion*, 51, p. 183-195.

Désarnaud J. (2009). Mécanisme de croissance et de dissolution de cristaux de KCl sous charge : Apport dans la connaissance des mécanismes d'altérations des pierres par les sels. Thèse de doctorat, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, 197 p.

Dessandier D. (1995). Etude du milieux poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de touraine : application à la durabilité des pierres en œuvre. Thèse de doctorat, Université Sciences de la Terre de Tours, BRGM, 279 p.

Dessandier D., Auger P., Haas H. & Hugues G. (2000). Guide méthodologique de sélection des pierres des monuments en termes de durabilité et compatibilité. BRGM/RP-50137-FR, 76 p.

Dessandier D., Blanc A., Bromblet P., Mertz J.D. (2002). Durabilité et compatibilité des pierres des monuments : proposition d'une méthodologie de sélection. *Pierre actual*, 791, p. 66-75.

Dobereiner L. & De Freitas M.H. (1986). Geotechnical properties of weak sandstones. *Geotechnique*, 36, p. 79-94.

Dullien F.A.L. (1992). Porous media : fluid transport and pore structure. *2nd Ed. By Academic Press*, 574 p.

Dunham R.J. (1962). Classification of carbonates rocksadding to depositional texture. *In : W.E. Ham Ed., Classification of carbonate rocks.* A.A.P.G., Tulsa, p. 108-121.

Felix C. (1995). Choix des grès tendres du Plateau suisse pour les travaux de conservation. *In : Renato, Pancella (Ed.), Proceeding of the 1995 LCP Congress*, Montreux, p. 45-71.

Franzini M., Leoni L., Lezzerini M. & Cardelli R. (2007). Relationships between mineralogical composition, water absorption and hydric dilatation in the « Macigno » sandstones from Lunigiana (Massa, Tuscany). *European Journal of Mineralogy*, 19, p. 113-123.

Fripiat J., Chaussidon J. & Jelli A. (1971). Chimie physique des phénomènes de surface. *Ed. Masson & Cie*, Paris, 387 p.

Geraud Y. (1991). Déformation thermomécanique et porosité des roches granitiques. Evolution des espaces poreux. Thèse de doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I), 329 p.

Giresse P., Wiewiora A & Grabska D. (2004). Glauconitization processes in the northwestern Mediterranean (Gluf of Lions). *Clay Minerals*, **39**, p. 57-73.

Gueguen Y. & Palciauskas V. (1992). Introduction à la physique des roches. *Ed. Hermann*, 299 p.

Hammecker C. (1993). Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 254 p.

Jeannette D., Brillanceau A., Philippon J., Louail J., Macaire J.J. & Ozouf J.C. (1985). Rapport sur les tuffeaux de l'Abbaye de Fontevraud. *A.N.A.H.*, 15 p.

Jeannette D. (1994). Transferts capillaires dans les roches. La pierre des monuments dans son environnement physique et culturel. Cours Doctoral Européen. Ravello/Florence.

Jimenez-Gonzalez I., Rodriguez-Navarro C. & Scherer G.W. (2002). Hygric swelling of Portland Brownstone. *In : Materials Issues in Art & Archeology VI, MRS Symposium Proc.*, Eds. P.B. Vandiver, M. Goodway and J.L. Mass, Boston, 712 p.

Klobeck J. (1981). Hysteresis in porosimetry. *Powder Technology*, 29, p. 63-73.

Laplace P.S. (1806). Mécanique céleste.

Le Mausolée (ed.) (1976). Essai de nomenclature des carriers françaises de roches de construction et de decoration. France, 254 p.

Livingstone R.A. (1988). The application of petrology to the prediction of stone durability. *In: VIth International congress on deterioration and conservation of stones*, Torun, p. 432-445.

Lowell S. & Shields J.E. (1984). Powder surface area and porosity. *Powder Technology Series*, Chapman and Hall (Ed.), London, 2nd edition, 234 p.

Mertz J.D. (1991). Structures de porosités et propriétés de transport dans les grès. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 154 p.

Meunier A. & El Albani A. (2006). The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem : a critical review. *Terra Nova*, 19, p. 95-104.

Noël P. (1970). Les carrières françaises de pierre de taille. Société de diffusion des techniques du bâtiment et des travaux publics, France. 261 p.

Odin G.S. (1988). Green Marine Clays. Oolithic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-bearing Facies – A comparative study. Elsevier, Amsterdam, 445 p.

Ordonez S., Fort R. & Garcia Del Cura M.A. (1997). Pore size distribution and the durability of a porous limestone. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 30, p. 221-230.

Parron C. (1989). Voies et mécanismes de cristallogenèse des minéraux argileux ferrifères en milieu marin. Le processus de glauconitisation : évolutions minérales, structurales et géochimiques. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 411 p.

Pavone D. (1982). Pétrographie et pétrophysique d'un calcaire oolithique et d'enthroquites. Thèse de l'Ecole des Mines, Paris, 199 p.

Platroz P., Jourdan J. & Laval S. (2006). Roche de France. Edition PRO ROC, 236 p.

Remy J.M. (1993). Influence de la structure du milieu poreux carbonaté sur les transferts d'eau et les changements de phase eau-glace. Application à la durabilité au gel de roches calcaires de Lorraine. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 355 p.

Ruedrich J., Bartelsen T., Dohrmann R. & Siegesmund S. (2011). Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environmental Earth Science*, 63, p. 1545-1564.

Santamarina J.C., Kelin K.A., Wand Y. & Prencke E. (2002). Specific surface: determination and relevance. *Can. Geothech. J.*, 39, p. 233-241.

Scolari G. & Lille R. (1973). Nomenclature et classification des roches sédimentaires. *Bull. B.R.G.M.* n°2, IV, 125 p.

Sebastian E., Cultrone G., Benavente D., Fernandez L.L., Elert K. & Rodriguez-Navarro C. (2008). Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *Journal of Cultural Heritage*, 9, p. 66-76.

Sizun J.P. (1995). Modification des structures de porosité de grès lors de transformations pétrographiques dans la diagénèse et l'hydrothermalisme : application au Trias de la marge ardéchoise et du fossé rhénan. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 253 p.

Snethlage R. & Wendler E. (1996). Moisture cycles and sandstone degradation. *In: Saving our cultural heritage, The Conservation of Historic Stone Structure*. John Wiley and Sons (Ed.), p. 7-24.

Wangler T. & Scherer G.W. (2008). Clay swelling mechanism in clay-bearing sandstones. *Environmental Geology*, 56, p. 529-534.

Wardlaw N.C. & Mc Kellar M.L.Y. (1981). Mercury porosimetry and interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Technology*, 29, p. 127-143.

Wardlaw N.C. & Mc Kellar M.L.Y. (1988). Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation. *Carbonates and Evaporites*, 3, 1, p. 1-15.

Washburn E.W. (1921). The dynamic of capillary flow. *Phys. Rev.*, 17, p. 273-283.

Weiss T., Siegesmund S., Kirchner D. & Sippel J. (2004). Insolation weathering and hygric dilatation: two competitive factors in stone degradation. *Environmental Geology*, 46, p. 402-413.

Winkler E. M. (1994). Stone in Architecture: Properties, Durability. Ed. Springer-Verlag, 313 p.

Yu S. & Ogushi C.T. (2010). Role of pore size distribution in salt uptake, damage, and predicting salt susceptibility of eight types of Japanese building stones. *Engineering Geology*, 115, p. 226-236.

Yukselen Y. & Kaya A. (2008). Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, 102, p. 38-45.

PARTIE V : DISCUSSION GENERALE

I. INTRODUCTION 297

II. IMPACT DES PROPRIETES INTRINSEQUES DANS LE PROCESSUS DE DESQUAMATION EN PLAQUES 298

1. Analyse factorielle en composantes principales (ACP) 298

1.1 Principe de l'ACP 298

1.2 Règles d'interprétation 298

1.3 Résultats 300

2. Interprétation des axes factoriels 302

2.1 Interprétation de l'axe 1 303

2.2 Interprétation de l'axe 2 303

2.3 Positions des échantillons sur les axes factoriels 304

3. Influence du comportement hygromécanique sur le mécanisme de desquamation en plaques 305

4. Le rôle du milieu poral 307

4.1 Les propriétés influençant le comportement hydromécanique 307

4.2 Le rôle des propriétés de transfert 309

4.3 Le cas particulier de la pierre de Bibémus 310

5. Le rôle des minéraux argileux 311

5.1 Impact de la quantité de feuillets expansifs dans le comportement hydromécanique 311

5.2 L'essai au bleu comme critère de sélection des pierres de remplacement 314

III. PERSPECTIVES SUR L'ORIGINE GEOCHIMIQUE DES FEUILLETS EXPANSIFS 317

1. Le processus de glauconitisation 317

1.1 Composition minéralogique 317

1.2 Rappels théoriques 318

1.3 Maturation des différents types de « Pierre du Midi » 319

2. Le processus de kaolinisation 321

BIBLIOGRAPHIE 323

I. INTRODUCTION

La « Pierre du Midi » est un ensemble de calcaires biodétritiques tendres largement employés dans le patrimoine bâti historique et traditionnel de la région provençale. Cet ensemble est constitué de différents types de pierres dont le comportement dans le temps (durabilité) varie. Une morphologie de dégradation spécifique souligne cette variation de durabilité : il s'agit de la desquamation en plaques des pierres de parement. Le phénomène conduisant à cette morphologie de dégradation demeure néanmoins incompris et semble induit à la fois par les propriétés intrinsèques du matériau et par le comportement de celui-ci en fonction des variations climatiques.

Dans l'objectif de mettre en évidence les facteurs internes réactifs aux variations climatiques et responsables de la desquamation en plaques, les propriétés intrinsèques de la « Pierre du Midi » ont été déterminées précisément. A cet effet, la texture et la minéralogie globale de neuf types de pierres ont été définies dans un premier temps (cf. PARTIE II). Une méthodologie adaptée aux matériaux analysés a ensuite permis d'identifier, de quantifier et de localiser les phyllosilicates composant les cortèges de minéraux argileux (cf. PARTIE III). En plus de la connaissance de la partie solide des pierres étudiées, les milieux poreux ont été examinés en termes de propriétés de stockage et de transfert des fluides (cf. PARTIE IV). Dans un dernier temps, le comportement hydromécanique des structures a été considéré. L'ensemble des caractérisations réalisées a permis de montrer la grande hétérogénéité de ce matériau. Cependant, le ou les facteur(s) prépondérant(s) dans le processus de desquamation en plaques n'a pas pu être établi clairement. Ceci laisse supposer que ce mécanisme est influencé par plusieurs paramètres. Il est donc nécessaire d'utiliser un traitement statistique permettant de favoriser la lecture des interactions entre les différentes données.

Une synthèse de ces données expérimentales par le biais d'une analyse factorielle en composante principale (ACP) a donc été conduite. L'impact des différentes propriétés intrinsèques dans le processus de desquamation en plaques sera donc traité. A partir des résultats de cette analyse statistique, la relation entre le comportement hydromécanique et le degré de desquamation en plaques des pierres sera tout d'abord étudiée. Par la suite, le rôle respectif du milieu poral d'une part, et des minéraux argileux d'autre part, sur le comportement hydromécanique de la « Pierre du Midi » sera discuté. Enfin, l'origine géochimique des feuillets expansifs sera approchée en perspectives.

II. IMPACT DES PROPRIETES INTRINSEQUES DANS LE PROCESSUS DE DESQUAMATION EN PLAQUES

Dans le but de répondre à la problématique de ce travail, l'impact respectif des propriétés intrinsèques de la « Pierre du Midi » dans le développement de la morphologie de desquamation en plaques va être établi. Pour remplir cet objectif, les degrés de desquamation en plaques définis sur les monuments historiques provençaux (cf. PARTIE II) vont être mis en relation avec l'ensemble des données expérimentales. De ce fait, les données issues de la caractérisation des propriétés de stockage et de transfert des fluides ainsi que du comportement hydromécanique de chaque échantillon (cf. PARTIE IV) seront confrontées puis interprétées au regard de celles issues de l'identification, de la quantification et de la localisation des phyllosilicates en général et des feuillets expansifs en particulier (cf. PARTIE III).

1. Analyse factorielle en composantes principales (ACP)

L'objectif de l'ACP est de dégager des tendances qui permettront de comprendre l'influence relative des propriétés intrinsèques dans le phénomène de dégradation des pierres par desquamation en plaques.

1.1 Principe de l'ACP

L'ACP est une méthode d'analyse statistique de données qui permet de réduire le nombre de variables nécessaires à la description des observations (Dessandier, 1995). Cette optimisation des variables se fait en minimisant la perte d'information, c'est-à-dire en conservant une représentativité acceptable (Lebart *et al.*, 1979).

1.2 Règles d'interprétation

Les variables analysées (**tableau V-1**) sont positionnées sur une hyper sphère de rayon de dimension *n* égal au nombre de variables prises en compte (*n* = 22 paramètres dans le cas présent). Cette sphère est centrée sur le barycentre des observations (8 échantillons dans le cas présent). Les coordonnées des variables au sein de cette sphère sont telles que la valeur du produit scalaire des vecteurs joignant l'origine à deux points variables est le coefficient de corrélation entre ces variables (Dessandier, 1995).

Afin d'être utilisé comme variable, le degré de desquamation défini de manière qualitative sur les différents types de pierre (cf. PARTIE II § III.2, **tableau II-7**) a été traduit

en données numériques (- = 1 ; + = 2 et ++ = 3). Dans la même optique, l'indice de durabilité et de compatibilité (*IDC*) a été légèrement modifié. A la place des lettres A et P (cf. PARTIE IV § IV.3) signifiant l'absence ou la présence de minéraux hygroscopiques suivant la valeur au bleu, une échelle « chiffrée » allant de 1 à 9 a été utilisée. Ce « point équivalent durabilité » a été attribué selon la même règle que pour les autres propriétés (*VBS* > 9 $mg.g^{-1}$ = 1 et VBS < 1 $mg.g^{-1}$ = 9, par exemple).

VARIABLE	SYMBOLE	UNITE
Degré de desquamation en plaques	$°D$	-
Proportion massique de la fraction insoluble	In	%
Proportion massique de minéraux argileux	< 4	%
Proportion massique de phases expansives	IS_{exp}	%
Proportion massique de feuillets expansifs	Exp	%
Masse volumique apparente	ρ_a	$kg.m^{-3}$
Porosité totale	N_t	%
Coefficient d'Hirschwald	S_{48}	-
Microporosité	N_μ	%
Surface spécifique	S_s	$m^2.g^{-1}$
Valeur au bleu	VBS	$mg.g^{-1}$
Coefficient de prise d'eau massique	A	$g.cm^{-2}.h^{-1/2}$
Coefficient de diffusion	D^*	$g.cm^{-2}.h^{-1/2}$
Vitesse de propagation des ondes P (sec)	V_{sec}	$m.s^{-1}$
Résistance à la compression (sec)	R_{sec}	MPa
Résistance à la compression (sat)	R_{sat}	MPa
Coefficient de ramollissement hydraulique	R	%
Coefficient de dilatation hygrique (70 %)	ε_{70}	$mm.m^{-1}$
Coefficient de dilatation hygrique (95 %)	ε_{95}	$mm.m^{-1}$
Coefficient de dilatation hydrique	ε_{hyd}	$mm.m^{-1}$
Indice de durabilité	IRD	-
Indice de durabilité et de compatibilité	IDC	-

TABLEAU V-1. Liste des paramètres expérimentaux (variables) traités dans l'analyse en composantes principales (ACP).

L'interprétation des positions des variables entre elles ou par rapport aux axes factoriels se fait en termes de dépendance (corrélation). Au sein du disque de projection (**figure V-1**) de diamètre relatif aux plans factoriels les plus explicatifs, on suivra les règles suivantes (Dessandier, 1995) :

- dans un plan factoriel donné, une variable est d'autant mieux expliquée que sa projection est proche du cercle (point A) ;
- à l'inverse, une variable sera d'autant moins bien expliquée qu'elle est proche du centre (point B) ;

- deux variables bien expliquées dont les représentations sont proches l'une de l'autre (points A et C) sont en relation normale (corrélation positive) ;
- deux variables bien expliquées dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une symétrie par rapport à l'origine (points A et D) sont en relation inverse (corrélation négative) ;
- deux variables bien expliquées dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 90° (points A et E) sont indépendantes ;
- l'analyse de la position des groupes de variables par rapport aux axes factoriels permet d'attribuer un sens physique aux facteurs.

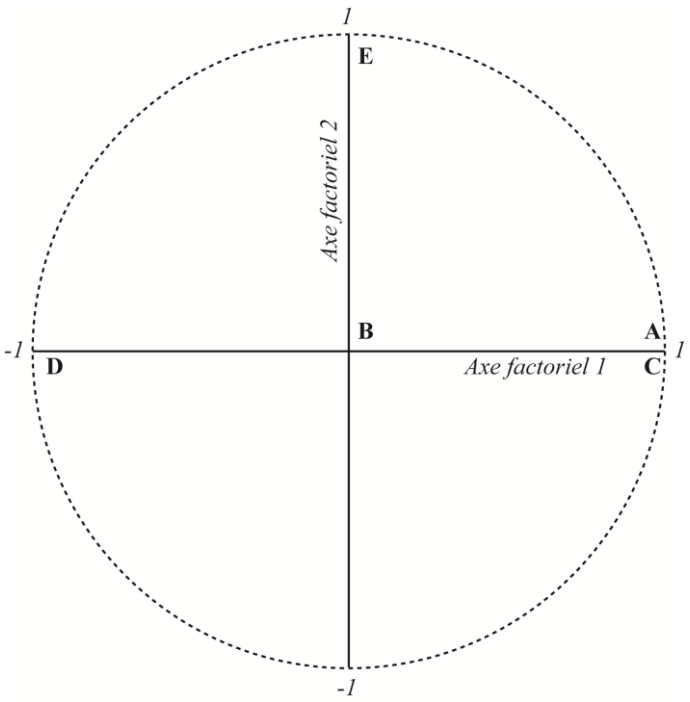


FIGURE V-1. Positions remarquables des points représentatifs des variables au sein d'un disque de corrélation.

Lorsque le sens physique des axes factoriels peut être déterminé, il est possible de caractériser la position des observations. Deux observations occupent donc des positions d'autant plus proches qu'elles se ressemblent.

1.3 Résultats

L'analyse en composantes principales a été effectuée en plusieurs étapes en faisant varier le nombre de variables au moyen du logiciel STATISTICA ©. Après examen de la participation de chacune des variables étudiées aux axes factoriels définis, les variables les moins bien expliquées (les plus proches du barycentre du disque de représentation) ont été retirées du calcul (exemples : % $CaCO_3$, N_{48}, N_{Hg}, mN, MN, B, F, R_v, S_c, V_e). Au final, les résultats présentés ici ont été obtenus sur les 22 variables regroupées dans le **tableau V-1** et mesurées sur les 8 échantillons de « Pierre du Midi ». L'échantillon VILL-G a été écarté de ce calcul faute de données (en relation avec un échantillonnage réduit). Le rapport entre le

nombre de variables traitées et le nombre d'échantillons considérés confère un faible poids statistique aux interprétations présentées.

Néanmoins, les deux principaux axes factoriels définis par l'ACP (axes 1 et 2) expliquent respectivement 50,13 % et 27,21 % de la variance totale du système, soit 77,34 % au total. La projection des 22 variables dans le plan factoriel (disque) définie par ces deux axes est présentée dans la **figure V-2**.

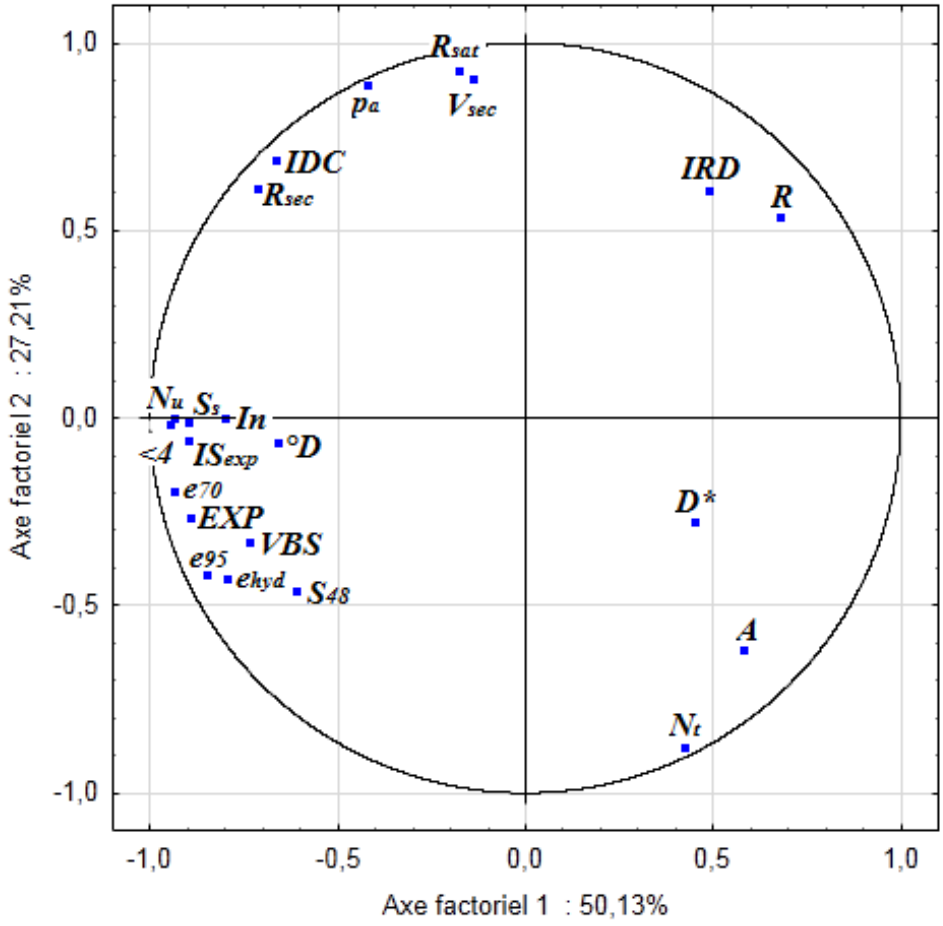


FIGURE V-2. Projection des 22 variables expérimentales mesurées sur les 8 échantillons au sein du disque de corrélation défini par les deux premiers axes factoriels.

La matrice des corrélations entre les différentes variables expérimentales utilisées dans l'ACP est présentée dans le **tableau V-2**. Cette matrice présente les coefficients de corrélation qui lient chacune des variables avec l'ensemble des autres. Les coefficients de corrélation supérieurs à 0,75 ont été écrits en couleur verte. Ceci permet de visualiser différents groupes de variables bien corrélées dans le **tableau V-2**.

Le premier groupe qui peut être identifié est celui contenant le degré de desquamation en plaques (°D) et les quatre variables représentant les propriétés minéralogiques (*In*, *<4*, IS_{exp}, *Exp*). Un deuxième lot regroupe la microporosité (N_μ) et la surface spécifique (S_s) avec le contenu argileux (*<4*, IS_{exp}). Un troisième lot lie les propriétés mécaniques (V_{sec}, R_{sec}, R_{sat}) à la masse volumique (ρ_a) et à la porosité totale (N_t). Enfin, un dernier groupe remarquable

souligne la corrélation de toutes les variables de dilatation (e_{70}, e_{95}, e_{hyd}) avec la proportion massique de feuillets expansifs (*Exp*).

	°D	In	<4	IS exp	Exp	ρ a	N t	S 48	N u	S s	VBS	A	D*	V sec	R sec	R sat	R	e 70	e 95	e hyd	IRD	IDC
°D	1.00																					
In	**0.84**	1.00																				
<4	**0.78**	**0.89**	1.00																			
IS exp	**0.87**	**0.91**	**0.95**	1.00																		
Exp	**0.82**	**0.83**	**0.86**	**0.91**	1.00																	
ρ a	0.23	0.32	0.37	0.35	0.15	1.00																
N t	-0.28	-0.35	-0.39	-0.38	-0.16	-1.00	1.00															
S 48	0.06	0.36	0.52	0.45	0.52	-0.18	0.19	1.00														
N µ	0.51	**0.75**	**0.93**	**0.83**	0.74	0.37	-0.37	0.74	1.00													
S s	0.47	0.74	**0.90**	**0.81**	0.69	0.35	-0.36	**0.76**	**0.99**	1.00												
VBS	0.68	0.61	0.69	0.65	**0.86**	-0.04	0.05	0.41	0.57	0.48	1.00											
A	-0.50	-0.43	-0.50	-0.47	-0.48	**-0.78**	**0.76**	0.14	-0.40	-0.30	-0.51	1.00										
D*	0.26	-0.10	-0.30	-0.08	-0.12	-0.35	0.29	-0.58	-0.57	-0.56	-0.23	0.33	1.00									
V sec	0.02	0.17	0.19	0.05	-0.18	**0.82**	**-0.80**	-0.32	0.21	0.20	-0.18	-0.58	-0.41	1.00								
R sec	0.21	0.44	0.59	0.50	0.40	**0.86**	**-0.84**	0.28	0.69	0.66	0.25	-0.74	-0.67	0.64	1.00							
R sat	-0.12	-0.03	0.07	0.00	-0.12	**0.89**	**-0.86**	-0.21	0.16	0.13	-0.14	-0.72	-0.52	**0.81**	**0.76**	1.00						
R	-0.36	-0.53	-0.62	-0.58	-0.70	0.16	-0.15	-0.64	-0.61	-0.61	-0.57	-0.01	0.16	0.35	-0.25	0.41	1.00					
e 70	0.47	0.59	**0.85**	**0.78**	**0.81**	0.23	-0.22	**0.78**	**0.92**	**0.88**	0.70	-0.39	-0.51	-0.05	0.61	0.06	-0.73	1.00				
e 95	0.51	0.51	**0.75**	0.72	**0.86**	0.01	0.00	0.69	**0.75**	0.70	**0.81**	-0.32	-0.31	-0.30	0.40	-0.15	**-0.80**	**0.94**	1.00			
e hyd	0.60	0.51	0.69	0.73	**0.89**	0.00	-0.01	0.54	0.62	0.56	**0.79**	-0.35	-0.09	-0.39	0.32	-0.20	**-0.77**	**0.85**	**0.96**	1.00		
IRD	0.07	-0.09	-0.34	-0.22	-0.43	0.34	-0.37	**-0.79**	-0.49	-0.48	-0.50	-0.14	0.46	0.45	-0.17	0.32	**0.80**	-0.71	**-0.78**	-0.66	1.00	
IDC	0.29	0.48	0.55	0.52	0.41	**0.92**	**-0.91**	0.12	0.59	0.56	0.20	**-0.79**	-0.51	0.66	**0.97**	**0.78**	-0.18	0.50	0.31	0.28	0.01	1.00

TABLEAU V-2. Matrice des corrélations entre les 22 variables expérimentales mesurées sur les 8 échantillons de « Pierre du Midi » (les coefficients de corrélation dont la valeur absolue est supérieure à 0,75 sont notés en couleur verte).

En plus des corrélations qu'elles entretiennent les unes avec les autres, les variables analysées se répartissent sur les deux axes factoriels et leur donnent un sens physique.

2. Interprétation des axes factoriels

Les coordonnées respectives des 22 variables expérimentales par rapport aux deux axes factoriels sont regroupées dans le **tableau V-3**. Au sein de ce tableau, les coordonnées supérieures à 0,75 (en valeur absolue) sont indiquées en caractères gras.

	Facteur 1	Facteur 2
°D	-0.66	-0.06
In	**-0.80**	0.00
<4	**-0.95**	-0.02
IS_{exp}	**-0.90**	-0.06
Exp	**-0.89**	-0.27
ρ_a	-0.42	**0.89**
N_t	0.42	**-0.88**
S_{48}	-0.61	-0.46
N_μ	**-0.94**	0.00
S_s	**-0.90**	-0.01
VBS	-0.74	-0.33

	Facteur 1	Facteur 2
A	0.58	-0.62
D*	0.45	-0.28
V_{sec}	-0.14	**0.90**
R_{sec}	-0.72	0.61
R_{sat}	-0.18	**0.92**
R	0.68	0.54
e_{70}	**-0.94**	-0.19
e_{95}	**-0.85**	-0.42
e_{hyd}	**-0.79**	-0.43
IRD	0.49	0.61
IDC	-0.66	0.69

TABLEAU V-3. Coordonnées des 22 variables expérimentales sur les axes factoriels 1 et 2.

Comme cela est visible sur le **tableau V-3**, chacun des axes factoriels est supporté par un certain nombre de variables. Ce nombre est de neuf pour l'axe 1 et de trois pour l'axe 2.

2.1 Interprétation de l'axe 1

L'axe factoriel 1 est largement expliqué par la corrélation entre le cortège argileux (*In* ; *<4* ; IS_{exp} ; *Exp*) des matériaux étudiés et les coefficients de dilatation hygrique (ε_{70} ; ε_{95}) et hydrique (ε_{hyd}) (**tableau V-3**). De plus, la microporosité (N_μ) et la surface spécifique (S_s) sont fortement corrélées à ce groupe de variables. Dans une moindre mesure, le degré de desquamation (*°D*), le coefficient d'Hirschwald (S_{48}), la valeur au bleu (*VBS*), la résistance en compression (R_{sec}) et l'indice de durabilité et de compatibilité (*IDC*) sont statistiquement liés à cet axe.

Les propriétés de transfert des fluides (*A* et *D**), le coefficient de ramollissement hydraulique (*R*) et l'*IRD* occupent l'autre extrémité de cet axe, témoignant d'une anti corrélation avec les variables précédentes (**figure V-2**). En ce qui concerne le coefficient de ramollissement hydraulique (*R*), cette anti corrélation est relative à son mode de calcul. En effet, celui-ci diminue lorsque la pierre se ramollit, *i.e.* lorsque son coefficient de résistance à la compression s'affaiblit après saturation en eau.

2.2 Interprétation de l'axe 2

L'axe factoriel 2, quant à lui, est principalement expliqué par la corrélation entre la masse volumique (ρ_a) d'une part, et les propriétés mécaniques (V_{sec} et R_{sat}) d'autre part (**tableau V-3**). Les autres propriétés mécaniques (R_{sec} et *R*) ainsi que les deux indices de durabilité (*IRD* et *IDC*) sont aussi corrélés à ce groupe de variables. La porosité (N_t) ainsi que la capacité d'imbibition capillaire (*A*) occupent l'autre extrémité de ce deuxième axe. Ce dernier traduit donc le couple résistance mécanique/propriétés de stockage et de transfert des

fluides. Ces deux groupes de variables se situant aux deux extrémités de l'axe 2 (**figure V-2**), ils sont anti corrélés.

2.3 Positions des échantillons sur les axes factoriels

La projection des huit échantillons dans le plan factoriel défini par les axes 1 et 2 (**figure V-3**) permet de les séparer en plusieurs sous-groupes.

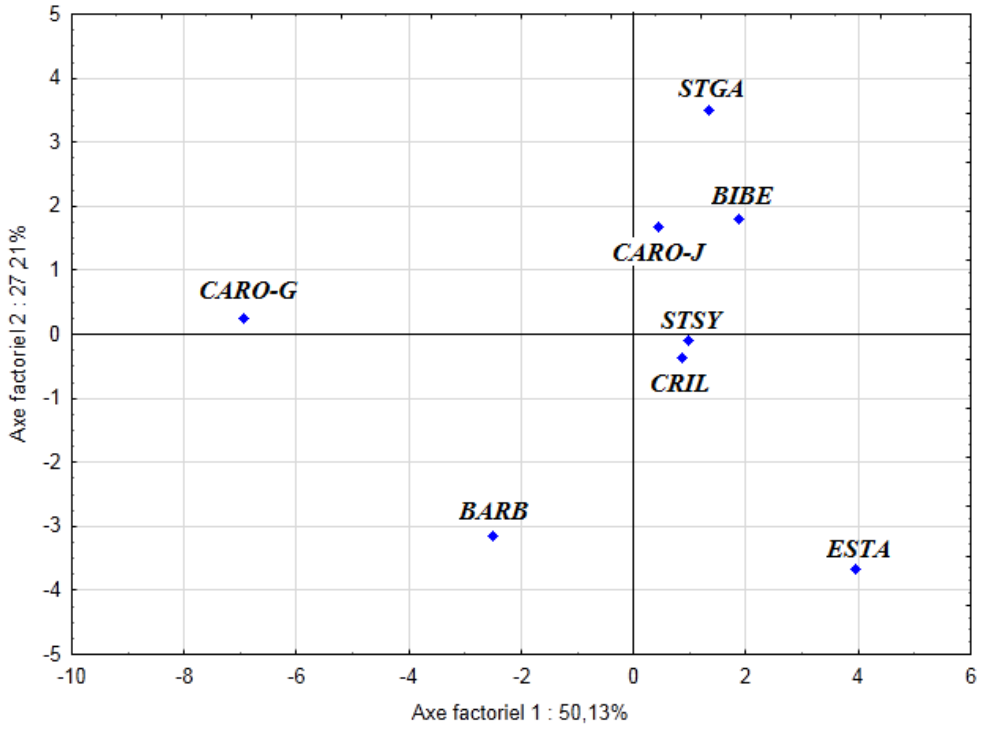


FIGURE V-3. Projection des 8 échantillons (individus) au sein du disque de corrélation défini par les deux premiers axes factoriels.

Dans un premier temps, deux groupes d'échantillons peuvent être discernés le long de l'axe factoriel 1 :

- à son extrémité ouest, l'échantillon CARO-G (et BARB dans une moindre mesure) est fortement dominé par les corrélations entre le comportement hydromécanique, la minéralogie des cortèges argileux et le degré de desquamation ;
- en son centre et vers son extrémité est, le reste des échantillons (STSY, CRIL, CARO-J, BIBE, STGA et ESTA dans l'ordre) qui sont très peu influencés par ces variables.

Dans un second temps, deux autres groupes d'échantillons peuvent être distingués le long de l'axe factoriel 2 :

- aux extrémités nord et sud, les échantillons STGA (au nord), BARB et ESTA (au sud) sont fortement impactés par l'anti corrélation entre les propriétés de stockage et de transfert des fluides d'une part (BARB, ESTA), et les propriétés mécaniques d'autre part (STGA) ;

- au centre, où le reste des échantillons (CARO-G, STSY, CRIL, CARO-J et BIBE) est peu influencé par ces variables.

Le **tableau V-4**, regroupe les coordonnées ainsi que les contributions respectives de chacun des échantillons à ces deux axes factoriels. D'une façon très marquée, l'échantillon CARO-G se différencie des autres par sa contribution à l'axe 1 (62,46 %). De la même manière, les échantillons BARB (23,51 %), STGA (29,34 %) et ESTA (32,08 %) supportent l'axe 2.

	Facteur 1	Facteur 2
BARB	-2.49	-3.14
BIBE	1.87	1.80
CARO-G	-6.94	0.25
CARO-J	0.44	1.69
CRIL	0.85	-0.36
ESTA	3.95	-3.67
STGA	1.34	3.51
STSY	0.99	-0.08

	Facteur 1	Facteur 2
BARB	8.04	23.51
BIBE	4.51	7.77
CARO-G	62.46	0.15
CARO-J	0.25	6.81
CRIL	0.94	0.32
ESTA	20.20	32.08
STGA	2.33	29.34
STSY	1.27	0.02

TABLEAU V-4. Coordonnées (à gauche) et contribution (à droite) des 8 individus aux axes factoriels 1 et 2.

L'ACP permet donc d'individualiser assez clairement des groupes d'échantillons qui sont en accord avec les degrés de desquamation en plaques. Ainsi, à partir des relations de corrélation des variables et des groupes d'échantillons définis, l'influence du comportement hydromécanique des pierres sur le phénomène de desquamation en plaques peut être discutée.

3. Influence du comportement hydromécanique sur le mécanisme de desquamation en plaques

De par son développement sur des assises localisées en dehors des remontées capillaires, et en l'absence de sels solubles, de sollicitation mécanique, de pollution atmosphérique et de colonisation biologique, la morphologie de dégradation par desquamation en plaques ne peut être que le produit de l'interaction entre la variation du degré de saturation en eau (facteur externe) et les propriétés intrinsèques du matériau. Au cours de cette étude, le degré de desquamation en plaques a été déterminé sur la base de seulement trois classes. Il est à noter que cette simplification limite les corrélations d'un point de vue statistique.

Les propriétés comportementales consécutives aux variations du degré de saturation sont regroupées sous l'appellation de comportement hydromécanique des pierres de construction. Ce comportement se définit par deux phénomènes conjoints : il s'agit d'une part de la diminution des propriétés mécaniques quantifiée par le coefficient de ramollissement hydraulique (R), et d'autre part des variations dimensionnelles (dilatation) en conditions hygrique (ε_{70} et ε_{95}) et hydrique (ε_{hyd}). Ce comportement a été relié avec le phénomène de desquamation en plaques par de nombreux auteurs (Delgado-Rodriguez, 2001 ; Benavente *et*

al., 2004 ; Weiss *et al.*, 2004 ; Franzini *et al.*, 2007 ; Benavente *et al.*, 2008 ; Sebastian *et al.*, 2008 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010 ; Colas *et al.*, 2011).

Ces derniers estiment tout d'abord que les variations dimensionnelles des pierres sont la source de contraintes mécaniques internes (Ruedrich *et al.*, 2010). Lorsque le matériau est contraint, comme c'est le cas dans une maçonnerie, les variations dimensionnelles se transforment en contraintes mécaniques qui pourraient conduire à la fracture de la structure (Weiss *et al.*, 2004). Les contraintes développées par les épisodes de dilatation hygrique ou hydrique peuvent être appréhendées par la résolution de l'**équation V-1** issue des travaux de Duffus *et al.* (2008) :

$$\sigma_w = -\frac{E_w \times \varepsilon_s}{1 - v_w} \qquad (V\text{-}1)$$

avec E_w : le module de Young (en GPa) qui sera remplacé par le coefficient de résistance à la compression à l'état saturé (R_{sat} en MPa) ; ε_s : le coefficient de dilatation (10^{-4} au lieu de $mm.m^{-1}$) hygrique ou hydrique suivant le cas de figure et v_w : le coefficient de Poisson égal à 0,25 pour la pierre humide selon Mestat (1933).

Les résultats de la résolution de cette équation pour les différentes mesures de dilatations effectuées sont présentés dans le **tableau V-5**.

ECHANTILLON		BARB	BIBE	CARO-G	CARO-J	CRIL	ESTA	STGA	STSY
$\sigma_{70\%}$		0,017	0,000	0,043	0,017	0,005	0,003	0,015	0,007
$\sigma_{95\%}$	*MPa*	0,041	0,007	0,066	0,032	0,039	0,009	0,029	0,018
σ_{hyd}		0,205	0,005	0,250	0,020	0,018	0,008	0,040	0,011

TABLEAU V-5. Valeurs absolues des contraintes mécaniques (σ) développées lors des épisodes de dilatations hygriques et hydriques selon l'équation de Duffus *et al.* (2008) modifiée.

Ainsi, lorsque la condensation se produit ou lorsqu'une pluie frappe directement le parement, les premiers centimètres des « pierres du Midi » vont subir une augmentation volumique qui va se transformer en contrainte mécanique allant de 0 à 0,250 MPa. Ces contraintes mécaniques calculées sont bien inférieures (facteur 100) aux résistances en compression des pierres saturées en eau (R_{sat}). Il est à noter qu'en plus de la mise en compression, un champ de contraintes en cisaillement se développe à l'interface entre la zone sèche et la zone humidifiée. Ce champ de contraintes n'est pas mesurable. Par ailleurs, Benavente *et al.* (2008) affirment que les dégâts sont supposés se produire lorsque la contrainte générée par la dilatation dépasse la résistance en compression de la pierre humide. Or, si cela était le cas, une rupture aurait lieu en un seul et unique épisode de dilatation ce qui est invraisemblable. Il semble plus probable que des fracturations produites à l'échelle microscopique au cours de chaque épisode d'humidification conduisent au détachement progressif des plaques sur une échelle de temps très importante (plusieurs siècles).

Dans le cadre de cette étude, les résultats de l'ACP montrent une corrélation moyenne entre les coefficients de dilatation hygrique et hydrique et le degré de desquamation en plaques (**tableau V-3**, valeurs comprises entre 0,47 pour ε_{70}, 0,51 pour ε_{95} et 0,60 pour ε_{hyd}).

Ceci signifie que les contraintes générées par les variations dimensionnelles des pierres ne sont pas uniquement responsable de leur dégradation par desquamation en plaques.

En plus des variations dimensionnelles, l'évolution du degré de saturation en eau des pierres entraîne une modification des propriétés de résistance mécanique du matériau. Cette modification peut être appréhendée par le coefficient de ramollissement hydraulique comme cela a été suggéré par Félix (1995). Ce coefficient, qui ne rend pas compte des valeurs de résistance en compression mais uniquement de leur variation après saturation, semble peu corrélé au degré de desquamation en plaques (**tableau V-3**, -0,36). Pour les échantillons BARB, CARO-G et CRIL, la perte de résistance à la compression uniaxiale est particulièrement élevée. Cette perte de résistance est communément expliquée par l'action de l'eau dans les pores. Celle-ci provoque la diminution de l'énergie de contact entre les grains constitutifs d'une part, et peut entraîner la modification des liens intergranulaires par une mise en pression de l'eau dans les pores non drainés d'autre part. La présence d'un ciment sparitique dans BIBE et STGA pourrait expliquer la faible baisse de résistance mécanique après saturation en eau (*R* à 100 %).

Ainsi, c'est la combinaison du développement de contraintes mécaniques provoquées par les variations dimensionnelles et la diminution des propriétés de résistance mécanique au cours des variations cycliques de saturation en eau qui permet d'expliquer le phénomène de desquamation en plaques. Cependant, les facteurs impactant sur ce comportement hydromécanique sont controversés. Par exemple, dans de précédents travaux (Ruedrich *et al.*, 2010), la cause des variations dimensionnelles mesurées, qu'elles soient hygriques ou hydriques, demeure inconnue. Ces variations sont supposées résulter de l'interaction entre différents processus mettant en jeu aussi bien les structures de porosité favorisant le développement de pression capillaire que les phyllosilicates à feuillets expansifs. Le rôle respectif de chacun de ces deux facteurs va donc maintenant être discuté.

4. Le rôle du milieu poral

Parmi les propriétés de stockage et de transfert des fluides définies dans la partie précédente (cf. PARTIE IV) et synthétisées dans le calcul de l'ACP, aucune ne semble expliquer clairement le comportement hydromécanique des « pierres du Midi ». Seuls, le coefficient d'Hirschwald (S_{48}), la microporosité (N_μ) et la surface spécifique (S_s) semblent statistiquement liés à ce comportement macroscopique.

4.1 Les propriétés influençant le comportement hydromécanique

Le coefficient d'Hirschwald (S_{48}) montre une corrélation assez bonne (0,78 avec ε_{70}, 0,69 avec ε_{95} et 0,54 avec ε_{hyd}) avec les variations dilatométriques et une anticorrélation (-0,64) avec le coefficient de ramollissement hydraulique (**figure V-4**).

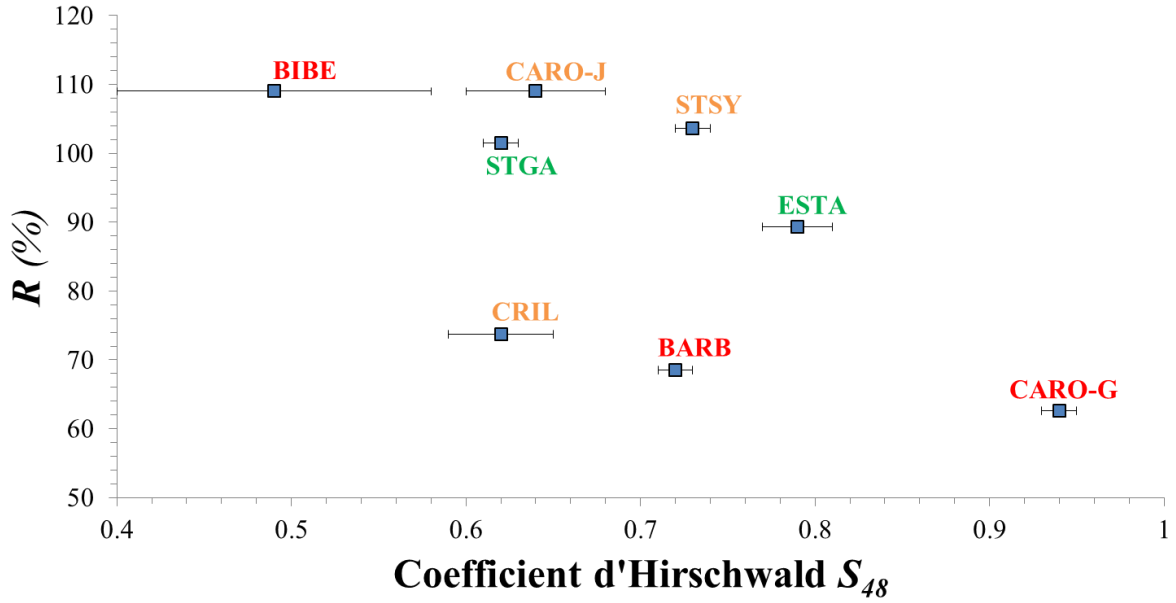


FIGURE V-4. Relation entre le coefficient d'Hirschwald et le coefficient de ramollissement hydraulique.

Ainsi, le fait que les pores soient liés entre eux et qu'une fraction importante de la porosité soit accessible à l'eau sous pression atmosphérique pourrait favoriser le comportement dilatométrique des pierres. Cette propriété entraînerait, de plus, une diminution de la compétence mécanique entre l'état sec et saturé en eau. La libre circulation de l'eau (absence de porosité piégée) peut donc être considérée comme un critère influant sur le comportement hydromécanique des pierres. Le remplacement de la matrice microcristalline en ciment sparitique au sein des échantillons BIBE et STGA est une raison de leur faible porosité (16,6 et 13,9 %, respectivement). De plus, cette évolution de la phase de liaison semble avoir un impact sur l'importance de la fraction de la porosité qui est piégée. Les résultats expérimentaux mettent en évidence une diminution de cette dernière qui entraîne de faibles valeurs du coefficient d'Hirschwald de ces échantillons.

La microporosité (selon Yu & Oguchi, 2010) correspond à la fraction de porosité définie par des rayons d'accès aux pores inférieurs à 0,1 µm. Si l'on étudie la relation entre la microporosité et les valeurs du coefficient de dilatation hygrique (**figure V-5**), on note une bonne corrélation (R^2 = 0,84) lorsque la dilatation hygrique est mesurée à 70 %. A l'inverse, cette tendance est plus grossière (R^2 = 0,43) pour les coefficients de dilatation hygrique à 95 %. Le même constat peut être fait en fonction de la dilatation hydrique (R^2 < 0,5). Ceci semble indiquer un très faible impact de la quantité de micropores sur l'importance de la dilatation hydrique.

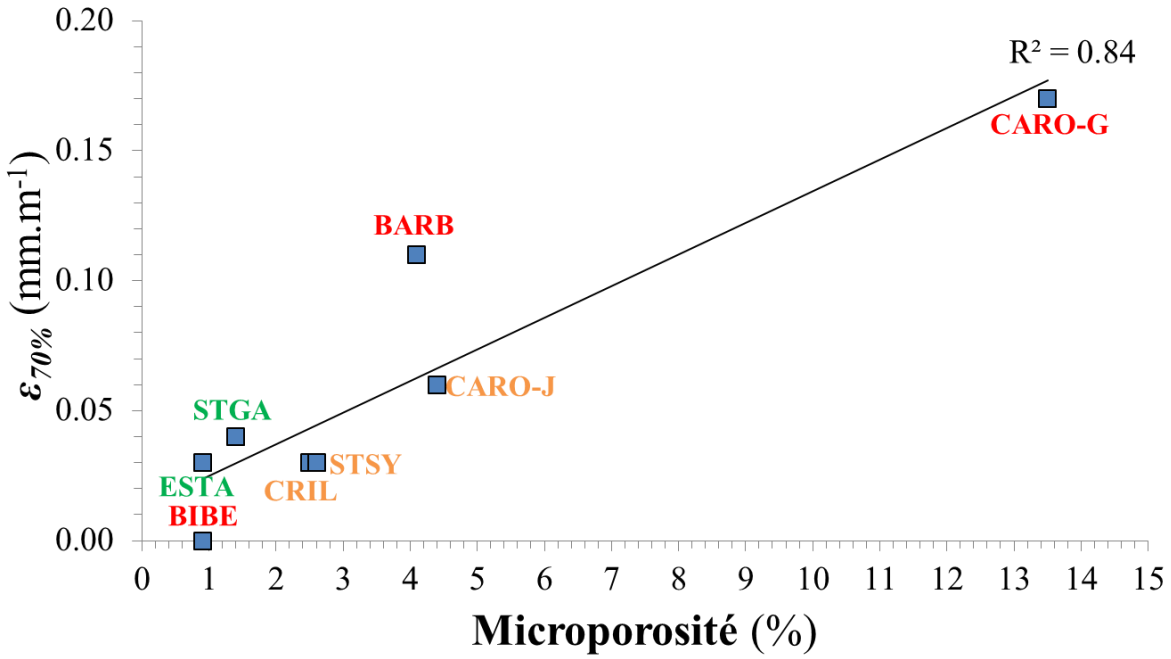


FIGURE V-5. Relation entre la microporosité et le coefficient de dilatation hygrique (ε) mesuré à 70 % d'humidité relative.

L'interprétation de l'axe factoriel 2 a mis en avant que les autres propriétés de stockage et de transfert des fluides étaient anti corrélées aux compétences mécaniques des matériaux étudiés. Ceci peut être considéré comme normal car la porosité est toujours déterminante pour la capillarité et inversement corrélée aux résistances mécaniques (cf. PARTIE IV § IV.1). Cependant, le milieu poral a visiblement peu d'influence sur le comportement hydromécanique. Il semblerait même que la cinétique de capillarité n'ait aucun lien avec la dilatation hydrique en particulier ni avec le comportement hydromécanique en général.

4.2 Le rôle des propriétés de transfert

Les propriétés de transfert des fluides ont néanmoins un impact dans le phénomène de desquamation en plaques étant donné qu'elles influent sur la profondeur de pénétration de l'eau. A l'échelle de l'assise touchée par le processus, un profil horizontal a pu être réalisé. Au sein de ce profil, trois zones ont été distinguées (cf. PARTIE I § I.3, **figure I-1**) :

- une plaque en formation d'épaisseur variable ;
- une zone non affectée ;
- et une zone de fracturation pulvérulente entre les deux.

Les propriétés de transfert des fluides définissent la profondeur de la zone dite « limite » dans laquelle se produisent les fracturations et qui tend à être associée à l'épaisseur des plaques formées (Wendler *et al.*, 1990). Au sein de cette dernière, la teneur en eau reste à peu près constante et les interactions entre le fluide et les surfaces minérales du matériau y sont les plus importantes. La formation des plaques est liée à la génération de champs locaux

de contraintes mécaniques multiples (compression, traction, cisaillement) au sein de cette zone (Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010). Ainsi, si l'on veut comprendre l'altérabilité d'un matériau de construction, il est essentiel de déterminer la vitesse et la quantité d'eau qui pénètre et se retire du milieu poreux (Sebastian *et al.*, 2008) au cours d'un cycle d'imbibition / séchage.

Il est possible d'avoir une idée de la distribution de l'eau lors des cycles d'imbibition / séchage pour une alimentation par les faces exposées des « pierres du Midi » : c'est-à-dire celles soumises à la pluie battante. Le litage stratigraphique se trouve, selon les bonnes pratiques de construction, perpendiculaire à la surface exposée, permettant que l'imbibition d'eau liquide se fasse parallèlement à celui-ci. Lorsque le coefficient de capillarité est relativement faible, l'eau en contact avec le matériau va uniquement pénétrer dans les zones les plus superficielles, c'est-à-dire les premiers centimètres sous la surface. Au sein de la « Pierre du Midi », les échantillons BARB, CARO-G, CARO-J et STGA font partie de cette catégorie. Ceci signifie que la discontinuité (zone « limite ») entre la zone humidifiée et la zone interne sèche sera présente à une faible profondeur. A l'inverse, pour les pierres fortement capillaires (CRIL, ESTA) cette discontinuité sera localisée beaucoup plus profondément et de manière plus diffuse.

Concernant les modalités de séchage des quatre échantillons de « Pierre du Midi » faiblement capillaires, les résultats ont montré que le flux d'évaporation (F) était peu variable. Dans le cas de la pierre de Caromb jaune (CARO-J) et, *a fortiori*, grise (CARO-G), l'eau présente en surface va donc rapidement s'évaporer ($F > 4 \times 10^{-3}$ g.cm^{-2}.h^{-1}). Cependant, une fois que l'alimentation continue sera rompue la diffusion des molécules se fera très lentement ($D^* < 6 \times 10^{-2}$ g.cm^{-2}.h$^{-1/2}$) ce qui signifie qu'une quantité importante d'eau sous forme gazeuse et liquide restera présente à une faible profondeur sous la surface. En effet, lorsque la continuité capillaire se rompt, il peut persister des îlots de solution dans le réseau. De plus, la diffusion peut être perturbée par la présence de minéraux hygroscopiques qui entretiennent des liaisons chimiques fortes avec les molécules d'eau, mais aussi par la localisation et l'agencement de ces phases dans le réseau ouvert. En conséquence, la discontinuité existant entre la zone sèche et la zone humidifiée de ces deux échantillons perdurera plus longtemps que pour les autres. La faible diffusion de la vapeur d'eau (D^*) impacte donc directement sur la persistance de cette zone « limite ».

4.3 Le cas particulier de la pierre de Bibémus

A la suite des parties III et IV, il a été mis en évidence que les propriétés déterminées sur l'échantillon appartenant à la pierre de Bibémus (BIBE) étaient systématiquement en désaccord avec le degré de desquamation défini sur ce type de pierre. Ceci est vrai non seulement pour sa quantité relativement faible de feuillets expansifs mais aussi pour son comportement hydromécanique. *A fortiori*, l'ensemble des indices de durabilité calculés sur cette pierre témoigne d'un type de pierre fortement durable.

Il a par ailleurs été remarqué lors de la campagne d'évaluation du degré de desquamation (cf. PARTIE II § III.2) que même sur les monuments historiques fortement touchés par le phénomène de desquamation en plaques, toutes les assises de pierres ne sont pas desquamées. Les gisements ayant fourni ces pierres ne sont donc pas tout à fait homogènes. Ainsi, et comme cela avait été redouté lors de la campagne d'échantillon, il semblerait qu'un échantillon non représentatif du degré de desquamation en plaques ait été prélevé en carrière. Par extension, il s'avère que ce biais ait pu aussi concerner la pierre de Caromb Jaune (CARO-J) dont la propension à se desquamer en plaques est non négligeable même si elle reste inférieure à celle de la pierre de Caromb Grise (CARO-G).

Une partie de ce problème aurait pu être résolue en prélevant des échantillons de pierres en cours de desquamation pour les analyses minéralogiques qui nécessitent une faible quantité de matière (~ 50 g).

5. Le rôle des minéraux argileux

La présence des feuillets expansifs a été suspectée avoir un impact dans le développement des variations dimensionnelles de manière récurrente (Delgado-Rodrigues, 2001 ; Franzini *et al.*, 2007 ; Sebastian *et al.*, 2008 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008). Cependant, leur quantification précise n'avait à ce jour jamais été réalisée du fait de sa complexité (Ruedrich *et al*., 2010) et du temps qu'elle nécessite (Colas *et al.*, 2011). De ce fait, le rôle de la nature, de la quantité et de la localisation structurale des phyllosilicates à feuillets expansifs dans le processus de desquamation en plaques de la « Pierre du Midi » a constitué la problématique générale de cette étude.

A la suite de ce travail, il a été mis en évidence (**tableau V-2**) que les variables liées au contenu en minéraux argileux (*< 4*) et à la proportion de feuillets expansifs (IS_{exp}, *Exp*) étaient celles qui expliquaient le mieux le degré de desquamation en plaques (*°D*).

5.1 Impact de la quantité de feuillets expansifs dans le comportement hydromécanique

La proportion massique des feuillets expansifs (*Exp*) est la variable la plus fortement corrélée aux variations dimensionnelles des pierres (ε_{70}, ε_{95} *et* ε_{hyd}) ainsi qu'au coefficient de ramollissement hydraulique (*R*). Les **figures V-6** et **V-7** permettent de visualiser les relations qu'entretiennent la proportion massique de feuillets expansifs d'une part, et les différents coefficients de dilatations hygriques (**figure V-6**) et hydriques (**figure V-7**) d'autre part.

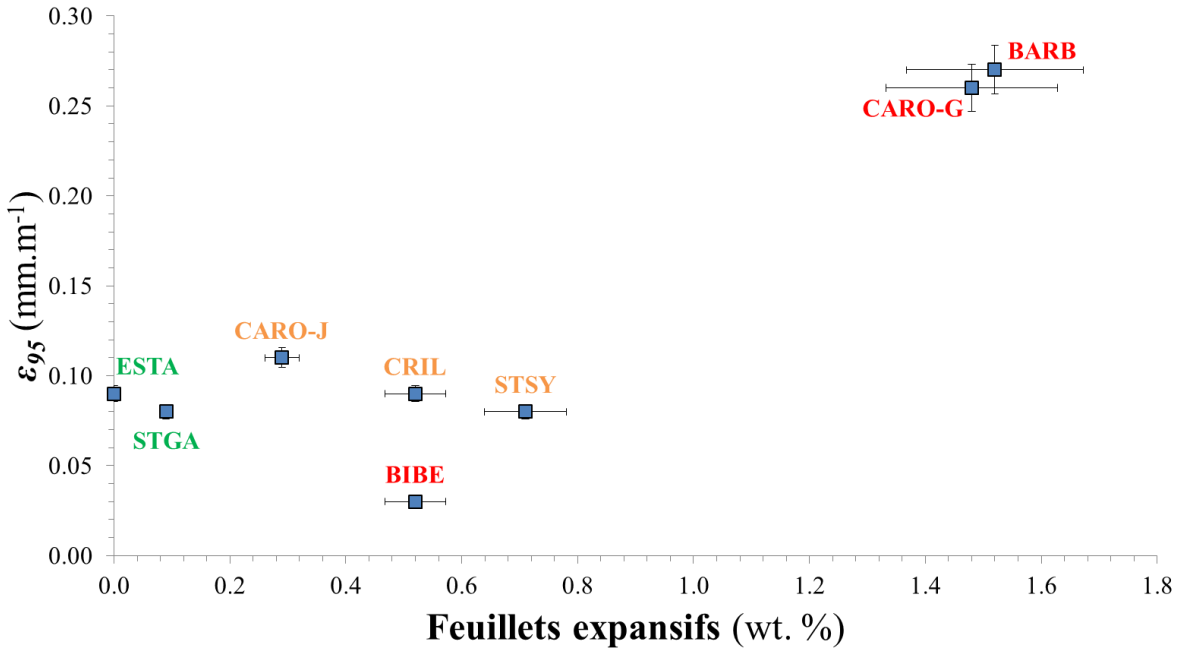


FIGURE V-6. Relation entre la proportion massique de feuillets expansifs et le coefficient de dilatation hygrique (ε_{95}).

Sur cette première figure, seul l'échantillon BIBE pose un problème quant à l'intégration du degré de desquamation dans l'interprétation de ces graphiques. Pour le reste des échantillons, l'augmentation de feuillets de phyllosilicate pouvant développer un gonflement intracristallin entraîne une augmentation du coefficient de dilatation hygrique.

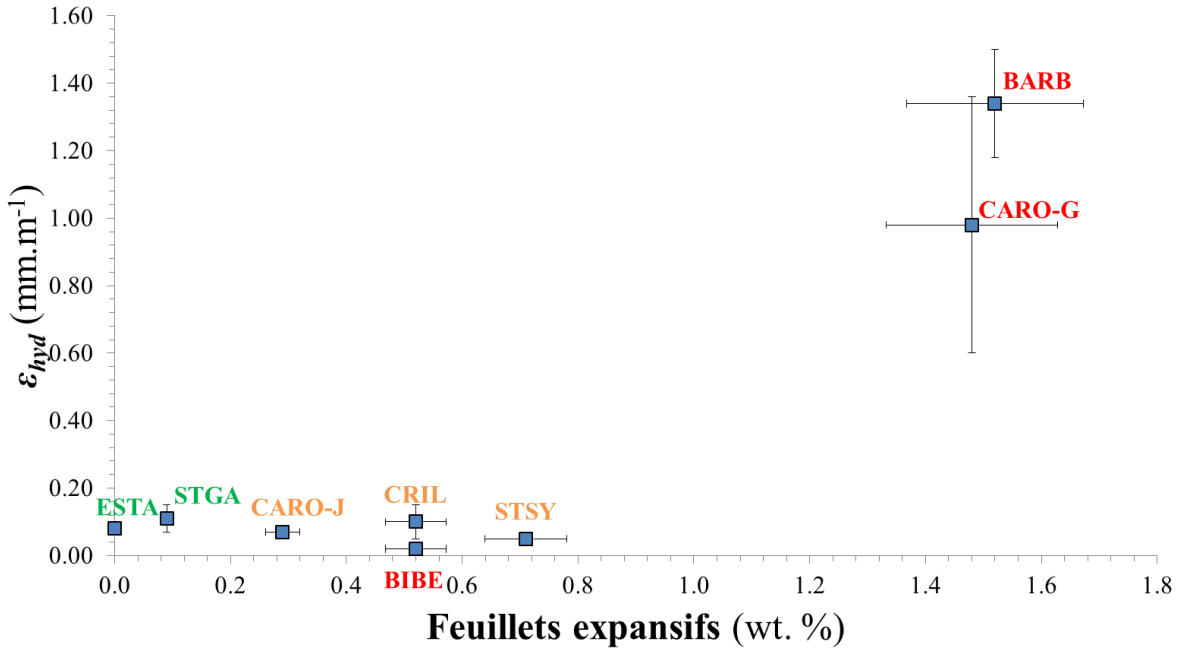


FIGURE V-7. Relation entre la proportion massique de feuillets expansifs et le coefficient de dilatation hydrique (ε_{hyd}).

Sur cette deuxième figure, la relation est moins franche même si le comportement dilatométrique des pierres qui contiennent le plus de feuillets expansifs (CARO-G et BARB) est très important. Le comportement du reste des échantillons semble être expliqué par d'autres propriétés. L'absence de dilatation de CARO-J, CRIL et STSY est à mettre en

relation avec leurs faibles coefficients d'Hirschwald d'une part et leur fort coefficient de ramollissement hydraulique.

L'analyse statistique des données expérimentales a permis de mettre en évidence que les deux propriétés qui expliquaient le mieux le comportement hydromécanique étaient le coefficient d'Hirschwald (S_{48}) et la proportion massique de feuillets expansifs (*Exp*). La **figure V-8** montre les trois paramètres prépondérants dans la problématique de la desquamation en plaques en relation les uns avec les autres dans un diagramme ternaire.

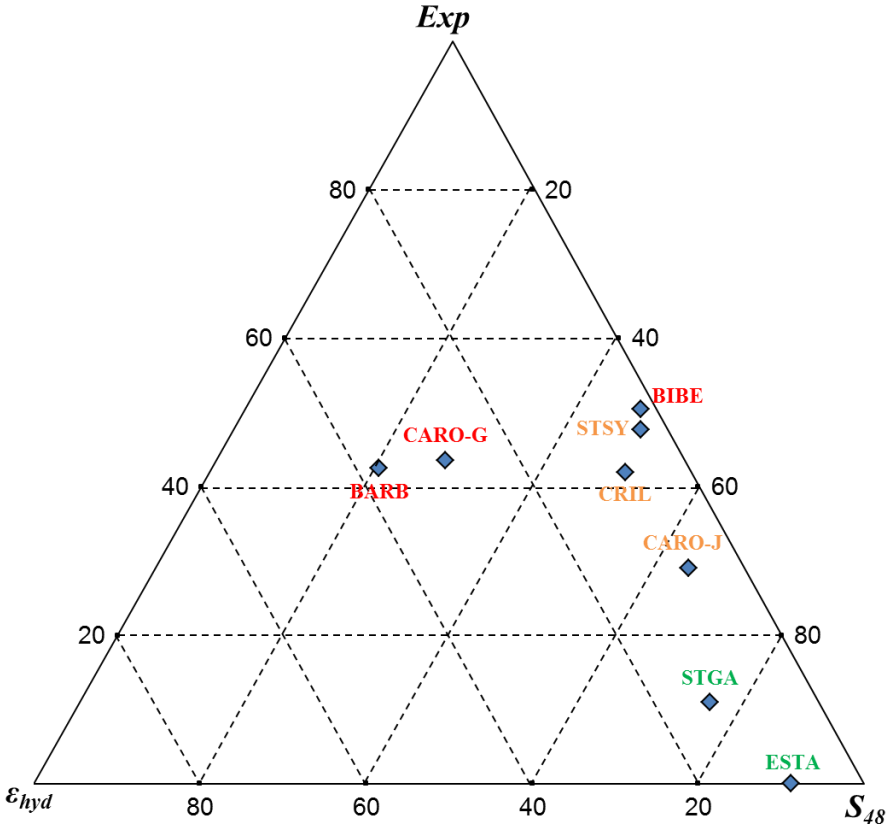


FIGURE V-8. Diagramme ternaire « feuillets expansifs–coefficient d'Hirschwald–coefficient de dilatation hydrique ».

Il apparait sur cette figure que la proportion de feuillets expansifs est la variable qui discrimine le mieux les différents types de « Pierre du Midi » en fonction de leur degré de desquamation en plaques. Les résultats de la procédure de quantification apportent donc une contribution significative à l'étude de l'impact des feuillets expansifs dans le processus de desquamation en plaques.

La limitation physique des surfaces solides (grains), contraignant l'expansion volumique des phyllosilicates, génère le développement d'une pression de gonflement au niveau local (échelle micrométrique, Benavente *et al.*, 2008). Lorsque la charge permanente des phyllosilicates est faible, elle est compensée par des cations interfoliaires faiblement liés aux couches tétraédriques les entourant. Ces cations peuvent s'hydrater lorsque des molécules d'eau circulent à leur proximité. La pression de gonflement générée par l'hydratation des cations interfoliaires a été mesurée à 400 MPa lors de l'entrée de la première couche de

molécules d'eau, à 110 MPa lors de l'entrée de la seconde couche d'eau et à 27 MPa pour la troisième couche d'eau (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989).

La propagation de la contrainte générée par le gonflement intracristallin au niveau macroscopique est conditionnée par les propriétés mécaniques et viscoélastiques de la structure de la pierre (Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008 ; Ruedrich *et al.*, 2010). Ces dernières résultent de la nature des grains constitutifs, des joints existant entre eux et enfin de la phase matricielle assurant la cohésion de l'ensemble. Lors du calcul des contraintes résultantes au niveau macroscopique, des valeurs de l'ordre de 0,200 MPa ont été définies pour les échantillons BARB et CARO-G. Une forte accommodation des contraintes du gonflement intracristallin a donc lieu au sein des structures concernées. En effet, le milieu poral peut agir comme agent « tampon » (Bauer-Plaindoux *et al.*, 1998). De ce fait, la texture et la structure de la pierre agissent comme un inhibiteur plus ou moins performant.

Cependant, l'hétérogénéité de la distribution des minéraux argileux (et notamment leur concentration en amas répartis aléatoirement au sein de la structure) pourrait entraîner des contraintes locales plus importantes (Franzini *et al.*, 2007 ; Sebastian *et al.*, 2008 ; Jimenez-Gonzalez *et al.*, 2008). En effet, les feuillets expansifs sont répartis au sein de la texture dans des points locaux correspondant à des amas et sont dispersés de manière hétérogène. De ce fait, il n'est peut-être pas nécessaire de dépasser la résistance mécanique, qui est définie à la rupture, pour entraîner des désordres au niveau local. De plus, la répétition des cycles d'imbibition / séchage et des contraintes mécaniques associées provoque vraisemblablement une fatigue mécanique de la structure et entraîne une fracturation progressive.

5.2 L'essai au bleu comme critère de sélection des pierres de remplacement

La valeur au bleu (*VBS*) est reconnue pour traduire justement la proportion des surfaces minérales réactives parmi lesquelles les phyllosilicates sont comptés. La **figure V-9** permet de comparer cette donnée à la proportion massique de feuillets expansifs (wt. %).

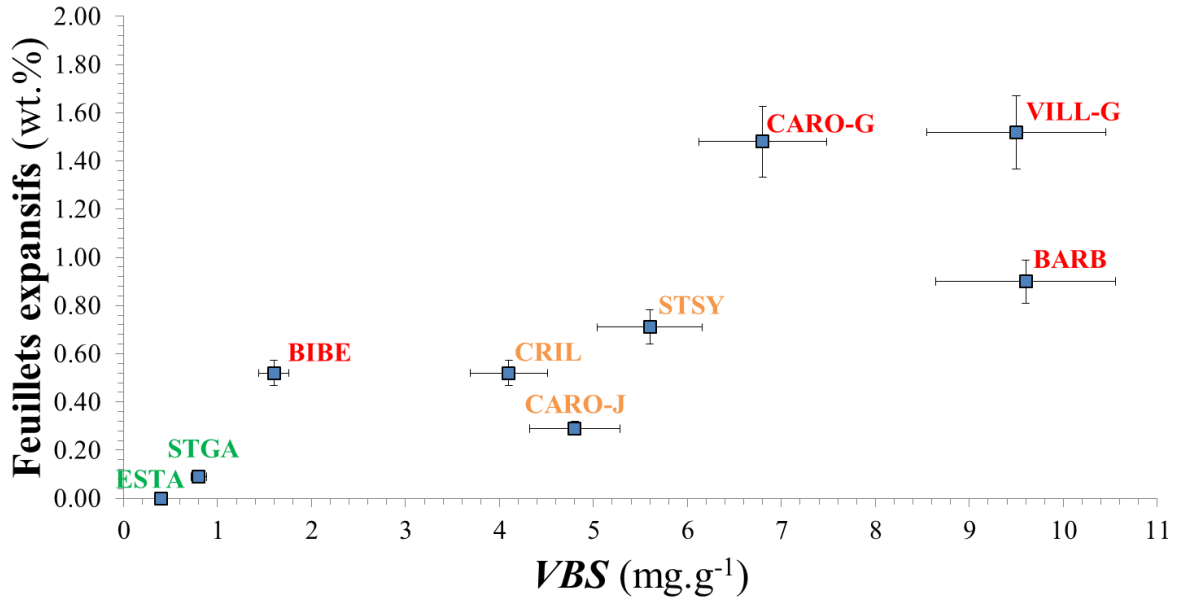


FIGURE V-9. Relation entre la valeur au bleu (*VBS*) et la proportion massique de feuillets expansifs (*Exp*).

De plus, cette donnée a été comparée aux coefficients de dilatation hygrique acquis à 95 % d'humidité relative (**figure V-10**).

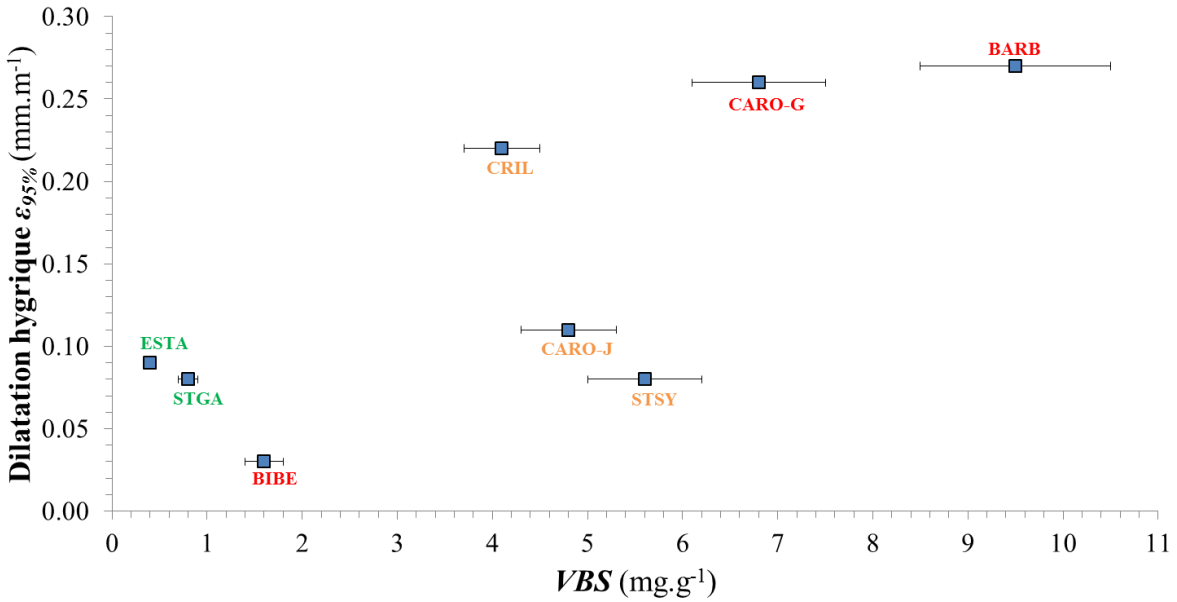


FIGURE V-10. Relation entre la valeur au bleu (*VBS*) et le coefficient de dilatation hygrique à 95% d'humidité relative.

Si aucune corrélation ne peut être clairement évoquée, une tendance plus claire que pour la microporosité se dégage de ces figures. Si, comme pour la dilatation hygrique, on étudie la relation entre la valeur au bleu et la dilatation hydrique maximale (**figure V-11**), une tendance positive se discerne plus clairement.

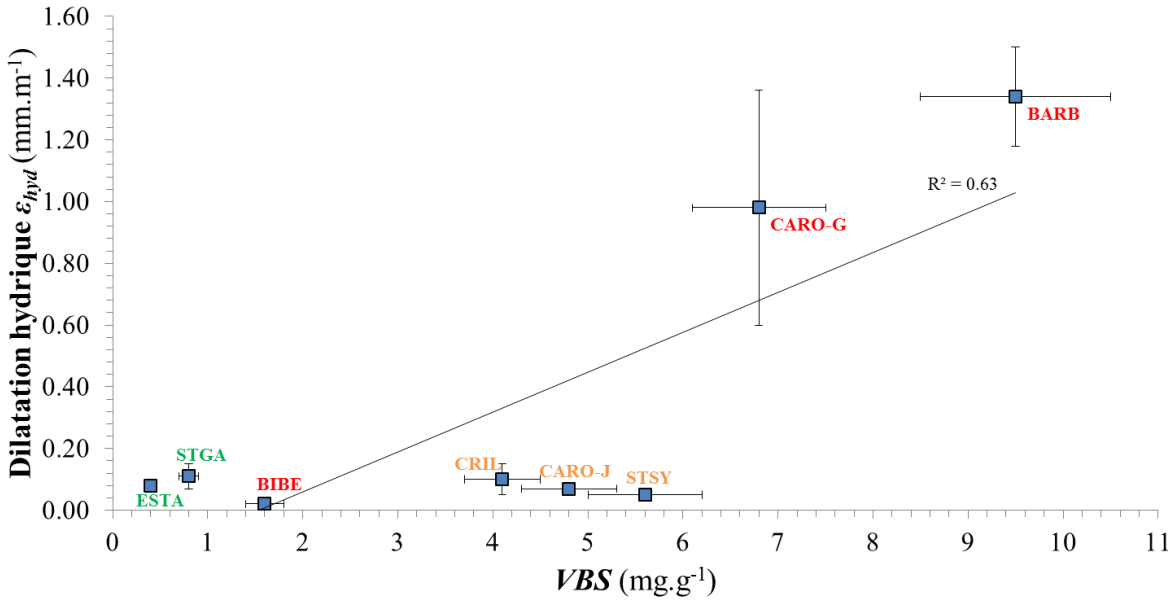


FIGURE V-11. Relation entre la valeur au bleu (*VBS*) et le coefficient de dilatation hydrique ε_{hyd}.

L'ensemble de ces relations permet de considérer le potentiel d'utilisation de l'essai au bleu comme technique de sélection des pierres de remplacement. En effet, à l'inverse de la procédure de quantification des feuillets expansifs par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X, cette mesure est peu coûteuse et peut-être réalisée rapidement. Une valeur maximale comprise entre 5 et 6 mg.g^{-1} comme cela a été proposé par Dessandier (1995) devrait permettre de sélectionner des pierres de bonne durabilité vis-à-vis du phénomène de desquamation en plaques.

Dans certains cas, la conservation des pierres de construction peut se faire à l'aide de traitements spécifiques appliqués sur les parties dégradées. Dans le cadre de la desquamation en plaques, plusieurs options sont envisageables. Premièrement, les plaques en cours de détachement peuvent être consolidées afin de rester en place. Deuxièmement, l'utilisation de produits aux propriétés hydrofuges permet de limiter la circulation d'eau au sein du matériau et ainsi empêcher le comportement hydromécanique des pierres. Troisièmement, la société Remmers propose un traitement spécifique nommé « Funconsil Antihygro » qui vise à réduire le gonflement intracristallin des minéraux argileux à feuillets gonflants. Le principe de ce traitement est basé sur le remplacement des cations interfoliaires par des molécules d'ammonium alcalin ayant la propriété de « fermer » les feuillets et ainsi d'empêcher leur gonflement. L'impact de ces produits sur le phénomène en question n'a cependant pas été abordé au cours de ce travail. Ceci constituera une perspective de recherches futures.

III. PERSPECTIVES SUR L'ORIGINE GEOCHIMIQUE DES FEUILLETS EXPANSIFS

Il ressort de l'analyse statistique que la proportion absolue de phases contenant des feuillets expansifs (IS_{exp}) correspond à la propriété interne qui explique le mieux le degré de desquamation en plaques. S'il apparait évident qu'un certain nombre de paramètres de structures peut catalyser ou inhiber le rôle des phyllosilicates à feuillets expansifs, la compréhension de leur origine géologique est une perspective de recherche de premier ordre. Celle-ci peut en effet permettre de mieux comprendre les variations observées aussi bien à l'échelle de la carrière (exemple de la pierre de Caromb et de ses faciès jaune : CARO-J et gris : CARO-G), qu'à l'échelle de la zone d'étude. L'étude de l'origine géologique spécifique des différentes phases identifiées et plus particulièrement de celles composées de feuillets expansifs a donc été étudiée. Celle-ci répondant à deux processus cristallochimiques distincts ; la glauconitisation et la kaolinisation, les apports à la compréhension de ces processus seront discutés.

1. Le processus de glauconitisation

A la suite de l'étude de la localisation des phyllosilicates expansifs au sein des échantillons de « Pierre du Midi », deux types de sites appartenant à la famille des glauconies ont été identifiés (cf. PARTIE III § III.6). Il s'agit des grains de glauconies (pellets) ainsi que des remplissages glauconieux des tests de bioclastes (bryozoaires et foraminifères principalement). Ces deux types de glauconie sont soit autochtones soit allochtones (Amorosi, 1997). Les glauconies allochtones sont introduites au sein des sédiments à partir de sources externes. Les grains de glauconies (pellets) appartiennent souvent à cette première catégorie. A l'inverse, les remplissages glauconieux sont autochtones (Chamley, 1988). Ils portent la signature des conditions physico-chimiques, sédimentologiques et paléogéographiques qui ont prévalu durant leur formation (Stille & Clauer, 1994).

1.1 Composition minéralogique

Les glauconies présentes au sein des roches sédimentaires marines sont reconnues pour présenter une variabilité minéralogique considérable (Meunier & El Albani, 2006 ; Baldermann *et al.*, 2012). La caractérisation minéralogique et chimique d'assemblages de ce type provenant de différentes régions a été réalisée par Odom (1976), Odin (1988), Parron (1989) et Meunier & El Albani (2006). La série minérale identifiée va des smectites riches en fer au mica déficitaire appelé glauconite avec des phases intermédiaires interstratifiées. De plus, la composition des glauconies est connue pour être variable d'un endroit à l'autre au

sein d'une formation sédimentaire ainsi que d'un grain à l'autre dans un endroit particulier (Meunier & El Albani, 2006).

Les glauconies rencontrées au cours de ce travail sont composées de différents phyllosilicates, d'une part, et de minéraux accessoires, d'autre part. Ces derniers minéraux ont été identifiés comme étant de la sidérite, de l'apatite et du quartz. Les phases de phyllosilicates rencontrées sont :

- un mica déficitaire de type glauconite ;
- et une phase interstratifiée contenant des feuillets de glauconite ainsi que des feuillets de la famille des smectites dont la composition est proche de celle de la Fe-montmorillonite.

Ces différents minéraux semblent coexister et leurs proportions relatives varient au sein des glauconies. Le cortège de phyllosilicates identifié est ainsi en accord avec les données de la bibliographie. La nature et les proportions relatives des différentes phases semblent dépendre de l'état de maturation des glauconies selon un processus géochimique spécifique : la glauconitisation.

1.2 Rappels théoriques

La présence de glauconie est tout d'abord un indicateur de faible taux de sédimentation en environnement marin (Amorosi, 1997). La profondeur moyenne de sa formation est comprise entre 50 et 500 m (Odin & Fullagar, 1988). Par ailleurs, il est noté qu'une différence existe entre les niveaux riches en glauconie, et les niveaux calcaires dans lesquels les grains de glauconies et les remplissages glauconieux ne représentent que 5 à 10 % (la « Pierre du Midi » par exemple). En effet, les couches géologiques enrichies en glauconies ou en remplissages glauconieux sont caractéristiques des niveaux condensés témoignant d'un faible taux de sédimentation et généralement associés aux séquences transgressives (Amorosi, 1995). Le processus de formation de ces amas est connu sous le nom de glauconitisation.

La formation des glauconies est avant tout initiée par des précurseurs de type phyllosilicates détritiques qui évoluent progressivement vers des micas déficitaires riches en potassium (K) (Odin & Matter, 1981 ; Odin & Fullagar, 1988). Tout d'abord, et à partir du gel formé par les phyllosilicates détritiques précurseurs au sein d'amas de matière organique, la diffusion du fer provoque la croissance de smectites Al-Fe. Cette étape se produit à l'interface eau-sédiment au sein de laquelle un potentiel redox est apporté par l'environnement réducteur de la matière organique en décomposition (Fanning *et al.*, 1989). Cette étape est contrainte dans le temps par le taux de sédimentation. Elle est suivie par l'incorporation progressive de potassium qui entraîne la formation de feuillets de micas déficitaires au sein de phases interstratifiées. Enfin, les feuillets se ferment progressivement pour ne former que des glauconites *sensu stricto*. Au cours du phénomène de glauconitisation, des minéraux interstratifiés sont formés lorsque le processus de diffusion est interrompu par la

sédimentation, la compaction ou la cimentation (Meunier & El Albani, 2006). On note une augmentation de Fe et K et une diminution de Al et S au cours de la glauconitisation (Pestitschek *et al.*, 2012).

Les caractéristiques pétrophysiques d'un sédiment (porosité, perméabilité, tortuosité) sont cruciales dans le processus de glauconitisation (Meunier & El Albani, 2006). Ces propriétés vont en effet définir la profondeur des échanges avec l'eau de mer et donc la diffusion des éléments chimiques. Plus particulièrement, le flux des ions potassium (K^+) contrôle la réaction (Odin & Dodson, 1982). *In fine*, le pourcentage de feuillets expansifs dans les glauconies est inversement relié à la quantité d'ions potassium (K^+) dans la structure cristalline (Thompson & Hower, 1975). Le processus de glauconitisation entraîne la fermeture de la microporosité et diminue donc la perméabilité des grains ou des remplissages (Baldermann *et al.*, 2012). Ainsi, plus le sédiment est poreux, plus les échanges de cations (K^+) sont faciles, et donc plus le processus de glauconitisation est rapide. Au sein des glauconies, le ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} est considéré égal à 0,15 (Baldermann et al., 2012). Il est à noter qu'une différence de contenu en Fe et K entre le centre et la périphérie des grains de glauconie est souvent observée. Elle peut expliquer la zonation de couleur (Pestitschek *et al.*, 2012).

1.3 Maturation des différents types de « Pierre du Midi »

La maturité des glauconies reflète le temps de résidence des grains au fond de l'eau de mer avant l'enfouissement (Odin & Matter, 1981). La morphologie des grains ainsi que la quantité de K_2O sont ainsi de bons indicateurs de leur maturité (Amorosi, 1995). Plusieurs étapes successives de maturation (à l'interface sédiment-eau) ont été définies par Odin & Matter (1981) puis par Odin (1988). Le taux de K_2O des glauconies est un indicateur du degré de glauconitisation. Ce taux permet de subdiviser quatre stades d'évolution (Amorosi, 1995) :

- < 4 % : naissant ;
- 4 – 6 % : légèrement évolué ;
- 6 – 8 % : évolué ;
- > 8 % : hautement évolué.

Par ailleurs, Meunier & El Albani (2006) utilisent les domaines de compositions des phases (**figure V-12**) présentes au sein des glauconies pour définir leur degré de maturation. Le domaine de composition des Al-Fe smectites est borné de la manière suivante :

- $0,12 \leq Fe / Somme\ octaèdre \leq 0,25$;
- $0,3 \leq M^+ / 4Si \leq 0,7$.

Le domaine de composition des glauconites commence à partir du moment où le rapport Fe / Somme octaèdre dépasse 0,3 et que le rapport M^+ / 4 Si est supérieur à 0,6. L'absence de lacune de composition entre ces deux domaines est à relier avec la capacité de la glauconite d'être interstratifiée avec des feuillets de smectite (Thompson & Hower, 1975).

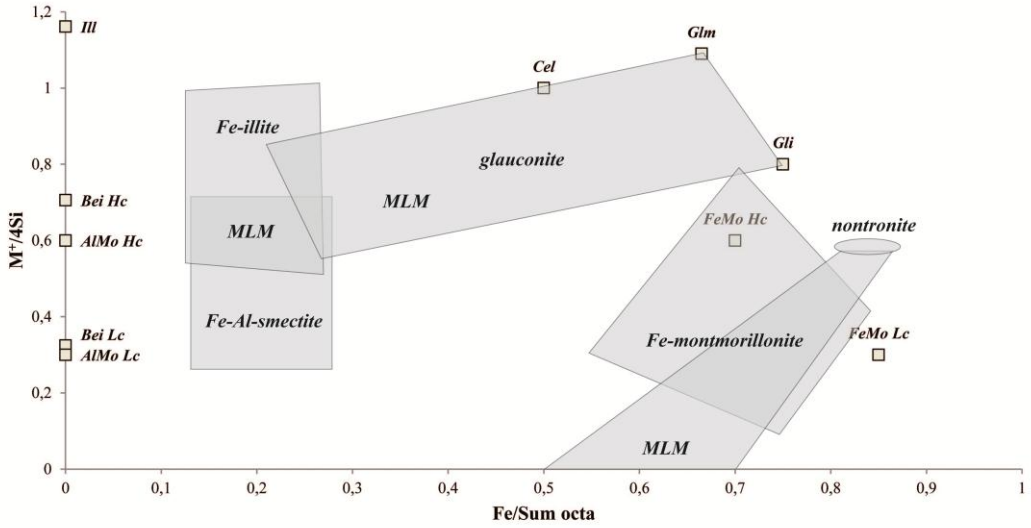


FIGURE V-12. Domaines de composition des phases de phyllosilicates riches en fer dans le diagramme binaire de coordonnées M^+ / 4Si versus Fe / Somme octaèdre (d'après Meunier & El Albani, 2006).

Si l'on place les phases interstratifiées Md/Fe-Mo des différents groupes de « Pierre du Midi » au sein de ce diagramme binaire, on peut évaluer leur degré de maturation respectif. Le résultat obtenu pour les groupes I et II est présenté dans la **figure V-13**.

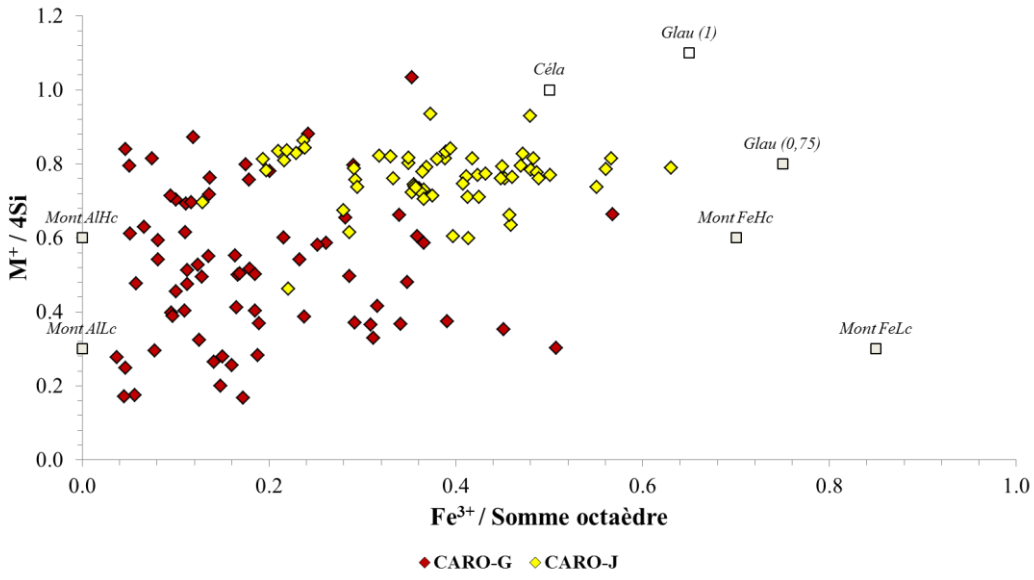


FIGURE V-13. Domaines de composition des phases de phyllosilicates Md/Fe-Mo des échantillons CARO-G (groupe I) et CARO-J (groupe II) dans le diagramme binaire de coordonnées M^+ / 4Si versus Fe / Somme octaèdre (d'après Meunier & El Albani, 2006).

Cette représentation graphique permet de voir que les échantillons du groupe I sont largement moins matures que ceux du groupe II. Ceci se traduit par une plus forte proportion de feuillets expansifs de nature Fe-montmorillonite. Si l'on replace ces mêmes points d'analyse dans une recomposition de quatre diagrammes ternaires (K–4Si–R^{2+} ; K–Ca–4Si ; K–R^{2+}–Ca et 4Si–Ca–R^{2+}) comme c'est le cas sur la **figure V-14**, on observe que le principal enrichissement est celui du potassium (K). On remarque aussi que l'évolution des Md/Fe-Mo des deux groupes tend vers la glauconite *sensu stricto*. Ceci est en accord avec le fait que la diffusion du potassium au sein du sédiment contrôle le processus de glauconitisation. La plus

faible porosité des échantillons du groupe I, notamment due à la présence d'une matrice calcaro-marneuse, pourrait expliquer le faible degré de maturation de ces glauconies.

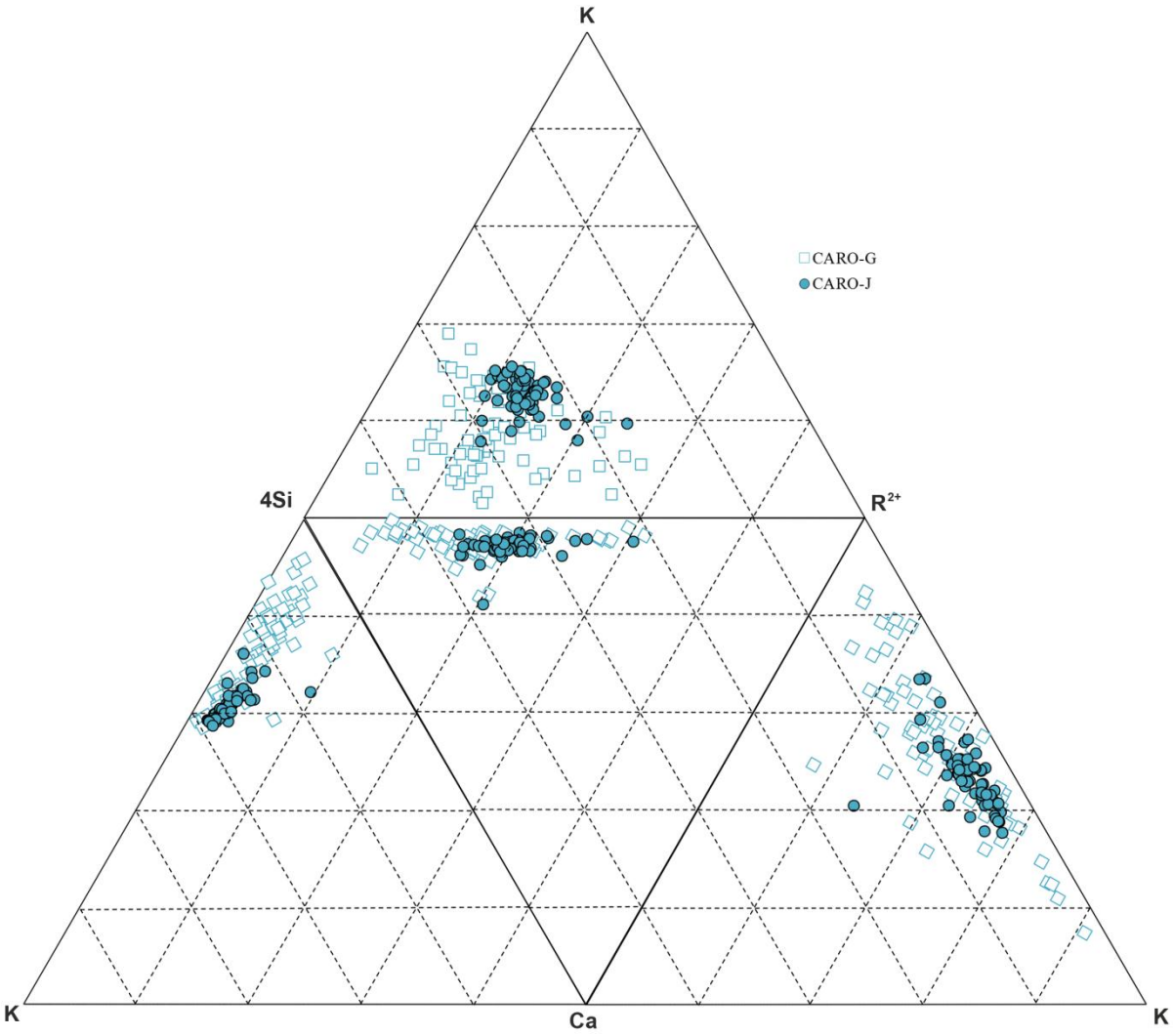


FIGURE V-14. Recomposition de quatre diagrammes ternaires des échantillons CARO-G et CARO-J montrant la différence du degré de maturation des glauconies de ces deux échantillons.

2. Le processus de kaolinisation

L'échantillon BIBE appartenant au groupe III présente un cas de figure à part entière. La forte proportion de phases interstratifiées contenant des feuillets de kaolinite et de smectite l'exclut des deux groupes précédents. Ces phases sont pourtant réparties au sein d'amas présentant des similitudes avec les glauconies mise à part leur teinte rougeâtre (**figure V-15**). Ceci dénote de conditions géologiques particulières ayant eu lieu au Tortonien.

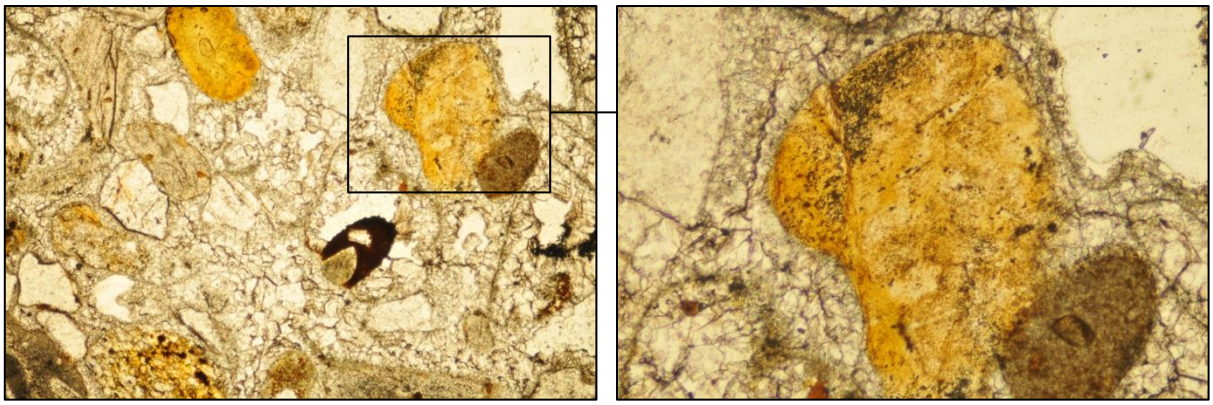


FIGURE V-15. Détail au microscope photonique (LPNA) des amas glauconieux de l'échantillon BIBE.

Il se trouve, par ailleurs, que le processus de glauconitisation est réversible (Pestitschek *et al.*, 2012) et que l'altération des glauconies entraîne le retour à l'état de smectite. Cependant, autant les études sur la nature, l'origine et la genèse des glauconites sont nombreuses, que celles sur leur altération sont réduites (Pestitschek et al., 2012). Nous allons donc essayer de comprendre le cas particulier de la pierre de Bibemus à partir du peu d'informations disponibles.

Comme l'altération des glauconites produit des smectites, il n'y a aucun moyen de savoir si ce sont les smectites originelles qui se dégradent ou alors les produits d'une altération des glauconites formées auparavant. Le produit de l'altération des glauconites comprend des pseudomorphes de goethite, de la kaolinite authigénétique (Wolff, 1967) et des interstratifiés illite-smectite ferrugineux (Loveland, 1981). Ce phénomène se traduit par une diminution progressive de la teneur en K et Mg accompagnée d'une augmentation d'Al (Loveland, 1981). Certains auteurs parlent de la kaolinitisation progressive des smectites (Cuardos, 2010). Au cours de ce processus géochimique, la transformation des glauconites en goethite et kaolinite (Triat & Parron, 1976) engendre un plasma argilo-ferreux (présent autour des glauconies ou en remplacement, **figure V-15**), responsable de la coloration rouge.

Ce type de plasma orienté responsable de la teinte des taches correspond à une illuviation argilo-ferrugineuse de nature kaolinique et goethitique. La diffractométrie montre que les réflexions caractéristiques de la glauconie ont disparu, remplacées par celles de la kaolinite, d'interstratifiés désordonnés et de la goethite (cf. BIBE). Ce phénomène est tout à fait comparable à celui qui a permis la formation des ocres d'Apt et est le résultat du lessivage en climat tropical (mono-alitisation).

BIBLIOGRAPHIE

Amorosi A. (1995). Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. *Journal of Sedimentary Research*, **B65**, p. 419-425.

Amorosi A. (1997). Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. *Sedimentary Geology*, **109**, p. 135-153.

Baldermann A., Grathoff G.H. & Nickel C. (2012). Micromilieu-controlled glauconitization in fecal pellets at oker (Central Germany). *Clay Minerals*, **47**, p. 513-538.

Bauer-Plaindoux C., Tessier D. & Ghoreychi M. (1998). Mechanical properties of carbonatic clayey rocks: importance of the calcite-clay relation. *Earth and Planetary Sciences*, 326, p. 231-237.

Benavente D., Garcia Del Cura M.A., Fort R. & Ordonez S. (2004). Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Engineering Geology*, 74, p. 113-127.

Benavente D., Cultrone G. & Gomez-Heras M. (2008). The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *European Journal of Mineralogy*, **20**, 673–685.

Chamley H. (1987). Sédimentologie. Ed. Dunod, 175 p.

Colas E., Mertz J.D., Thomachot-Schneider C., Barbin V. & Rassineux F. (2011). Influence of the clay coating properties on the dilation behavior of sandstones. *Applied Clay Science*, 52, p. 245-252.

Cuardos J. (2010). Crystal-chemistry of mixed-layer clays. *In: Fiore S., Cuardos J. & Huertas F.J. (Editors). Interstratified Clay Minerals. Origin, Characterization & Geochemical Significance*, AIPEA Educational Series, Pub. No. 1, Digilabs, Bari, Italy, 175 p.

Delgado-Rodrigues J. (2001). Swelling behavior of stones and its interest in conservation. An appraisal. *Materiales de construccion*, 51, p. 183-195.

Dessandier D. (1995). Etude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de Touraine : application à la durabilité des pierres en œuvre. Thèse de doctorat, Université Sciences de la Terre de Tours, BRGM, 279 p.

Fanning D.S., Rabenhorst M.C., May L. & Wagner D.P. (1989). Oxidation state of iron in glauconite from oxidized and reduced zones of soil-geologic columns. *Clays and Clay Minerals*, **37**, p. 59-64.

Franzini M., Leoni L., Lezzerini M. & Cardelli R. (2007). Relationships between mineralogical composition, water absorption and hydric dilatation in the « Macigno »

sandstones from Lunigiana (Massa, Tuscany). *European Journal of Mineralogy*, 19, p. 113-123.

Jimenez-Gonzalez I., Rodriguez-Navarro C. & Scherer G.W. (2008). Role of clay minerals in the physicomechanical deterioration of sandstone. *Journal of Geophysical Research*, **113**, F02021.

Lebart L., Morineau A & Fenelon J.P. (1979). Traitement des données statistiques. Ed. Dunod.

Loveland P.J. (1981). Weathering of a soil glauconite in southern England. *Geoderma*, 25, p. 35-54.

Madsen F.T. & Müller-Vonmoos M. (1989). The swelling behavior of clays. *Applied Clay Science*, **4**, 143–156.

Meunier A. & El Albani A. (2006). The glauconite–Fe-illite–Fe-smectite problem: a critical review. *Terra Nova*, 19, p. 95-104.

Odin G.S. (ed.) (1988). Green Marine Clays. Oolithic Ironstone Facies, Verdine Facies, Glaucony Facies and Celadonite-bearing Facies – A comparative study. Elsevier, Amsterdam, 445 p.

Odin G.S. & Dodson M.H. (1982). Zero isotopic age of glauconies. *In: Numerical Dating in Stratigraphy* (G.S. Odin, ed.), Chapter 14, Wiley Interscience, New York, p. 277-305.

Odin G.S. & Fullagar P.D. (1988). Geological significance of the glaucony facies. *In: Green Marine Clays (ed. Odin G.S.).* Developments in Sedimentology, 45, Elsevier, Amsterdam, p. 295-332.

Odin G.S. & Matter A. (1981). De glauconiarum origine. *Sedimentology*, 28, p. 611-641.

Odom E. (1976). Microstructure, mineralogy and chemistry of Cambrian glauconite pellets and glauconite, central USA. *Clays and Clay Minerals*, 24, p. 232-238.

Parron C. (1989). Voies et mécanismes de cristallogenèse des minéraux argileux ferrifères en milieu marin. Le processus de glauconitisation : évolutions minérales, structurales et géochimiques. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille, 411 p.

Pestitschek B., Gier S., Essa M. & Kurzweil H. (2012). Effects of weathering on glauconite: evidence from the Abu Tartur plateau, Egypt. *Clays and Clay Minerals*, vol. 60, No. 1, p. 76-88.

Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Doehne E. & Ginell S. (1998). The role of sepiolite-palygorskite in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Clays and Clay Minerals*, **46**, No. 4, 414–422.

Ruedrich J., Bartelsen T., Dohrmann R. & Siegesmund S. (2011). Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environmental Earth Science*, 63, p. 1545-1564.

Sebastian E., Cultrone G., Benavente D., Fernandez L.L., Elert K. & Rodriguez-Navarro C. (2008). Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *Journal of Cultural Heritage*, 9, p. 66-76.

Stille P. & Clauer N. (1994). The process of glauconitization: chemical and isotopic evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117, p. 253-262.

Thompson G.R. & Hower J. (1975). The mineralogy of glauconite. *Clays and Clay Minerals*, 23, p. 289-300.

Triat J.M. & Parron C. (1976). L'ocrification des sables glauconieux albo-cénomaniens du Gard et du Vaucluse. *Bull. Soc. Géol. France*, t. XVIII, n°1, p. 21-25.

Wangler T. & Scherer G.W. (2008). Clay swelling mechanism in clay-bearing sandstones. *Environmental Geology*, 56, p. 529-534.

Weiss T., Siegesmund S., Kirchner D. & Sippel J. (2004). Insolation weathering and hygric dilatation: two competitive factors in stone degradation. *Environmental Geology*, 46, p.402-413.

Wendler E., Klemm D.D. & Snethlage R. (1990). Contour scaling on building facades – Dependence on stone type and environmental conditions. *In: Advanced workshop analytical methodologies for the investigations of damaged stones*, Pavia, Italy.

Wolff R.G. (1967). X-ray and chemical study of weathering glauconite. *American Mineralogist*, 52, 7-8, p. 1129-1138.

CONCLUSION GENERALE

La « Pierre du Midi » est un calcaire biodétritique d'âge miocène ayant été largement utilisé dans le patrimoine historique et traditionnel de la région provençale. La durabilité de cette pierre est cependant très variable. Une morphologie de dégradation souligne cette variabilité : il s'agit de la desquamation en plaques.

Alors que certains monuments ne présentent aucune modification superficielle, d'autres sont parsemés d'assises ayant perdu des fragments de matières d'épaisseur centimétrique. Les pierres affectées sont préférentiellement localisées sur les parties supérieures des façades, et donc soumises aux plus fortes variations climatiques. Elles sont néanmoins affranchies des mauvaises répartitions des charges mécaniques et de la présence de sels solubles, de colonisation biologique ou de pollution atmosphérique.

Lors de la campagne d'évaluation du degré de desquamation en plaques, deux types de « Pierre du Midi » ont été considérés comme faiblement touchés par cette morphologie de dégradation (degré faible, ESTA et STGA). Quatre types (BARB, BIBE, CARO-G et VILL-G) ont été identifiés comme étant fortement touchés par ce processus (degré fort). Enfin, trois types (CARO-J, CRIL et STSY) ont été classés au sein du degré intermédiaire.

Le présent travail de recherche a pour objet d'étudier les facteurs internes à l'origine du mécanisme de desquamation en plaques. En particulier, il vise à appréhender les rôles spécifiques du comportement hydromécanique et des minéraux argileux de la « Pierre du Midi », tout en étudiant leur relation. La compréhension de ce phénomène et l'identification des facteurs le contrôlant tendent à fournir des éléments de réponses appropriées aux problématiques de restauration en termes de durabilité et de compatibilité des pierres utilisées en remplacement.

Les caractéristiques pétrographiques et la composition minéralogique des différents types de « Pierre du Midi » ont tout d'abord été étudiées. Les résultats de cette première partie ont été discutés en regard des conditions géologiques de dépôt de ces pierres sédimentaires au sein des différents gisements. Des variations en termes de population zoogène, d'apport détritique et de conditions diagénétiques ont entraîné la forte hétérogénéité de faciès de cet ensemble de pierres.

A la suite de cette définition globale du matériau, les cortèges argileux de chaque type de « Pierre du Midi » ont été identifiés, quantifiés et localisés précisément. Pour ce faire, une approche méthodologique de quantification des phyllosilicates a été proposée en combinant les résultats de caractérisation cristallochimique par microscopie électronique en transmission (MET-EDS) à la simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Grâce à la combinaison de ces techniques cristallochimique et minéralogique, il est possible de supposer que la quantité de toutes les phases de phyllosilicates composant les différents cortèges argileux de la « Pierre du Midi » a pu être définie.

La simple comparaison entre la fraction argileuse (< 4 µm) et le degré de desquamation en plaques s'est avérée insuffisante pour expliquer le processus impliqué dans la desquamation en plaques. Par ailleurs, les feuillets expansifs présents au sein d'une phase de phyllosilicate interstratifiée (mica déficitaire / Fe-montmorillonite) et leurs proportions massiques dans les échantillons peuvent être reliés aux degrés de desquamation en plaques établis sur les pierres exposées aux variations climatiques depuis plusieurs centaines d'années.

Par ailleurs, les propriétés de stockage et de transfert des fluides de la « Pierre du Midi » ont été déterminées sur les différents échantillons. Le comportement hydromécanique de ces matériaux suite à la variation du degré de saturation en eau a aussi été appréhendé par la mesure des variations dimensionnelles (dilatation hygrique et hydrique) et du coefficient de ramollissement hydraulique (perte de résistance mécanique en compression). L'ensemble de ces propriétés intrinsèques a souligné la forte hétérogénéité du matériau en question.

A l'issue de la définition de ces propriétés pétrophysiques, il a été envisageable d'en prédire la durabilité au travers de plusieurs indices proposés dans la littérature. Il ressort de cette étape que les nuances d'altérabilité du phénomène en question ne sont pas prises en compte par les indices calculés. Le manque de pertinence de ces différents indices vis-à-vis de la prédiction de l'altérabilité par desquamation en plaques suggère que tous les facteurs intrinsèques des pierres pouvant impacter sur leur durabilité ne sont pas pris en compte.

Une analyse statistique en composante principale (ACP) a donc été conduite sur les variables les plus pertinentes. Cette analyse a permis d'évaluer la corrélation de chacune de ces variables avec le degré de desquamation en plaques. Il apparait que c'est la combinaison du développement de contraintes mécaniques provoquées par les variations dimensionnelles, et la diminution des propriétés de résistance mécanique au cours des variations cycliques de saturation en eau qui permet d'expliquer le phénomène de desquamation en plaques. La meilleure interprétation suggère que ce phénomène soit déclenché par l'interaction entre les feuillets de phyllosilicates expansifs et les molécules d'eau au niveau microscopique. Cette interaction se manifeste à l'échelle supérieure par le comportement hydromécanique des pierres. Ce dernier est largement contrôlé par les propriétés physiques de stockage et de transfert des fluides qui conditionnent l'accommodation des déformations au niveau macroscopique.

La définition de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène (essai au bleu) présente une bonne aptitude à prédire le degré de desquamation en plaques. Ce test, facile à mettre en œuvre, pourrait constituer un critère de sélection des pierres utilisées en remplacement dans le cadre de campagne de restauration des façades de monuments historiques touchés par la desquamation en plaques.

En plus d'apporter une contribution significative à l'étude du rôle des minéraux argileux dans le comportement macroscopique entraînant la desquamation en plaques, cette étude a permis d'améliorer la compréhension de la minéralogie complexe des fractions argileuses des différents types de « Pierre du Midi ». Les phases de phyllosilicates authigénétiques mises en évidence sont en accord avec les processus géochimiques de glauconitisation et de kaolinisation. Plusieurs degrés de maturation peuvent être observés dans

les différents types de « Pierre du Midi » et la coexistence de feuillets de glauconite dans des phases interstratifiées et en tant que phase discrète est notée. Afin d'affiner la localisation précise des feuillets de phyllosilicates expansifs, la réalisation de cartographies minéralogiques est envisagée à partir des cartographies élémentaires obtenues au MET-EDS et ce, à l'aide du logiciel développé par D. Prêt à l'Université de Poitiers (IC2MP/CNRS).

Le processus mécanique de développement des plaques à l'échelle macroscopique au cours des phases d'imbibition des pierres de construction demeure malgré tout incompris. Aussi, un Programme National de Recherche pour la Connaissance et la Conservation des matériaux du patrimoine (PNRCC 2012) a été lancé en partenariat avec le Laboratoire de Mécanique et de Génie Civil (LMGC) de l'Université de Montpellier 2. L'objectif de ce programme est de réaliser une modélisation numérique de l'apparition des fissures au cours des variations thermohydriques, à partir des variations dimensionnelles et des champs de contraintes développées au sein de ces matériaux. L'effet de certains traitements sensés bloquer le gonflement intracristallin (Funconsil Antihygro) et susceptibles de protéger la pierre sera aussi évalué.

ANNEXES

ANNEXE 1 :

ARTICLE SOUMIS A EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY

Quantification of clay minerals in building limestones and its input to the understanding of spalling decay process

JEREMIE BERTHONNEAU[1,2,4*], OLIVIER GRAUBY[2], ERIC FERRAGE[3], JEAN-MARC VALLET[4], PHILIPPE BROMBLET[4], DAVID DESSANDIER[1], DAMIEN CHAUDANSON[2] and ALAIN BARONNET[2]

[1] BRGM, 3 Av. Claude-Guillemin B.P. 36009, 45060 Orléans Cedex 2, France.
[2] Aix-Marseille Université – UMR 7325 CINaM/CNRS, campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France.
[3] Université de Poitiers – UMR 7185 IC2MP/CNRS, 40, Avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex, France.
[4] CICRP Belle de Mai, 21 rue Guibal, 13003 Marseille, France.

*Corresponding author, e-mail: jeremie.berthonneau@cicrp.fr

Abstract: In the Provence region (South Eastern France), a large part of the building heritage has been erected with a bioclastic limestone called “Pierre du Midi”. This material displays various types depending on extraction place as well as differential behavior upon climatic exposure. Such behavior sometimes leads to spalling decay. This physical mechanism has long been related to the presence of clay minerals while no accurate quantitative data exist. The present study aims at defining precisely the clay minerals composition of eight samples showing various spalling degree.

Clay mineral quantification in limestones is challenging due to the limitations of common procedures. A methodology combining Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled to energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) to X-ray diffraction (XRD) full profile modeling of 00ℓ reflections patterns was thus specifically developed. According to such methodology, the identification of the different clay minerals in the < 4 µm fractions was first performed on the basis of qualitative analysis of experimental XRD patterns recorded in both air-dried (AD) and glycolated (EG) states. The crystal-chemical composition of clay minerals was then refined on the basis of TEM-EDX analysis. Finally, these results were used as constrains in the relevant structure models for the XRD profile modeling procedure of experimental AD and EG patterns. The results highlight that when applying the proposed specific methodology, the complex mineralogy of limestones can be unraveled. Quantitative information obtained from the fitting procedure allowed the determination of three groups of structure models containing discrete and interstratified clay minerals in various proportions. Finally, the contrasting reactivity of samples to spalling decay can be explained by the total amount of expandable layers.

Keywords: Clay minerals, building stones, spalling decay, XRD profile modeling, TEM-EDX, mixed layer minerals, glauconite, Fe-montmorillonite

1. Introduction

In the Provence region (South Eastern France), bioclastic sediments deposited during the Burdigalian and Tortonian ages were used overtime as building stones. Although grouped under the name of "Pierre du Midi, the limestones extracted from different quarries differ in durability after their implementation in cultural heritage buildings. As a result, several decay patterns are observed. Among them, the spalling decay (Vergès-Belmin, 2008) leads to the degradation of exposed (rain, runoff) stone surfaces and to the progressive loss of fragments. This specific decay appears without any of the factors usually involved in stone decay processes (soluble salts, anthropogenic or biologic polluting agents, mechanical charges, freeze/thaw, etc.) and requires the periodic replacement of stones. Such a decay process has been identified elsewhere and is increasingly studied (Delgado-Rodrigues, 2001). The development of mechanical stress leading to cracking of exposed surfaces is induced by the dimensional variations depending on their water content (Delgado-Rodrigues, 2001; Franzini et al., 2007; Benavente et al., 2008; Sebastian et al., 2008; Jimenez-Gonzalez et al., 2008; Colas et al., 2011). These variations are assumed to be due to hygroscopic minerals such as clay minerals although their content cannot account alone for the susceptibility to spalling decay.

Some clay minerals (i.e. smectite and vermiculite) can experience intracrystalline swelling caused by the hydration of the charge-compensating interlayer cation (Moore & Reynolds, 1997). These are called swelling clays and their layer-to-layer distance (d001) can vary from ~ 9.6 Å for dehydrated layers, up to ~ 19.0 Å for layers with three planes of interlayer H2O molecules (Nagelschmidt, 1936). The mechanical stress due to intracrystalline swelling can be calculated from the relation between the water content and the relative water vapor pressure at which the water is taken up by the clay mineral (Kahr et al., 1986). For a pure montmorillonite, the stress developed by the first plane of water molecules is ~ 400 MPa, 110 MPa for the second plane and 27 MPa for the third one (Madsen & Müller-Vonmoos, 1989).

To the author's knowledge, the impact of swelling clays on the spalling decay of building limestones has not been investigated. The aim of the present paper is thus to explore the use of quantitative clay mineralogy to assess the alteration potential of building limestones through spalling decay. A specific methodological approach is thus developed combining Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled with Energy-Dispersive X-ray spectrometer (EDX) chemical characterization with X-ray diffraction (XRD) profile modeling of 00ℓ reflections. First, the careful identification of the clay phases is made with XRD of oriented preparations. This first step is followed by the study of the chemical composition of the clay phases identified using a TEM-EDX calibrated by mean of k factors calculation (Cliff and Lorimer, 1975). The constraints on the chemical composition of each phase characterized allow then achieving the complete profile modeling of the 00ℓ reflections with a minimum number of adjustable parameters. Ultimately, the clay phases composing the studied samples are quantified. After a description of the actual clay mineral composition of the "Pierre du Midi" and its variations, the impact of swelling clay content on spalling decay is discussed.

2. Methodological background

The characterization of clay mineralogy in building stones by XRD has been frequently conducted over the past decade when dealing with stone decay processes such as spalling (Rodriguez-Navarro et al., 1997; Franzini et al., 2007; Jimenez-Gonzalez et al., 2008; Sebastian et al., 2008). The procedure used to identify the different clay minerals in stone samples is routinely based on the position of 00ℓ diffraction peaks under different treatments (e.g., saturation with interlayer cations, air-drying, ethylene-glycol or glycerol solvation, and heating). This methodology remains limited however to the identification of well-crystallized clay minerals. It can lead to an inappropriate description when detrital and authigenic clay minerals, and more especially swelling clays, coexist in complex mixtures (Hubert et al., 2012). This approach fails to account for the presence of mixed-layer minerals (MLM) with poorly defined diffraction fingprints whose occurrence and importance are increasingly recognized (Méring, 1949; Brindley & Brown, 1980; Fiore et al., 2010).

In a recent study devoted to sandstones (Colas et al., 2011), these limitations were overcome by using decomposition of 00ℓ reflections (with DecompXR and Fityk 0.8.6 software from Lanson, 1997 and Wojdyr, 2007, respectively). This procedure allowed approximating the relative contributions of both discrete and MLM phases. Such "phases", as it will be used hereafter, correspond to a population of particles whose characteristics (size, chemical composition, cristallinity) vary about a mean value (Lanson, 1997). They are "discrete" when only one type of layer is involved and "mixed-layered" when two or more layer types coexist. Their relative proportions were calculated from the integrated intensity of the 001 reflection, and the coherent scattering domain (CSD) size was deduced from Scherrer's equation. This procedure was based mainly on the first order peak with no modeling of the 00ℓ reflections positions and profiles over the whole angular range. However, the consideration of all diffraction peaks is recognized to represent the only valid way to characterize a phase (Lanson, 1997). Consequently, such approach provides only a rough estimate of the nature and the proportions of the clay phases (Hubert et al., 2012).

For the "Pierre du Midi" limestones, additional difficulties arise from their complex clay paragenesis (Parize et al., 2001) which includes poorly evolved authigenic "glauconitic" (according to Odin's nomenclature, 1988) fillings and various detrital phases all having high iron contents. Mineralogical and chemical characterization of authigenic clay phases present in "glauconitic" fillings was performed by Odom (1976), Odin (1988), Parron (1989) and Meunier & El Albani (2006), and conclude that "glauconitic" fillings cover a complete, and genetically related, mineral series from Fe-rich smectite to Fe-rich illite (glauconitic mica) the evolution of which is called glauconitization (Stille & Clauer, 1994). This process is known to involve MLMs whereas the chemical composition of detrital clay phases present in limestones was possibly modified by diagenetic processes. The complex crystal-chemistry of these phases leads to peculiar XRD patterns whose modeling, especially when dealing with Fe-rich clay phases, requires significant constraints as to the actual chemical composition of elementary layers.

Complex clay phases' assemblages have been reported also in soils and sediments. To overcome the intrinsic limitations of the usual identification methods, a full-profile modeling of the 00ℓ reflections and a multi-specimen approach (Drits et al., 1997a; Sakharov et al., 1999) were used. This method use the algorithms developed initially by Sakharov and Drits (1973), and described in details by Drits & Tchoubar (1990). A structure model containing both discrete and interstratified clay phases is optimized to fit all experimental XRD patterns obtained for a given sample after different treatments (Sakharov et al., 1999; Lanson et al., 2009). The high Fe content of clay phases present in the "Pierre du Midi" limestones requires however to determine the amount and the distribution of this element with the different sites of elementary layers both in discrete and interstratified clay phases. Information on the chemical composition of elementary layers can be obtained through Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX). This technique allows accurate elemental analysis of individual particles. Using a calibrated EDX spectrometer, elemental analysis can be translated into structural formula. Statistical significance requires a large number of particles to be analyzed.

3. Materials and methods

3.1. Origin and preparation of samples

Contrasting local deposition and diagenesis conditions have led to heterogeneous "Pierre du Midi" materials (type of substrate, detrital inputs), that can be distinguished as a function of their extraction quarry. The observed spalling degree for stones that experienced comparable exposure times on historical buildings was evaluated for each limestone type. It varies from the absence of any superficial modification (-) to the loss of fragments several centimeters thick (++) for building stones from 12-14th century buildings (Table 1). Samples of high (BARB, BIBE, CARO-G, and VILL), moderate (CARO-J, CRIL, and STSY), and low (STGA) sensitivity to spalling decay were collected in quarries (Table 1).

Samples were gently ground and submitted to an acetic acid (20 vol. %) attack to remove carbonates. PH was kept above a value of 5 to prevent clay dissolution (Moore & Reynolds, 1997).

The residual insoluble fractions ranged from 3.5 % (STGA) to 22.0 % (VILL) of the total mass (Table 1).

The < 4 μm size fraction was then extracted from this insoluble residue as this fraction reflects better detrital and authigenic clay phases than the commonly used < 2 μm fraction (Franzini et al., 2007). Repeated separations were conducted according to Stoke's law until the mass variation of the collected material was lower than 1 % (Colas et al., 2011). The mass contribution of < 4 μm fraction varies from 0.5 % (STGA) to 11.6 % (CARO-G, Table 1), and samples can thus be classified as pure (clay fraction < 5 wt. %) to marly (between 5 and 35 wt. %) limestones. All < 4 μm fractions were Ca-saturated (Moore & Reynolds, 1997) with four saturation/washing cycles (1N CaCl2 solution). An aliquot of the obtained suspension was deposited on a C-coated copper grid for TEM-EDX analysis. The remaining suspension was deposited onto a glass slide to produce oriented preparations for XRD analysis.

Sample	Stone type	Geological age	Spalling degree	< 4 μm (wt. %)
BARB	Barbentane stone	Burdigalian (20-16 My)	+ +	5.8
BIBE	Bibemus stone	Tortonian (12-7 My)	+ +	3.7
CARO-G	Caromb stone (grey)	Burdigalian (20-16 My)	+ +	11.6
CARO-J	Caromb stone (yellow)	Burdigalian (20-16 My)	+	4.4
CRIL	Crillon stone	Burdigalian (20-16 My)	+	3.7
STGA	Saint Gabriel stone	Burdigalian (20-16 My)	-	0.5
STSY	Saint Symphorien stone	Burdigalian (20-16 My)	+	2.4
VILL	Villeneuve stone	Burdigalian (20-16 My)	+ +	10.6

Table 1. The eight studied samples of "Pierre du Midi" limestones and the corresponding references used in the text together with their geological ages. The spalling degrees were defined on facades free from restoration work belonging to historical buildings of comparable periods of construction (XII – XIVe). The weight percents of their respective < 4 μm fractions are also given.

3.2. Crystal chemical characterization (TEM-EDX)

3.2.1. Operating system and acquisition parameters

TEM-EDX microanalyses were conducted on individual particles using a JEOL JEM 2011 TEM fitted with a X-Flash Silicon Drift Detector 5030 (Bruker). Data collection parameters were set as follows: magnification of 50 000 x, 4L spot size, angular tilt of 20° toward the detector, time constant of 60 kcp.s-1, energy range of 40 keV, and corrected counting time of 30 seconds. The beam diameter was set to ~ 20 nm to reach the smallest particles. The constant beam density was ~ 63.5 pA.cm-2. Analyses were collected from a minimum of one hundred individual particles per sample. O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, and Fe were quantified by applying the Bruker AXS MET line mark data quantification procedure, which is close to the original Cliff and Lorimer method (Cliff and Lorimer, 1975; Lorimer and Cliff, 1976; Mellini and Menichini, 1985). In this procedure, the acquired EDX spectra are corrected by background subtraction (Bremsstrahlung calculation), Gaussian deconvolution, and k factors corrections using values previously calculated on layer silicate standards with known homogeneous compositions.

3.2.2. Structural formula calculation

Cationic compositions expressed in atomic percent were used to calculate the structural formulas using a theoretical number of anions O2- (base) in an anhydrous state (7, 11 and 14 O2- for 1:1, 2:1 and 2:1:1 clay phases, respectively). EDX analysis did not allow distinguishing Fe2+ from Fe3+. Calculations were thus made assuming Fe in the ferric state (Fe2O3). This choice was guided by the low Fe2+/Fe3+ ratios reported in the literature for glauconitic fillings (0.05 < Fe2+/Fe3+ < 0.15 in Cahet & Giresse, 1983; Longuépée & Cousineau, 2006). Cationic repartition in the structural formula

followed Pauling rules (Pauling, 1929). Tetrahedra were filled first by Si4+ and then with Al3+. Remaining Al3+ was located in octahedra which were completed by Fe3+ and then Mg2+ until octahedral sites filling. Finally, Fe3+ and Mg2+ in excess were placed in brucite-like interlayers in 2:1:1 clay phases.

When the calculated structural formulas were close to pure discrete phases, data points were interpreted as such. Distinction between 2:1 clay phases was based on the layer charge. Specifically, particles with interlayer cation (mostly K) content under 0.9 per half formula unit were defined as deficient mica while particles with interlayer cation content above 0.9 were set as muscovite. Particles assimilated to sudoite (2:1:1) and kaolinite (1:1) were easily distinguished from their magnesium and aluminum content, respectively. Data points showing intermediate structural formulas between two or more end-members were interpreted as MLMs. Particles with layer charge under 0.65 (commonly K < 0.55 and Ca > 0.1) belong to this category.

3.2.3. Presentation of results

Calculated structural formulas of individualized particles were plotted into two types of ternary diagrams: one with M+–4Si–R2+ coordinates (with M+ = K + (2 x Ca) + Na; 4Si = Si/4 and R2+ = Mg, adapted from Meunier & Velde, 1989) and the other with Mg–AlVI–Fe3+ coordinates (with AlVI = octahedral Al). The former allows differentiation of the clay phases and the latter emphasizes their octahedral composition contrast. Note that the position of data points in the ternary diagrams is independent from the considered anion base. Structural formulas of the theoretical end-members used in the M+–4Si–R2+ ternary diagrams are listed in Table 2.

End-members	Symbol	Structural formulae	Mixing line
Muscovite	Mus	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ K$	Micas
Phlogopite	Phl	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ K$	
Al-Deficient Mica	Al-DM	$[Si_{3.2}Al_{0.8}]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ K_{0.8}$	Deficient micas
Mg-Deficient Mica	Mg-DM	$[Si_{3.2}Al_{0.8}]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ K_{0.8}$	
Al-Beidellite (high charge)	Al-Bei (hc)	$[Si_{3.4}Al_{0.6}]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ Ca_{0.3}$	
Saponite (high charge)	Sap (hc)	$[Si_{3.4}Al_{0.6}]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ Ca_{0.3}$	
Al-Beidellite (low charge)	Al-Bei (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	Dioctahedral Smectites
Mg-Beidellite (low charge)	Mg-Bei (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Fe_{1.3}Mg_{1.05})\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	
Fe-Saponite (low charge)	Fe-Sap (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Fe_{0.78}Mg_{1.83})\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	Trioctahedral Smectites
Saponite (low charge)	Sap (lc)	$[Si_{3.7}Al_{0.3}]\ O_{10}\ (Mg_3)\ (OH)_2\ Ca_{0.15}$	
Kaolinite	Kao	$Si_2\ O_5\ (Al_2)\ (OH)_4$	
Sudoïte	Sud	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_{1.8}Fe_{0.2})\ (OH)_2\ (AlMg_2)\ (OH)_6$	
Clinochlore	Cli	$[Si_3Al]\ O_{10}\ (Al_1Mg_2)\ (OH)_2\ (Mg_3)\ (OH)_6$	
Glauconite	Gla	$[Si_{3.75}Al_{0.25}]\ O_{10}\ (Al_{0.5}Fe_1Mg_{0.5})\ (OH)_{2K0.75}$	
Fe-Montmorillonite	Fe-Mo	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ (OH)_2\ Ca_{0.2}$	

Table 2. Theoretical chemical compositions of the clay minerals end-members plotted in the M^+–4Si–R^{2+} ternary diagrams.

3.3. X-ray diffraction and profile modeling procedure

3.3.1. Operating system and acquisition parameters

XRD patterns were recorded on a Bruker D8 Focus diffractometer equipped with a Lynx'Eye detector (Co Kα radiation) operating with an aperture of 1°2θ. Diffracted intensities were collected at 0.01426 °2θ step intervals from 2.5 to 60 °2θ, using a 4 seconds counting times per step. The divergence slit and the two Soller slits were 0.3, 2.5, and 2.5° respectively. Oriented preparations were

first dried at room temperature (Ca + AD) and analyzed and then exposed to ethylene-glycol (Ca + EG) vapor for at least 24 hours and re-analyzed. Relative humidity was ~ 30% during data collection.

3.3.2. Profile modeling procedure for XRD 00ℓ reflections

Experimental XRD patterns were fitted over the 4.5 – 60 °2θ CoKα range using the ASN program developed initially by Sakharov et al. (1982a, 1982b). Optimum XRD profiles were obtained following a trial-and-error approach and the multispecimen method (Drits et al., 1997a; Sakharov et al., 1999; Lindgreen et al., 2000; Claret et al., 2004; Lanson et al., 2009; Ferrage et al., 2011). Fitting strategy aimed at obtaining a structure model that can fit all diffraction features from both AD and EG patterns of a given sample (Drits et al., 2002; Inoue et al., 2005; Lindgreen et al., 2008; McCarty et al., 2008, 2009). These treatments affect both the thickness and the scattering power (nature, amount, and position of interlayer species) of expandable interlayers, but not the diffracting layer sequences. Structure models derived from the full-profile modeling were then validated through the agreement of the relative contributions of both discrete and interstratified phases (including layer proportions and sequences) thus whatever the treatment applied.

Instrumental and experimental factors such as horizontal and vertical beam divergences, goniometer radius, length and thickness of the oriented slides were measured and introduced without further adjustment. The mass absorption coefficient (μ*) and preferential orientation parameter (σ*) were set to 45 cm2.g-1 and 12° respectively, as recommended by Moore and Reynolds (1997). The z-coordinates for all atoms within the 2:1 layer framework were set as proposed by Moore and Reynolds (1997) whereas the nature of atoms in this 2:1 layers was constrained by the results of TEM-EDX (see below). The z-coordinates of interlayer species for micas, dehydrated (0W – d001 ~ 10.0 Å), and mono-hydrated (1W – d001 ~ 12.5 Å) smectite layers were set also as proposed by Moore and Reynolds (1997). In contrast, in bi-hydrated (2W – d001 ~ 15.0 Å) smectite layers, a unique plane of H2O molecules was considered at ~ 1.2 Å on either side of the central interlayer cation (Ferrage et al., 2005). The distribution of CSD sizes was assumed to be lognormal and characterized by a mean value N (Drits et al., 1997b), adjusted during the fitting procedure. Poorly-crystallized mica (PC), well-crystallized mica (WC) and dehydrated smectite layers cannot be easily differentiated in the AD state because of d001 values close to 10.0 Å (Ferrage et al., 2011). However, dehydrated smectite layers can expand after EG solvation by incorporating one (1EG) or two planes (2EG) of interlayer EG molecules (1EG – d001 ~ 13.2 Å and 2EG – d001 ~ 17 Å, respectively – Moore and Reynolds, 1997). For each MLM the number, proportion, and layer stacking sequences of the different layer types were considered as adjustable parameters. Markovian statistics were used to describe the layer stacking sequences and their relative abundances. This statistical description is characterized by the Reichweite parameter, R (Jagodzinski, 1949). It defines the extent of ordering, i.e. the number of adjacent layers influencing the nature of a given layer. In the present study, three types of MLM were considered with i) a random interstratification of the different layers (R = 0), ii) an occurrence probability of a given layer type depending on the nature of its nearest neighbor (R = 1) and a succession with the Maximum Possible Degree of Ordering (R1-MPDO) and iii) a tendency of layers of a given nature to form clusters in the layer stack (R1-Seg). A complete series of possible layer stacking mode exists between R1-MPDO and R1-Seg depending on junction probabilities (Drits and Tchoubar, 1990; Moore and Reynolds, 1997). For a given value of the R parameter, set of independent junction probability parameters Pij are reported to completely describe the layer stacking.

The quality of the simulation was estimated using the unweighted goodness of fit parameter Rp (Howard & Preston, 1989) for both AD and EG patterns. This parameter was calculated over the 5 – 60 °2θ range, excluding the reflections corresponding to accessory minerals (i.e. quartz, feldspar, hematite, rutile, goethite, ankerite or siderite).

4. Results

4.1. Qualitative description of XRD experimental patterns

Experimental XRD patterns (Fig. 1) display reflections attributed to accessory minerals such as quartz (4.26 Å, 3.34 Å, 2.46 Å, 2.28 Å, 2.13 Å, and 1.82 Å), K and/or Na feldspars (3.25 Å and 3.20 Å), goethite (4.18 Å and 2.69 Å), siderite (2.79 Å), hematite (2.70 Å), rutile (3.24 Å), and ankerite (2.90 Å). A rational series of 00ℓ reflections is observed systematically at 9.98 Å (001), 4.98 x 2 = 9.96 Å (002), 3.31 x 3 = 9.93 Å (003), 2.51 x 4 = 10.04 Å (004), and 1.99 x 5 = 9.95 Å (005) on both AD and EG patterns and corresponds to a discrete mica-like phase. Additional diffraction features of XRD patterns claim for a separation of the samples into three groups (group I: BARB, STSY and CARO-G; group II: STGA, VILL, CRIL and CARO-J; group III: BIBE).

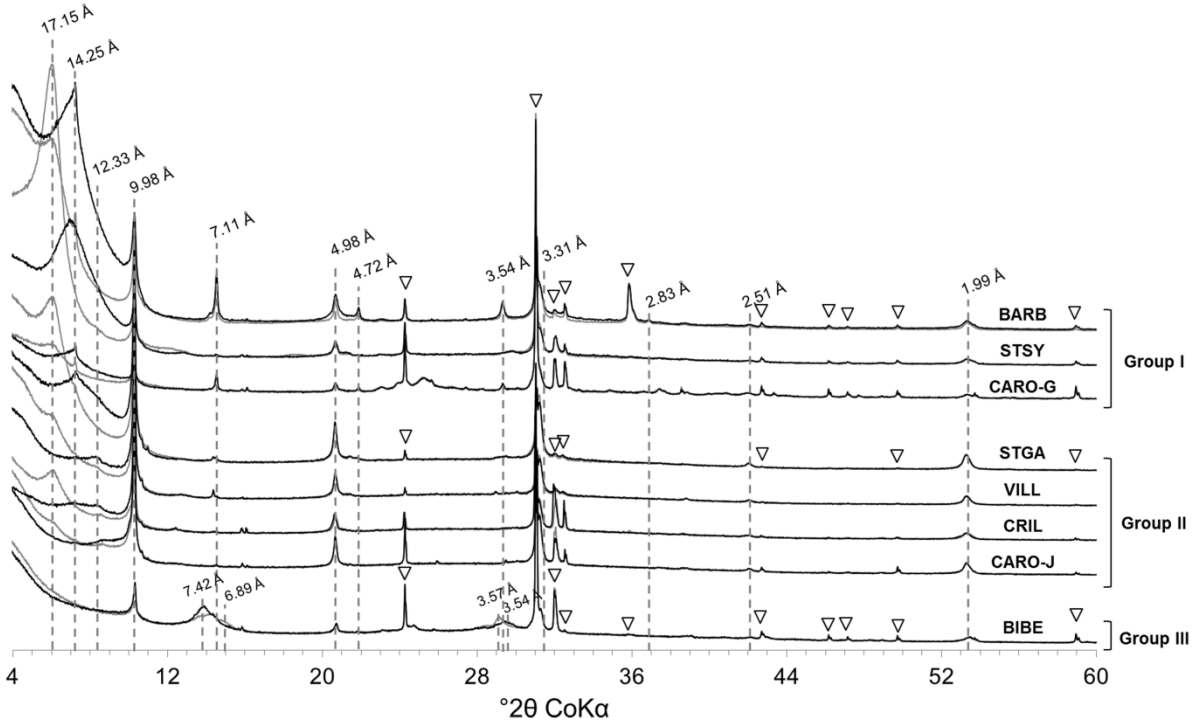


Fig. 1. Normalized experimental XRD patterns of bulk < 4 µm fractions for group I (BARB, STSY, CARO-G), group II (STGA, VILL, CRIL, CARO-J) and group III (BIBE). The solid black and grey lines represent the XRD patterns recorded in AD and after EG solvation, respectively. Open triangles indicate the diffraction peaks related to the presence of quartz, feldspar, rutile, hematite, goethite, ankerite or siderite as accessory minerals.

Samples from the first group (group I – Fig.1) are characterized by a diffraction dome at ~ 14.5 Å in the AD state that is shifted in the EG state to ~ 17.25 Å. This feature is consistent with the presence of a MLM containing a significant amount of expandable layers. The rational 00ℓ reflections series at 14.25 Å (001), 7.11 x 2 = 14.22 Å (002), 4.72 x 3 = 14.16 Å (003), 3.54 x 4 = 14.16 Å (004), and 2.83 x 5 = 14.15 Å (005), in both the AD and the EG states correspond to a discrete chlorite-like phase. Finally, the presence of a shoulder on the low-angle side of the 7.11 Å peak likely corresponds to the presence of discrete kaolinite (BARB).

XRD patterns from samples of the second group (group II – Fig.1) display features similar to group I samples, the intensity ratio between the smectite-rich MLM and the discrete mica-like phase being however reversed, the latter prevailing in group II. In addition, peaks at 12.33 Å and 8.21 Å (best revealed for VILL) imply the presence of a second MLM. These reflections are unaffected by EG solvation and could be attributed to a MLM with high degree of ordering and composed of chlorite and mica-like layers. For such a MLM, peaks at 12.33 Å and 8.21 Å would then correspond to 2nd and 3rd order reflections, respectively. XRD patterns obtained for group II samples display the presence of discrete chlorite-like phase as for group I.

The last group of samples (group III – Fig.1) is solely composed of BIBE. Positions of diffraction maxima (7.42 Å and 3.54 Å in the AD state) are close to those commonly attributed to discrete kaolinite. However, these peaks are broad and shift upon EG solvation with the splitting of domes in both low- and high-angle directions, and could be assigned to a MLM mainly composed of kaolinite and of smectite layers.

4.2. Crystal chemical characterization of samples (TEM-EDX)

TEM-EDX chemical analyses are plotted in Fig. 2. M+–4Si–R2+ diagrams (left) include the complete set of data points, whereas only intermediate composition MLMs are plotted in Mg–AlVI–Fe3+ diagrams (right).

For group I (BARB – Fig. 2a), four discrete phases can be identified: mica, deficient mica, Fe-sudoite and kaolinite. In addition, most data points are located between deficient mica (DM) and Fe-montmorillonite (Fe-Mo) end-members. When plotted in the Mg–AlVI–Fe3+ diagram, these points are distributed between Al-deficient micas (Al-DM) and Mg-Fe smectites (Mg-beidellite low charge, Mg-Bei and Fe-Mo – Fig. 2a right) possibly indicating (i) phase mixing or (ii) the presence of MLM composed of Al-DM and Mg-Fe-smectite layers. The latter assumption is consistent with smectite-rich MLM identified from the qualitative analysis of XRD data (Fig. 1).

Results from group II (VILL – Fig. 2b) indicate the presence of similar clay phases. However, data points attributed to MLMs are located closer to the Al-DM end-member (Fig. 2b right), suggesting lower smectite content compared to group I samples (Fig. 2a right).

For BIBE (group III – Fig. 2c), two sets of intermediate composition MLMs can be identified in TEM-EDX analyses, both corresponding to kaolinite-rich phases, in agreement with qualitative XRD analysis (Fig. 1), and differing by their potassium content. The first set of MLMs is characterized by the presence of K as interlayer cation while the other contains mostly Ca. From the repartition of these two sets of MLMs in Fig. 2c it is possible to assume the coexistence of both a kaolinite/mica (near the AlVI pole in Fig. 2c right) and a kaolinite/smectite (between Kao and the Mg-Bei/Fe-Mo line).

Mica compositions close to muscovite (Mus) on the one hand, and to deficient mica (DM) on the other hand, are determined in all groups, the latter being close to glauconite (Gla), in agreement with the petrographic observations of glauconitic fillings of Bryozoans in all samples (Berthonneau et al., 2012). A kaolinite-like mineral is also observed in BARB, CRIL, STGA, STSY, and VILL. Finally, the chlorite-like phase identified by XRD may be defined as a Fe-sudoite (Fe-Su), in which Fe3+ is present in both 2:1 and brucitic layers.

The mean structural formulas of discrete phases are listed in Table 3 for each group of samples. For data points attributed to MLMs, structural formulas of elementary layers are also reported in Table 3. For MLM composed of deficient mica and expandable layers (group I, II and III, Table 3), the structural formula of Fe-Mo (Si4 O10 (Fe1.6 Mg0.4) OH2 Ca0.2) was hypothesized whereas that of the DM end-member was set as that of the equivalent discrete phase. For the MLM composed of kaolinite and smectite layers (group III, Table 3), Al-Mo (Si4 O10 (Al1.6 Mg0.4) OH2 Ca0.2) was considered due to the particle low Fe content (Fig. 2c).

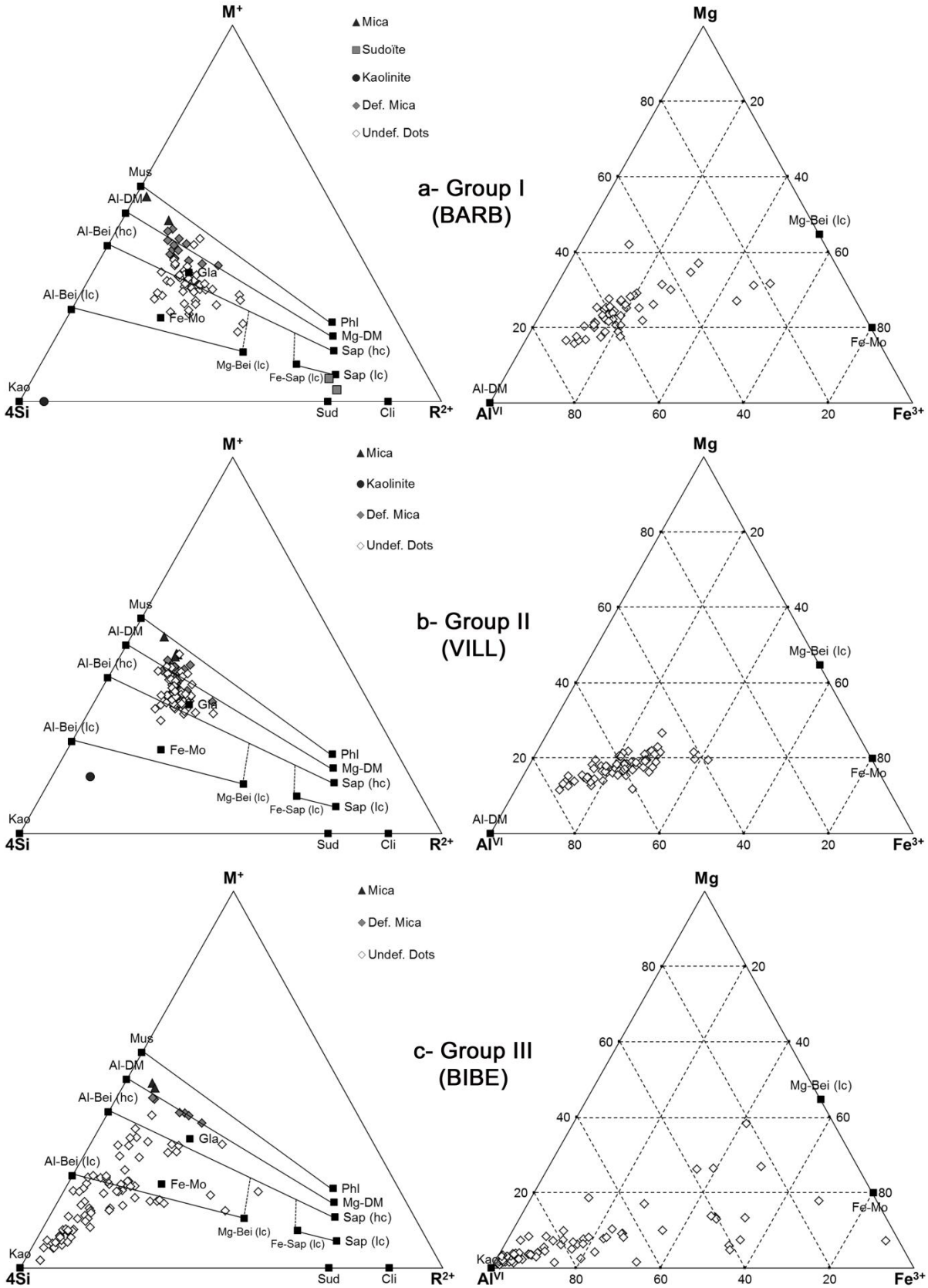


Fig. 2. Results from crystal-chemical composition of < 4 µm fractions of (a) group I (BARB), (b) group II (VILL), and (c) group III (BIBE) plotted in the M^{+}–4Si–R^{2+} (left) and Mg–Al^{VI}–Fe^{3+} (right, only undefined dots) ternary diagrams (adapted from Meunier & Velde, 1989).

Group	Type	Phase	Structural formula
Group I	MLM	Deficient mica	$[Si_{3.39}Al_{0.61}]\ O_{10}\ (Al_{1.4}Fe_{0.29}Mg_{0.37})\ OH_2\ K_{0.53}\ Ca_{0.09}\ Na_{0.1}$
		Fe-montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	Discrete	Mica	$[Si_{3.12}Al_{0.88}]\ O_{10}\ (Al_{1.85}Fe_{0.06}Mg_{0.14})\ OH_2\ K_{0.9}\ Na_{0.05}$
	Discrete	Deficient mica	$[Si_{3.39}Al_{0.61}]\ O_{10}\ (Al_{1.4}Fe_{0.29}Mg_{0.37})\ OH_2\ K_{0.53}\ Ca_{0.09}\ Na_{0.1}$
	Discrete	Fe-sudoïte	$[Si_{2.47}Al_{1.53}]\ O_{10}\ (Al_{0.99}Fe_{1.01})\ OH_2\ (Fe_{1.25}Mg_{1.86})\ OH_6$
	Discrete	Kaolinite	$[Si_{1.97}Al_{0.03}]\ O_5\ (Al_{1.9}Fe_{0.04}Mg_{0.06})\ OH_4$
Group II	MLM	Deficient mica	$[Si_{3.38}Al_{0.62}]\ O_{10}\ (Al_{1.42}Fe_{0.29}Mg_{0.33})\ OH_2\ K_{0.66}\ Ca_{0.06}\ Na_{0.06}$
		Fe-montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	Discrete	Mica	$[Si_{3.17}Al_{0.83}]\ O_{10}\ (Al_{1.73}Fe_{0.06}Mg_{0.24})\ OH_2\ K_{0.89}\ Na_{0.08}$
	Discrete	Deficient mica	$[Si_{3.38}Al_{0.62}]\ O_{10}\ (Al_{1.42}Fe_{0.29}Mg_{0.33})\ OH_2\ K_{0.66}\ Ca_{0.06}\ Na_{0.06}$
	Discrete	Fe-sudoïte	$[Si_{3.1}Al_{0.9}]\ O_{10}\ (Al_{1.19}Fe_{0.81})\ OH_2\ (Fe_{0.81}Mg_{2.04})\ OH_6$
	Discrete	Kaolinite	$Si_2\ O_5\ (Al_{1.86}Fe_{0.05}Mg_{0.06})\ OH_4$
Group III	MLM	Deficient mica	$[Si_{3.47}Al_{0.53}]\ O_{10}\ (Al_{1.08}Fe_{0.64}Mg_{0.35})\ OH_2\ K_{0.8}\ Na_{0.03}$
		Fe-montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Fe_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	MLM	Kaolinite	$Si_2\ O_5\ (Al_{1.88}Fe_{0.09}Mg_{0.05})\ OH_4$
		Deficient mica	$[Si_{3.47}Al_{0.53}]\ O_{10}\ (Al_{1.08}Fe_{0.64}Mg_{0.35})\ OH_2\ K_{0.8}\ Na_{0.03}$
	MLM	Kaolinite	$Si_2\ O_5\ (Al_{1.88}Fe_{0.09}Mg_{0.05})\ OH_4$
		Al-montmorillonite	$Si_4\ O_{10}\ (Al_{1.6}Mg_{0.4})\ OH_2\ Ca_{0.2}$
	Discrete	Mica	$[Si_{2.93}Al_{1.07}]\ O_{10}\ (Al_{1.57}Fe_{0.45}Mg_{0.12})\ OH_2\ K_{0.7}\ Ca_{0.03}\ Na_{0.06}$
	Discrete	Deficient mica	$[Si_{3.47}Al_{0.53}]\ O_{10}\ (Al_{1.08}Fe_{0.64}Mg_{0.35})\ OH_2\ K_{0.8}\ Na_{0.03}$

Table 3. Identified clay mineral phases (MLM and discrete phases) in groups I, II, and III together with their mean calculated structural formulas.

4.3. XRD profile modeling

Using the crystal-chemistry of elementary layers determined from TEM-EDX (Table 3) intensity calculated for 00ℓ reflections are compared to the XRD data in Fig. 3.

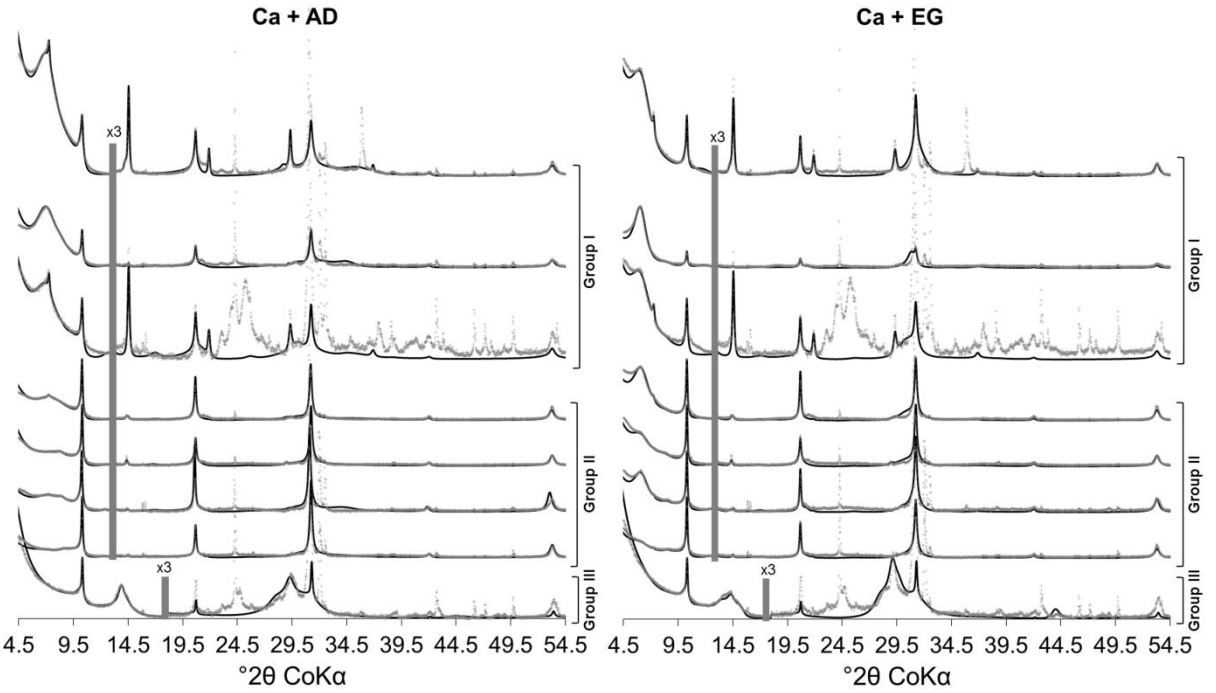


Fig. 3. Comparison between experimental (grey cross) and calculated (black line) XRD patterns for < 4 μm fractions of the eight studied samples. The experimental XRD patterns are shown in the AD state (left) and after EG solvation (right). The vertical grey bar indicates a modified scale factor for the high-angle region.

Structure model		Group I			Group II				Group III
		BARB	CARO-G	STSY	CARO-J	CRIL	STGA	VILL	BIBE
R1-Seg. DM/Fe-Mo	N (AD/EG)	4/4	5/5	4.2/7	5/5	4.6/5	6/6	5/4.5	5/4
	DM/1W/2W	58/9/33	71/4/25	45/27/28	74/17/9	50/24/26	59/13/28	78/12/10	80/10/10
	DM/1G/2G	49/1/50	70/14/16	40/0/60	73/13/14	50/16/34	36/24/40	69/20/11	65/15/20
	$P_{(2W-2W)}$	0,58	0,53	0,56	0,47	0,42	0,45	0,40	0,40
	$P_{(2G-2G)}$	0,60	0,47	0,71	0,47	0,58	0,55	0,50	0,40
	SR (AD/EG)	0.37/0.20	0.37/0.24	0.38/0.28	0.42/0.38	0.22/0.40	0.24/0.25	0.33/0.38	0.33/0.25
R1-MPDO DM/Fe-Su	N	8	6	6	9	8	8	6	-
	DM/Fe-Su	55/45	55/45	55/45	57/43	55/45	55/45	50/50	-
R1-MPDO Kao/Al-Mo	N	-	-	-	-	-	-	-	20
	Kao/2W	-	-	-	-	-	-	-	82/18
	Kao/2G	-	-	-	-	-	-	-	82/18
R0 Kao/DM	N	-	-	-	-	-	-	-	12
	Kao/DM	-	-	-	-	-	-	-	95/5
R0 Kao/Al-Mo	N	-	-	-	-	-	-	-	20
	Kao/0W/1W	-	-	-	-	-	-	-	78/10/12
	Kao/0G/1G	-	-	-	-	-	-	-	78/0/22
Mica WC	N	60	60	60	80	80	70	70	60
Deficient Mica PC (DM)	N	12	15	13	15	13	13	11	9
Fe-Sudoïte	N	25	25	-	25	25	20	-	-
Kaolinite	N	60	-	60	-	60	60	70	-

Notes: M, DM, Fe-Mo, Al-Mo, Kao stand for mica, deficient mica, Fe-montmorillonite, Al-montmorillonite and kaolinite layers, respectively, defined from TEM-EDX analyses (Table 3). Mica PC and mica WC correspond to discrete poorly and well crystallized micaceous phases. 1W and 2W stand for expandable layers with one or two water sheets in the interlayer, respectively, whereas 1EG and 2EG correspond to the same expandable layers with one or two sheets of ethylene-glycol molecules. For the first MLM (R1-Seg DM/Fe-Mo), N (AD/EG) is the average number of layers in coherent scattering domain for AD or EG patterns, respectively, whereas for other clay phases N value is the same in both AD and EG states. For a given MLM, the relative proportion of each type of layer is reported in-between slashes. For the first MLM, $P_{(2W-2W)}$ and $P_{(2EG-2EG)}$ denote the succession probabiliy of two 2W or 2EG layers, respectively. Finally, SR (AD/EG) is the segregation rate of the 2i layers in the AD and EG state.

Table 4. Structure models for the different clay phases used to reproduce experimental AD and EG XRD patterns.

The relative contributions of the different clay phases (discrete and MLM) to the diffracted intensity are shown in Fig. 4 for BARB (group I), Fig. 5 for VILL (group II), and Fig. 6 for BIBE (group III). The structure models used to fit experimental XRD patterns, including the mean number of layers N in the CSDs, layer proportions, and junction probabilities are listed in Table 4 whereas the

relative proportions of the different contributions to the diffracted intensity are listed in Table 5 for both AD and EG states.

The asymmetric profile of the 001 reflection required considering two discrete mica phases, one being well crystallized (WC, with N ~ 60 – 80 layers, Table 4) and the other poorly crystallized (PC, with N ~ 9 – 15 layers, Table 4), consistent with TEM-EDX analyses that allowed identification of both true and deficient mica particles (Fig. 2, Table 3). The PC mica was thus attributed to the deficient mica with a glauconite composition whereas a muscovite-like chemistry was assumed for the WC mica (Table 4). Groups I and II (STSY and VILL excluded) also display rational reflection series at 14.22 Å, 7.1 Å, 4.72 Å, 3.54 Å, and 2.83 Å corresponding to discrete chlorite (Fig. 4c), TEM-EDX results indicating a Fe-Su composition (Table 3). The low-intensity peak at 7.15 Å reported for these two groups (CARO-G and CARO-J excluded, Fig. 5c) were reproduced with a small amount of discrete kaolinite (Table 5).

The poorly resolved peak at ~ 14.5 Å in the AD state shifting to ~ 17.25 Å upon EG solvation was fitted assuming a MLM composed of DM and Fe-Mo layers (Fig. 4b, Fig. 5b, and Fig. 6b) as deduced from the TEM-EDX analyses. This peak, together with its irrational 00ℓ reflections series at 5.09 Å, and 3.26 Å in the AD state, and at 5.41 Å, and 3.30 Å in the EG state, are present in all samples. Low CSD sizes (N ranging between 4 and 7, Table 4) were used for this MLM.

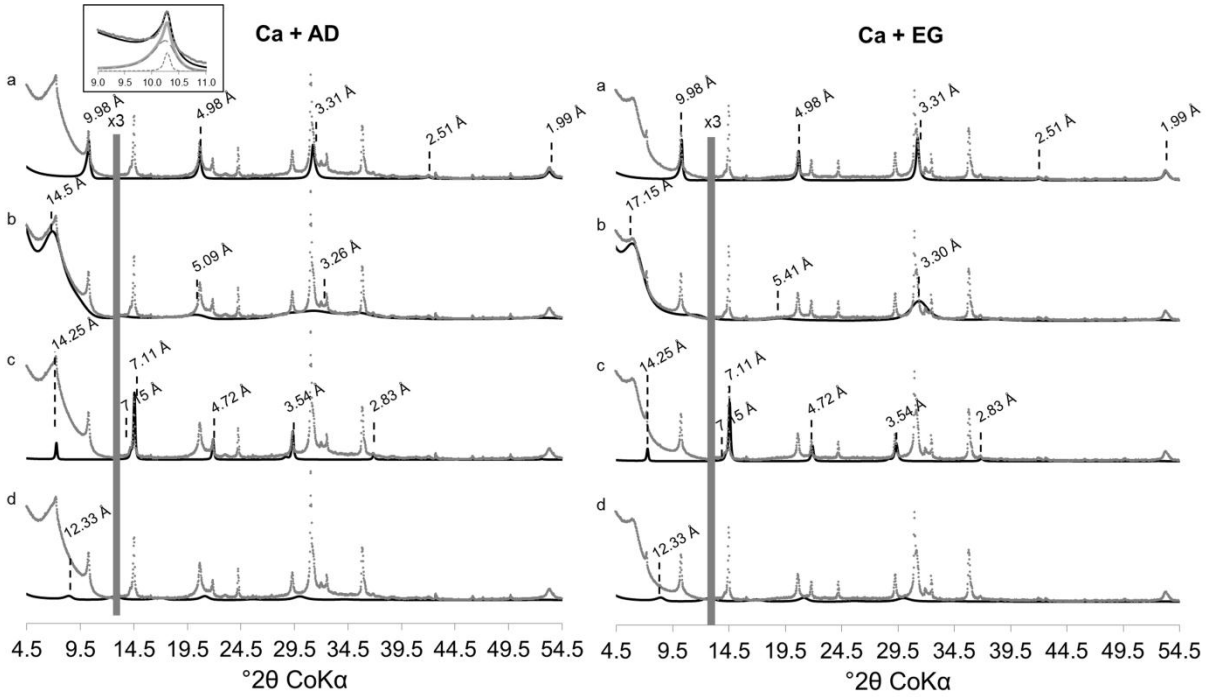


Fig. 4. Respective contributions of various phases to the calculated XRD profiles of BARB < 4 µm fraction recorded in the AD state (left) and after EG solvation (right). The contribution of (a) both well crystallized (WC) mica and poorly crystallized (PC) mica (deficient mica) summed, (b) R1-segregated deficient mica/Fe-montmorillonite, (c) discrete Fe-sudoïte and kaolinite summed and (d) R1-MPDO deficient mica/Fe-sudoïte are shown as grey traces. Detail above (a) in AD state shows the respective contribution of discrete mica WC (short dotted grey line) and discrete deficient mica PC (large dotted grey line). Symbols are as in Fig. 2.

The second MLM considered to fit the experimental XRD patterns of groups I and II is a R1-MPDO containing both DM (d001 = 9.97 Å) and Fe-Su layers (14.20 Å) in about the same proportions. This MLM with N values ranging from 6 to 15 layers (Table 4) accounts for the rational series of reflections at 12.33 Å, 8.21 Å, 6.15 Å, 4.89 Å, and 3.49 Å (Fig. 5) corresponding to the 002, 003, 004, 005, and 007 reflections, respectively. The 001 reflection of such MLM is expected to be located at ~ 24.6 Å, i.e., outside the recorded angular range.

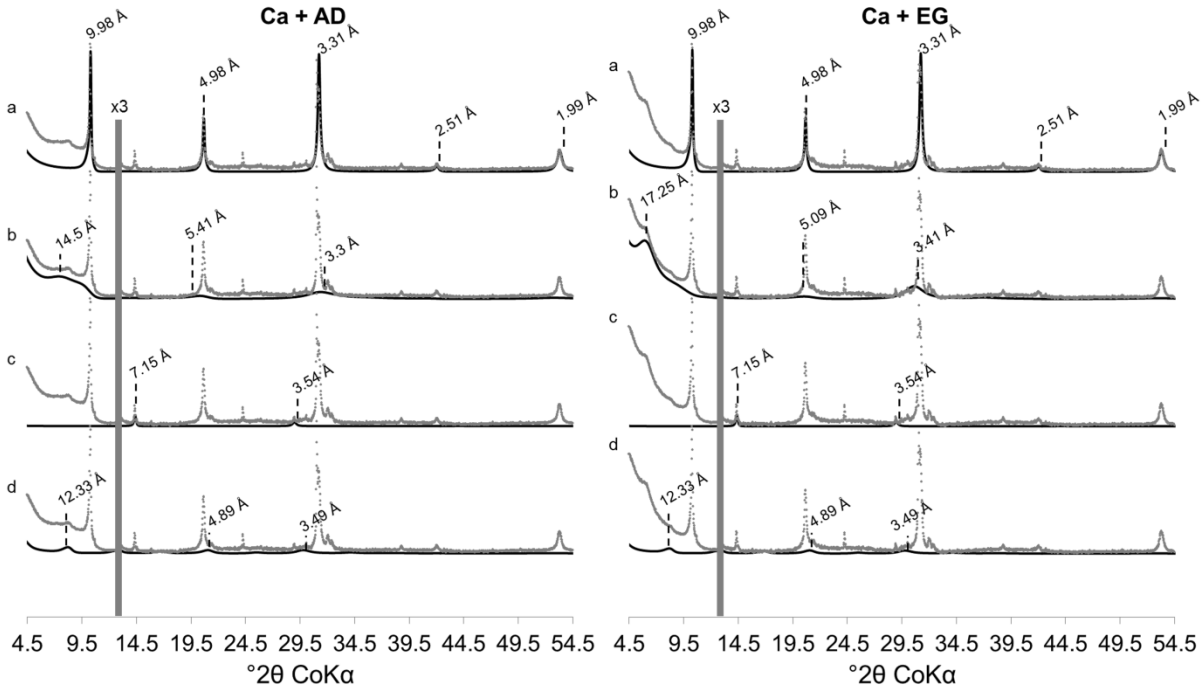


Fig. 5. Respective contributions of various phases to the calculated XRD profiles of VILL < 4 μm fraction recorded in the AD state (left) and after EG solvation (right). The contribution of (a) both well crystallized (WC) mica and poorly crystallized (PC) mica (deficient mica) summed, (b) R1-segregated deficient mica/Fe-montmorillonite, (c) discrete kaolinite and (d) R1-MPDO deficient mica/Fe-sudoïte are shown as grey traces. Symbols are as in Fig. 2.

The complex diffraction maxima at ~ 7.4 Å and 3.5 Å reported for BIBE required up to three MLMs containing kaolinite layers (Fig. 6, Table 4, Table 5). The shoulder at 7.26 Å and the broad peak at 3.54 Å (Fig. 6c) present in both AD and EG patterns were fitted with a randomly interstratified MLM (R0) containing kaolinite (K) and DM layers (95/5 ratio, respectively - Table 4). The small amount of DM layers accounts for the positional shift of 001 and 002 kaolinite reflections towards lower and higher angles, respectively (Fig. 6c). A R1-MPDO MLM containing K and 2W/2EG Al-Mo layers (82/18) accounted for intensity diffracted at 11.76, 7.45, 3.79, and 3.39 Å (AD state) and 7.76, and 3.53 Å (EG state – Fig. 6d). Finally, a randomly interstratified (R0) MLM containing K and Al-Mo (exclusively as 0W and 1W/1EG) layers was considered. This MLM allows accounting for the shoulder observed at 6.97 Å and 3.71 Å in the EG state (Fig. 6e). The presence of these different MLMs was supported by TEM-EDX results (Fig. 2c).

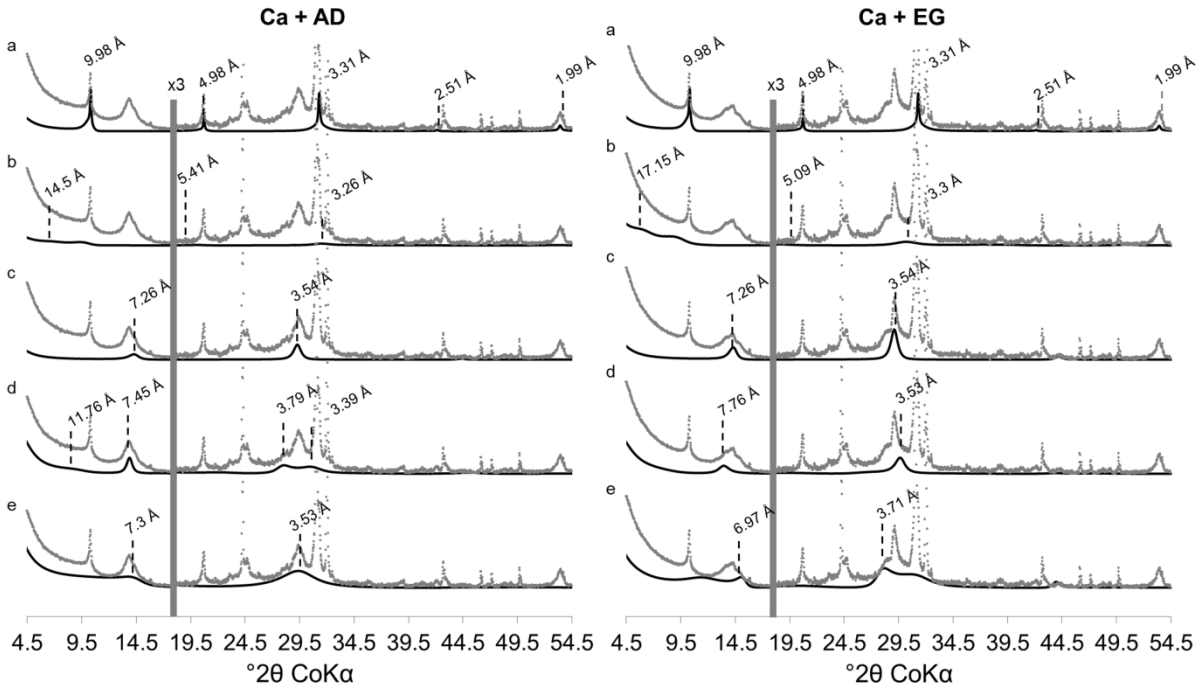


Fig. 6. Respective contributions of the various phases to the calculated XRD profiles of BIBE < 4 µm fraction recorded in the AD state (left) and after EG solvation (right). The contribution of (a) both well crystallized (WC) mica and poorly crystallized (PC) mica (deficient mica) summed, (b) R1-segregated deficient mica/Fe-montmorillonite , (c) R0 kaolinite/deficient mica, (d) R1-MPDO kaolinite/Al-montmorillonite and (e) R0 kaolinite/Al-montmorillonite are shown as grey traces. Symbols are as in Fig. 2.

TEM-EDX analyses are essentially unable to distinguish the convolution of signals of two discrete phases from the presence of a MLM, and data points obtained through this technique was lying in intermediate positions between end-members (Fig. 2). The combination of this technique with X-ray diffraction allows attributing undefined analytical dots to MLMs. Positions of the MLMs identified in BARB and BIBE in the M+–4Si–R2+ ternary diagram are shown on Fig. 7a and 7b, respectively.

Analytical points corresponding to the segregated DM/Fe-Mo and to the ordered DM/Fe-Su (R1-MPDO) are logically located between their respective end-members (Fig. 7a). Analytical scatter is consistent with the Markovian description of MLMs in which crystals display a significant compositional contrast (Drits & Tchoubar, 1990). The iron content is systematically highly variable, possibly owing to signal convolution with siderite (frequently detected in clay size fractions) or Fe (oxi) hydroxides.

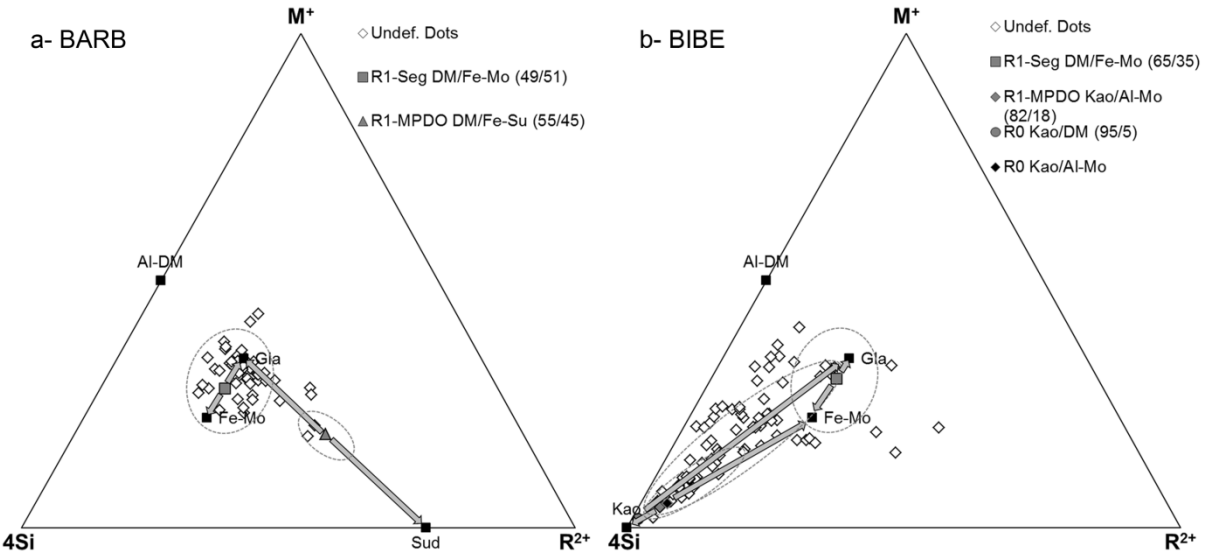


Fig. 7. Clay mineral phases repartition in the M^{+}–4Si–R^{2+} ternary diagram based on XRD profile modeling results. The grey dotted lines enclose the analytical dots belonging to the corresponding MLM phases used in the profile modeling of XRD patterns.

To assess the influence of a correct crystal-chemistry on XRD modeling, some of the structural formulas deduced from TEM-EDX analyses were replaced by theoretical ones, with low Fe content for BARB inducing significant misfits especially with respect to reflections relative intensities (not shown). As a result, relative proportions of the different contributions are also strongly impacted.

5. Discussion

The content of the "Pierre du Midi" limestones varies from 0.5 wt. % (STGA) to 11.6 wt. % (CARO-G – Table 1). STGA is essentially unaffected by spalling decay and contains essentially no clays. On the opposite, the higher the clay content (CARO-G and VILL), the higher the spalling degree. These extreme cases indicate a clear impact of the clay content on the vulnerability to spalling decay. Samples with intermediate clay content (BARB, BIBE, CARO-J, CRIL, and STSY) display contrasting sensitivity to spalling decay however and no direct relationship between the overall clay content of the "Pierre du Midi" limestones samples and their extent of spalling decay can be drawn, consistent with previous reports on sandstones (Franzini et al., 2007; Sebastian et al., 2008).

Among the six clay phases identified in the "Pierre du Midi" sample set, expandable layers occur only in MLMs (R1-Seg DM/Fe-Mo; R1-MPDO Kao/Al-Mo, and R0 Kao/Al-Mo). Their total content (in wt. %, Table 5) can be computed from (i) the composition of the MLM, (ii) the relative proportion of the MLM in the clay fraction, and (iii) the relative proportion of the < 4 µm fraction in the sample (Table 5). The vulnerability of "Pierre du Midi" limestones to spalling decay (Table 1) is positively correlated with the overall content of expandable layers which are responsible for intracrystalline swelling (Table 5). For example, the high degree of spalling decay observed for BARB, CARO-G, and VILL is related to their important amount of swelling layers (1.56, 1.66, and 0.91 wt. %, respectively). On the contrary, STGA contains only 0.10 wt. % of expandable layers and is essentially unaffected by spalling degree. STSY, CARO-J, and CRIL contain intermediate amounts of expandable layers (0.72, 0.30, and 0.48 wt. %, respectively) consistent with their moderate sensitivity to spalling decay. One may note however the high sensitivity of BIBE to spalling decay despite its intermediate content of expandable layers (0.55 wt. %). This apparent counterexample is possibly linked to the lack of observation leads to the conclusion that either the sample taken in quarry is not representative of the spalling degree defined on the building façade or that other internal factor are involved.

The contrasting reactivity of samples with similar clay contents can thus be understood from their relative content of expandable layers: samples with more than 0.80 wt. % of expandable layers are highly sensitive to spalling decay, whereas samples with less than 0.20 wt. % of expandable layers have low sensitivity to this process.

In all sandstones showing extensive spalling decay (Franzini et al., 2007; Jimenez-Gonzalez et al., 2008; Colas et al., 2011) reactive minerals such as swelling clay phases (smectite, vermiculite or MLMs containing expandable layers) have also been identified. Expandable layers are thus likely responsible for both moisture expansion and mechanical strength decrease (Delgado Rodrigues, 2001; Ruedrich et al., 2010) as a result of water content fluctuations. The repeated dilations of stones under hydric and hygric conditions still have to be related to the mechanical behavior leading to cracking. In addition, the potential influence (Bauer-Plaindoux et al., 1998) of texture (petrography) and structure (porosity, mechanical strength and elastic behavior) also has to be assessed.

Sample	Group I						Group II								Group III	
	BARB		CARO-G		STSY		CARO-J		CRIL		STGA		VILL		BIBE	
State	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG	AD	EG
R1-Seg. DM/Fe-Mo	59	53	50	45	49	50	26	25	23	29	31	31	27	28	4	8
R1-MPDO DM/Su	2	1	10	10	9	15	9	9	7	8	3	4	7	6	-	-
R1-MPDO Kao/Al-Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	15
R0 Kao/DM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	14
R0 Kao/Al-Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	48	46
Discrete mica WC	19	24	15	19	25	22	44	47	50	49	41	45	40	39	7	6
Discrete def. mica PC	15	15	17	17	16	12	20	18	19	13	23	18	24	25	12	11
Discrete Fe-sudoïte	4	6	8	9	-	-	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-
Discrete kaolinite	1	1	-	-	1	1	-	-	-	-	1	1	2	2	-	-
R_p (%)	*4,6*	*5,5*	*16,6*	*17,8*	*5,3*	*3,9*	*11,6*	*9,7*	*15,1*	*8,2*	*7,3*	*5,9*	*8,7*	*7,4*	*9,3*	*11,6*
Exp. layers (wt. %)	*1,56*		*1,66*		*0,72*		*0,30*		*0,48*		*0,10*		*0,91*		*0,55*	

Notes: Phases notations are in table 4. The phase proportion in the calculated and fitted < 4 µm fraction was obtained by modeling the experimental XRD patterns of the bulk < 4 µm fraction as shown in figure 4, 5 and 6. Expendable layers (Exp. Layers in wt. %) are calculated from the relative proportion (EG) of Fe-Mo in R1-Seg. DM/Fe-Mo (Table 4) with respect to < 4 µm (wt.%) for groups I and II and from the relative proportion (EG) of Fe-Mo and Al-Mo in the different MLMs of group III.

Table 5. Relative proportions (in percent) of the different clay mineral phases based on the simulations of experimental AD and EG XRD diffractograms. The parameters R_p evaluating the quality of each fit are also given.

6. Concluding remarks

Although essential, the qualitative description of XRD experimental patterns appears to be insufficient to determine all the clay phases composing the clay fractions of the "Pierre du Midi" limestones. Further results from the proposed combination of TEM-EDX characterization and full profile modeling of the 00ℓ reflections allow in depth identification and a precise quantification of all clay phases including MLMs and expandable layers. In addition, the homogeneity of the results in terms of phase distinction and diffraction features simulation was obtained by mean of minimizing the adjustable parameters by constraining i) the nature of interstratified layers in MLMs and ii) their composition by using TEM-EDX results. This approach was applied on the complex clay phases' assemblage of eight limestones samples of "Pierre du Midi" displaying various spalling degree. The obtained results allow for the following conclusions:

1- The expandable layers present in the MLM phase and their absolute percent in samples (expandable layers content) have a strong impact on the spalling degree defined on stones exposed to climatic variations since several centuries.

2- The interdependent methodology proposed for the quantification procedure also allows the assignment of transmission electron microscopy scattered chemical data to the different MLM.

3- Fe content (whatever its oxidation state) and repartition in the structure should be studied before applying profile modeling procedure as it greatly influences the fit to experimental patterns. In this study, Fe-Su and R1-Seg DM/Fe-Mo phases are strongly impacted by this chemical parameter.

Nonetheless, it should be kept in mind that different experiments showed that the mechanical properties of stones are also a function of the material structure and texture. The study of the influence of these properties is ongoing. The observation of the spatial distribution of the different clay phases present in the clay fractions in HRTEM and especially the one containing expandable layers will also constitutes further work.

Acknowledgments: This study is financially supported by the Provence Alpes Côtes d'Azur region, the Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) and the Centre Interdisciplinaire de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP). The authors would like to thank Serge Nitsche (CINaM-CNRS) for his help and careful advices in electronic microscopy, and Alain Colombini for his thorough English revision. The authors are also grateful to the associate editor as well as the reviewers that helped improve the manuscript with their constructive reviews.

References

Bauer-Plaindoux C., Tessier D. & Ghoreychi M. (1998): Mechanical properties of carbonatic clayey rocks: importance of the calcite-clay relation. Earth and Planetary Sciences, 326, 231–237.

Berthonneau, J., Grauby, O., Bromblet, P., Vallet, J-M., Dessandier, D., Baronnet, A. (2012): Role of swelling clay minerals in the spalling decay mechanism of the « Pierre du Midi » limestone (South-East of France). 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone. 22-26 October, 2012, Columbia University, New York City.

Brindley, G.W. & Brown, G. (1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society Monograph N°5, 485 p.

Cahet, G. & Giresse, P. (1983): Le rôle des supports organiques marins et en particulier des pelotes fécales dans la minéralisation. Bull. Soc. Géol. France, (7), t. XXV, n°4, p. 523–531.

Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L., Lanson, B. (2004): Clay minerals in the Meuse-Haute Marne underground laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. Clays and Clay Minerals, 52, 515–532.

Cliff, G. & Lorimer, G.W. (1975): The quantitative analysis of thin specimens. Journal of Microscopy, 103, 203–207.

Colas, E., Mertz, J-D., Thomachot-Schneider, C., Barbin, V., Rassineux, F. (2011): Influence of the clay coating properties on the dilation behavior of sandstones. Applied Clay Science, 52, 245–252.

Delgado Rodrigues, J. (2001): Evaluacion del comportamiento expensive de las rocas y su interés en conservacion. Mater. Construcc., 51, 183–195.

Drits, V.A. & Sakharov, B.A. (1976): X-ray structural analysis of mixed-layer minerals. Nauka, Moscow. 256 p.

Drits, V.A. & Tchoubar, C. (1990): X-ray diffraction by disordered lamellar structures: Theory and applications to microdivised silicates and carbons. Springer-Verlag, Berlin. 371 p.

Drits, V.A., Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A. (1997a): Sequential structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from the North Sea and Denmark. Clays Minerals, 32, 351–371.

Drits, V.A., Srodon, J., Eberl, D.D. (1997b): XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the kubler index and the scherrer equation. Clays and Clay Minerals, 45, 461–475.

Drits, V.A., Lindgreen, H., Sakharov, B.A., Jakobsen, H.J., Salyn, A.L., Dainyak, L.G. (2002): Tobelitization of smectite during oil generation in oil-source shales. Application to North Sea illite-tobelite-smectite-vermiculite. Clays and Clay Minerals, 50, 82–98.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B.A., Drits, V.A. (2005): Investigation of smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles. Part 1. Montmorillonite hydration properties. American Mineralogist, 90, 1358–1374.

Ferrage, E., Vidal, O., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., Cuadros, J. (2011): A reinvestigation of smectite illitization in experimental hydrothermal conditions: Results from X-ray diffraction and transmission electron microscopy. American Mineralogist, 96, 207–223.

Fiore, S., Cuadros, J., Huertas, F.J. (Editors) (2010): Interstratified Clay Minerals: Origin, Characterization and Geochemical Significance. AIPEA Educational Series, Pub. No. 1, Digilabs, Bari, Italy, 175 p.

Franzini, M., Leoni, L., Lezzerini, M., Cardelli, R. (2007): Relationships between mineralogical composition, water absorption and hydric dilatation in the « Macigno » sandstones from Lunigiana (Massa, Tuscany). European Journal of Mineralogy, 19, 113–123.

Howard, S.A. & Preston, K.D. (1989): Profile fitting of powder diffraction patterns. In D.L. Bish and J.E. Post, Eds., Modern Powder Diffraction, 20, p. 217–275. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.

Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Ferrage, E. (2012): Unraleving complex < 2 μm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: Implications for soil pedogenesis and reactivity. American Mineralogist, 97, 384–398.

Inoue, A., Lanson, B., Marques-Fernandes, M., Sakharov, B.A., Murakami, T., Meunier, A., Beaufort, D. (2005): Illite-smectite mixed-layer minerals in the hydrothermal alteration of volcanic rocks : I. One-dimensional XRD structure analysis and characterization of component layers. Clays and Clay Minerals, 53, 423–439.

Jagodzinski, C. (1949): Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr Einfluβ auf die Röntgeninterferenzen. II. Berechnung der fehlgeordneten dichtesten kugelpackungen mit wechselwirkungen der reichweite 3. Acta Crystallographica, 2, 208–214.

Jimenez-Gonzalez, I., Rodriguez-Navarro, C., Scherer, G.W. (2008): Role of the clay minerals in the physicomechanical deterioration of sandstone. Journal of Geophysical Research, 113 F02021.

Kahr, G., Kraehenbuehl, F., Müller-Vonmoos, M., Stoeckli, H.F. (1986). Wasseraufnahme und Wasserbewegung in hochverdichtetem Bentonit. NAGRA Tech. Ber., 86–114.

Lanson, B. (1997): Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. Clays and Clay Minerals, 45, No. 2, 132–146.

Lanson, B., Sakharov, B.A., Claret, F., Drits, V.A. (2009): Diagenetic smectite-to-illite transition in clay-rich sediments: A reappraisal of X-ray diffraction results using the multi-specimen method. American Journal of Science, 309, 476–516.

Lindgreen, H., Drits, V.A., Sakharov, B.A., Salyn, A.L., Wrang, P., Dainyak, L.G. (2000): Illite-smectite structural changes during metamorphism in black Cambrian Alum shales from the Baltic area. American Mineralogist, 85, 1223–1238.

Lindgreen, H., Drits, V.A., Jakobsen, F.C., Sakharov, B.A. (2008): Clay mineralogy of the Central North Upper Cretaceous-Tertiary Chalk and the formation of clay-rich layers. Clays and Clay Minerals, 56, 693–710.

Longuépée, H. & Cousineau, P.A. (2006): Constraints on the genesis of ferrian illite and aluminum-rich glauconite: potential impact on sedimentology and isotopic studies. The Canadian Mineralogist, 44, p. 967–980.

Lorimer, G.W. & Cliff, G. (1976): Analytical electron microscopy of minerals, in: Electron Microscopy in Mineralogy, Wenk, H.R. Edit, Springer Verlag, Berlin, pp. 506–519.

Madsen, F.T. & Müller-Vonmoos M. (1989): The swelling behavior of clays. Applied Clay Science, 4, 143–156.

McCarty, D.K., Sakharov, B.A., Drits, V.A. (2008): Early clay diagenesis in Gulf Coast sediments: New insights from XRD profile modeling. Clays and Clay Minerals, 56, 359–379.

——— (2009): New insights into smectite illitization: A zoned K-bentonite revisited. American Mineralogist, 94, 1653–1671.

Mellini, M. & Menichini, R. (1985): Proportionality factors for thin film TEM/EDS microanalysis of silicate minerals. Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia, 40, 261–266.

Méring, J. (1949): L'interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée. Acta Crystallogr., 2, 371–377.

Meunier, A. & El Albani, A. (2006): The glauconite–Fe-Illite–Fe-smectite problem: a critical review. Terra Nova, 19, 95–104.

Meunier, A. & Velde, B. (1989): Solid solution in I/S mixed-layer minerals and illite. American Mineralogist, 74, 1106–1112.

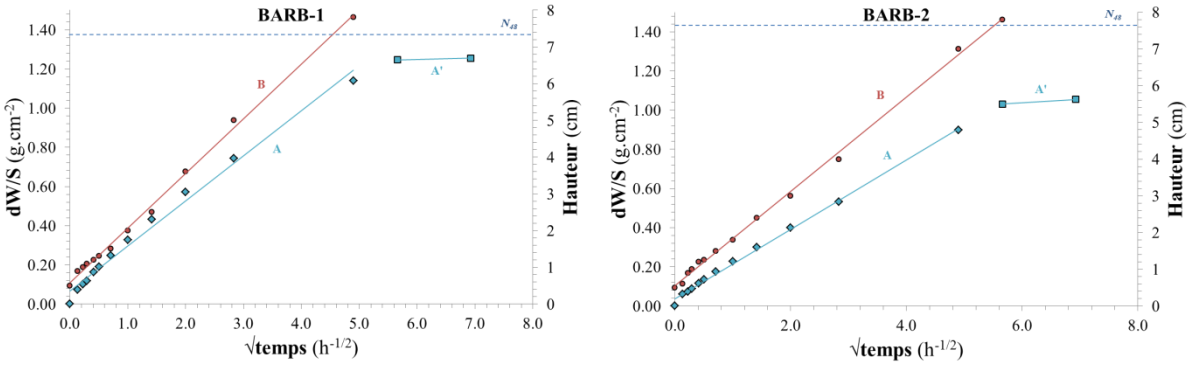
Moore, D.M. & Reynolds, R.C.Jr. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. New York University Press. 322 p.

Nagelschmidt, G. (1936): The structure of montmorillonite. Z. Kristallogr., 93, 481–487.
Odin, G.S. (1988): Green Marine Clays. Elsevier, Amsterdam. 445 pp.
Odom, E. (1976): Microstructure, mineralogy and chemistry of Cambrian glauconite pellets and glauconite, central USA. Clays and Clay Minerals, 24, 232–238.
Parize, O., Rubino, J-L., Besson, D. (2001): Architecture et organisation interne de corps sablo-bioclastiques en remplissage de complexes de vallées incisées dans le bassin Miocène d'Avignon-Carpentras. Excursion du colloque international « Anatomie des corps carbonatés » : 12 mai 2001. Annales de l'Université de Provence. 40 pp.
Parron, C. (1989): Voies et mécanismes de cristallogénèse des minéraux argileux ferrifères en milieu marin. Le processus de glauconitization: évolutions minérales, structurales et géochimiques. Thesis. University of Aix-Marseille, 411 pp.
Pauling, L. (1929): The principles determining the structure of complex ionic crystals. Journal of the American Chemical Society, 51, 1010–1026.
Rodriguez-Navarro, C., Hansen, E., Sebastian, E., Ginell, W. (1997): The role of clays in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. Journal of the American Institute for Conservation, 36, 151–163.
Ruedrich, J., Bartelsen, T., Dohrmann, R., Siegesmund, S. (2010): Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. Environmental Earth Science, 63, No. 7-8, 1545–1564.
Sakharov, B.A. & Drits, V.A. (1973): Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: a comparison observed and calculated diffraction patterns. Clays and Clay Minerals, 21, 15–17.
Sakharov, B.A., Naumov, A.S., Drits, V.A. (1982a): X-ray diffraction by mixed-layer structures with random distribution of stacking faults. Doklady Akademii Nauk SSSR, 265, 339–343 (in Russian).
Sakharov, B.A., Naumov, A.S., Drits, V.A. (1982b): X-ray intensities scattered by layer structure with short range ordering parameters $S \geq 1$ and $G \geq 1$. Doklady Akademii Nauk SSSR, 265, 871–874 (in Russian).
Sakharov, B.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Drits, V.A. (1999): Determination of illite-smectite structures using multispecimen XRD profile fitting. Clays and Clay Minerals, 47, 555–566.
Sakharov, B.A., Plançon, A., Lanson, B., Drits, V.A. (2004): Influence of the outer surface layers of crystals on the X-ray diffraction intensity of basal reflections. Clays and Clay Minerals, 52, 680–692.
Sebastian, E., Cultrone, G., Benavente, D., Fernandez, L.L., Elert, K., Rodriguez-Navarro, C. (2008): Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). Journal of Cultural Heritage, 9, 66–76.
Stille, P. & Clauer, N. (1994): The process of glauconitization: chemical and isotopic evidence. Contributions to Mineralogy and Petrology, 117, 253–262.
Vergès-Belmin (editor) (2008): Illustrated glossary on stone deterioration patterns. ICOMOS International Scientific Committee for Stone. 86 p.
Wojdyr, M. (2007): Fityk 0.8.6 Free software [WWW document]. URL http://www.unipress.waw.pl/fitylk

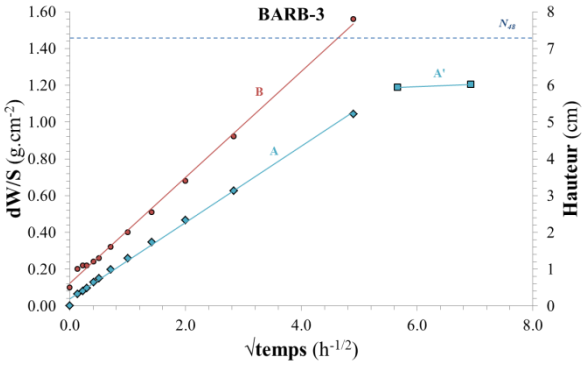
ANNEXES

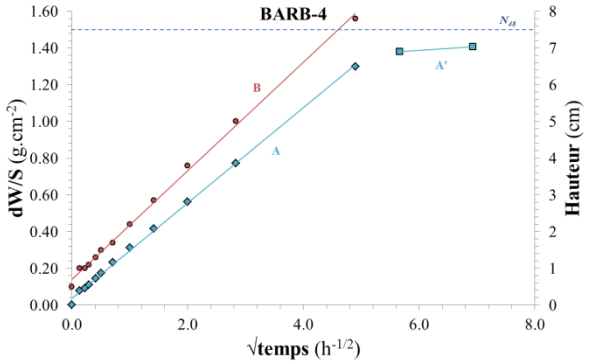
ANNEXE 2 :

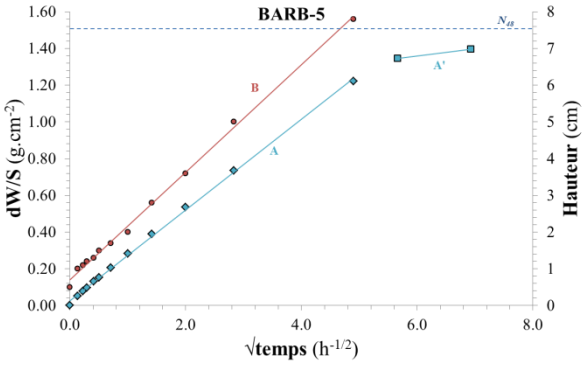
CINETIQUE D'IMBIBITION CAPILLAIRE

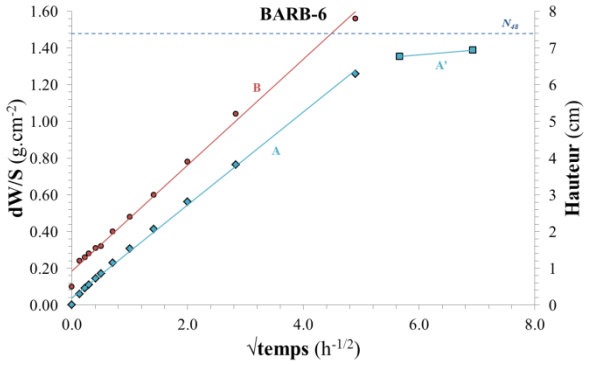

BARB-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

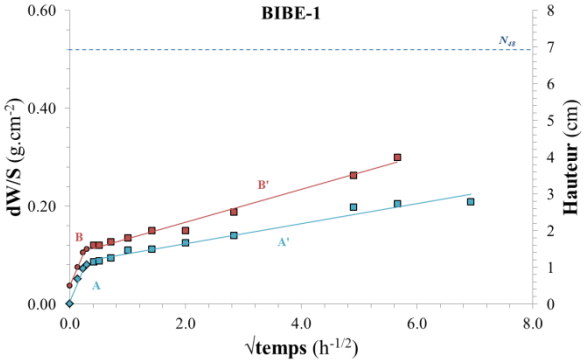
BARB-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

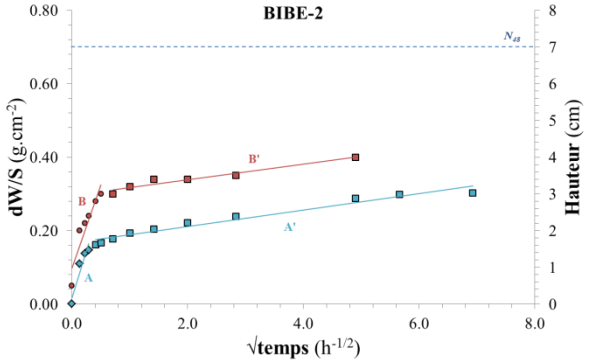

BARB-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

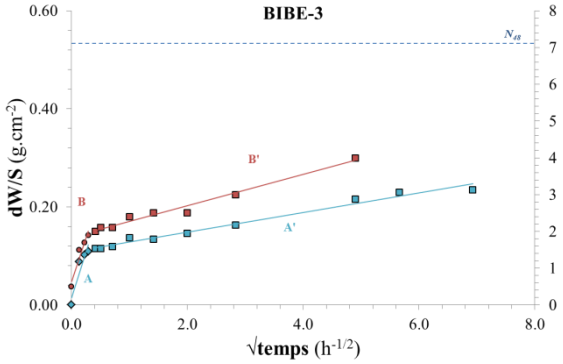

BARB-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

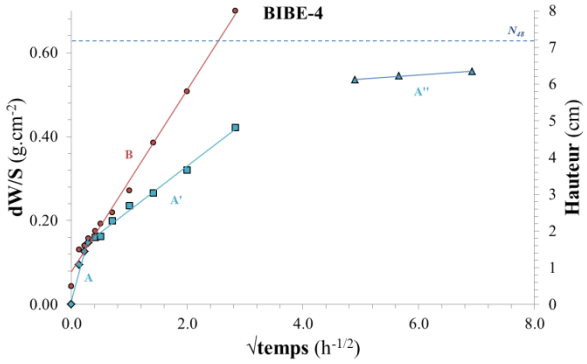

BARB-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

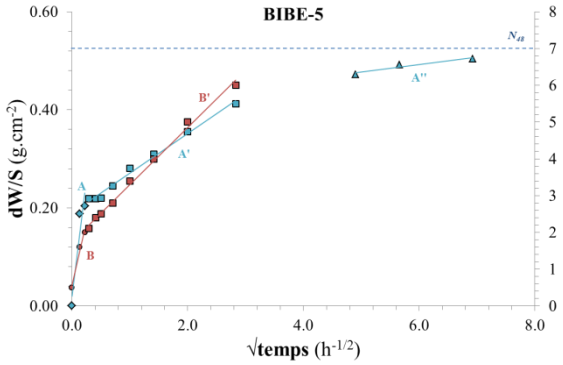

BARB-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

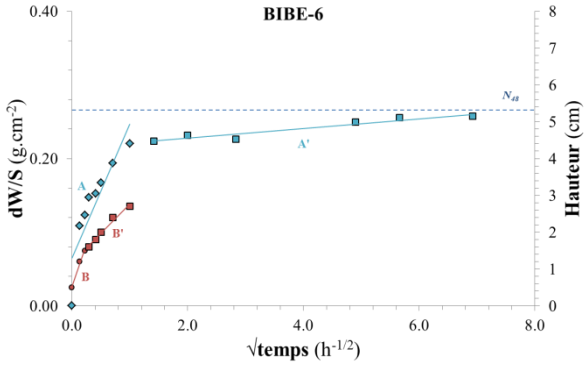

BIBE-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
B'
A
A'
Nst

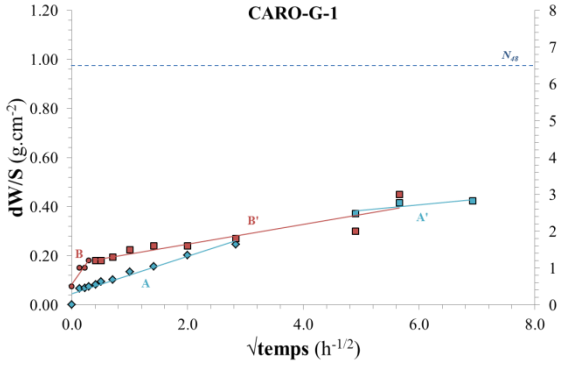

BIBE-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
B'
A
A'
Nst

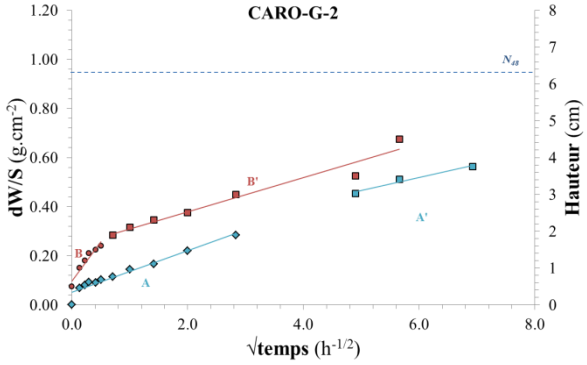

BIBE-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
A
B
A'
B'

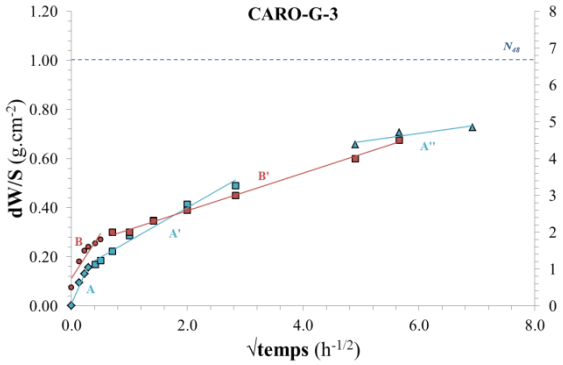

BIBE-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
A
B
A'
A''

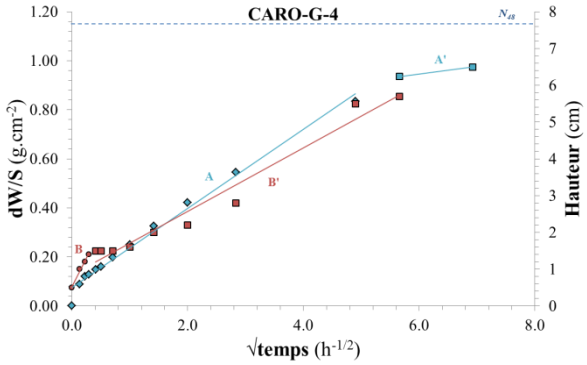

BIBE-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
A
B
A'
B'
A''

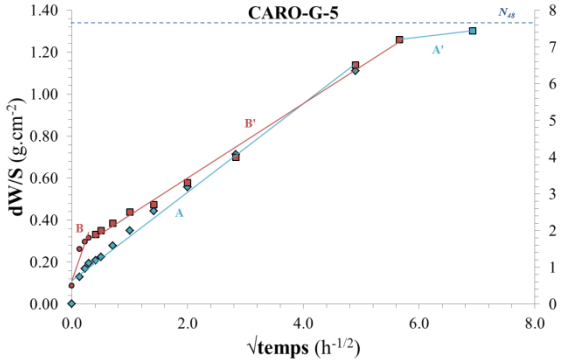

BIBE-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
A
B
A'
B'

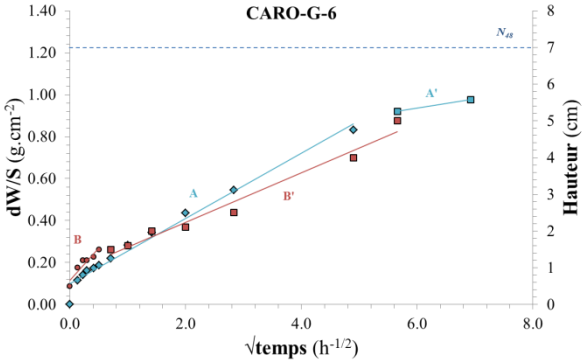

CARO-G-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
B
A
B'
A'

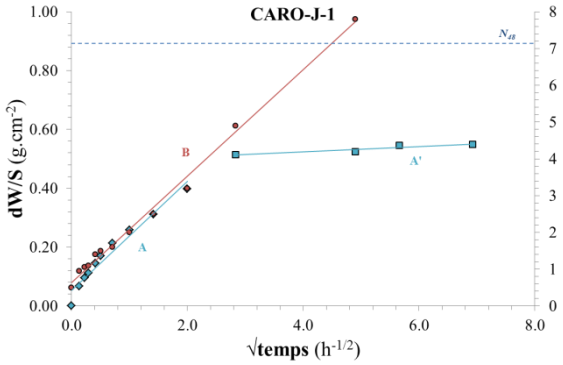

CARO-G-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
B
A
B'
A'

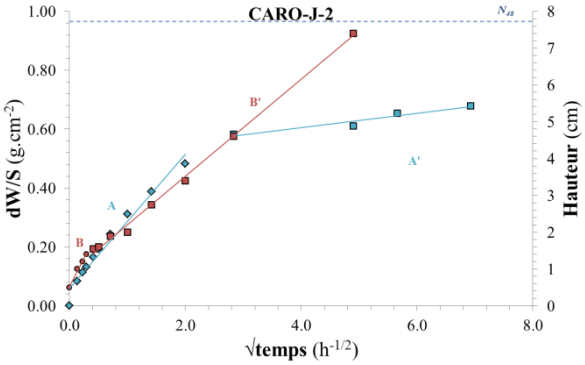

CARO-G-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
B
A
B'
A'
A''

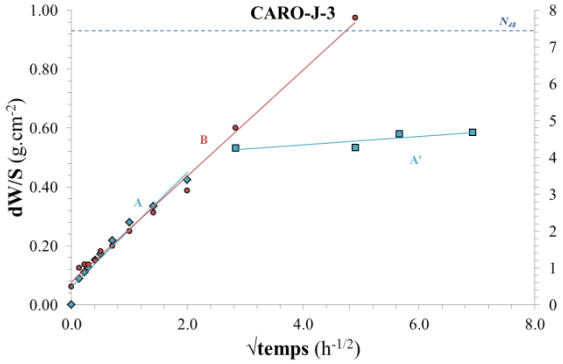

CARO-G-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nss
B
A
B'
A'

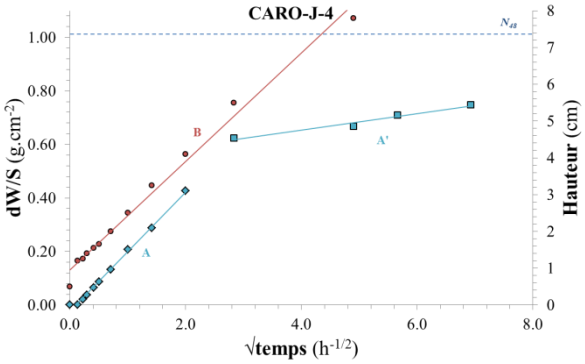

CARO-G-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

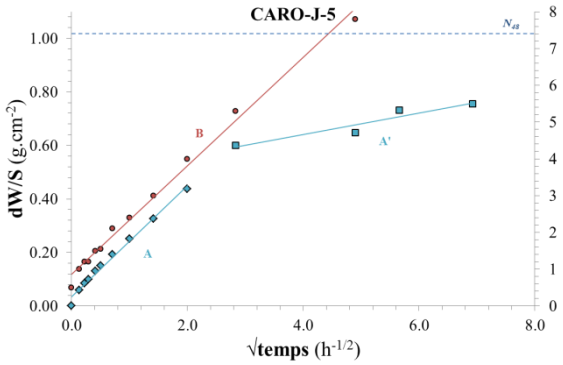

CARO-G-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

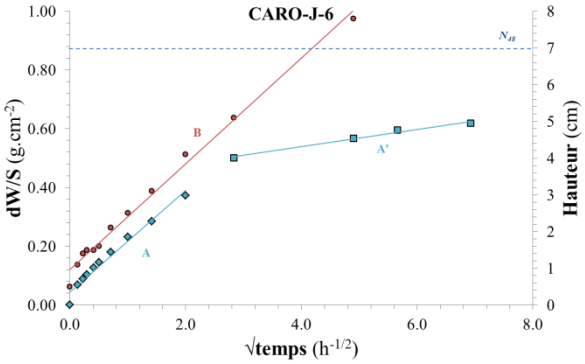

CARO-J-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

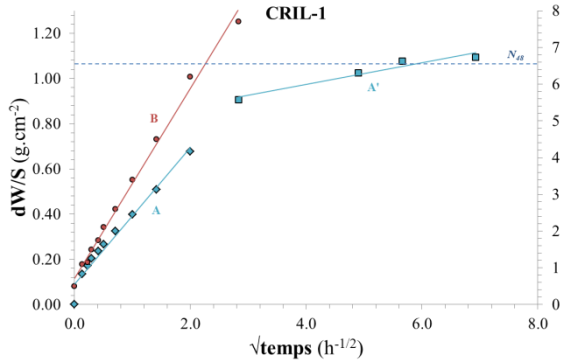

CARO-J-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

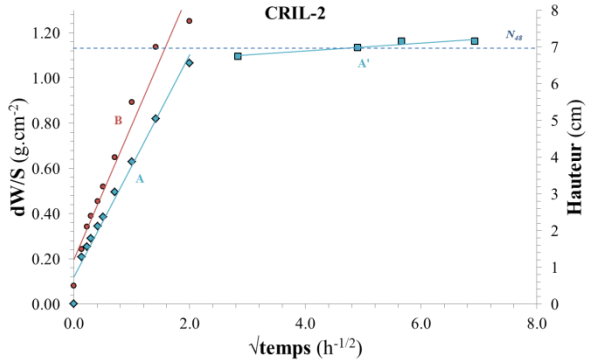

CARO-J-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

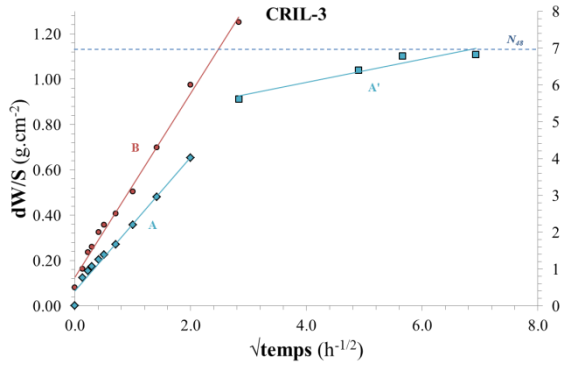

CARO-J-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

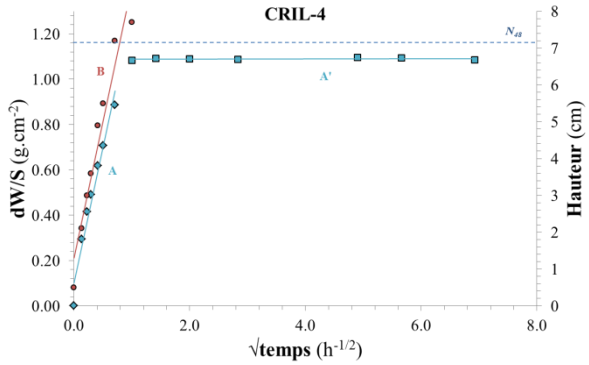

CARO-J-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

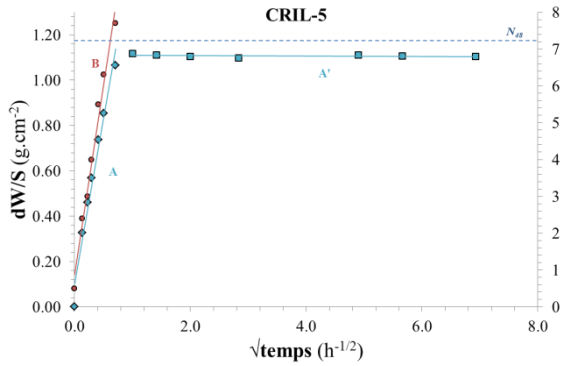

CARO-J-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
Nst
A
A'
B
B'

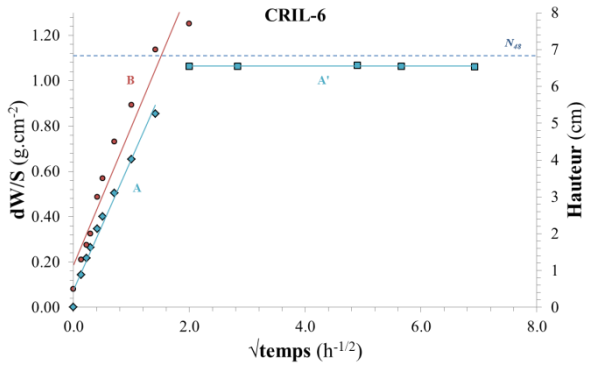

CRIL-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

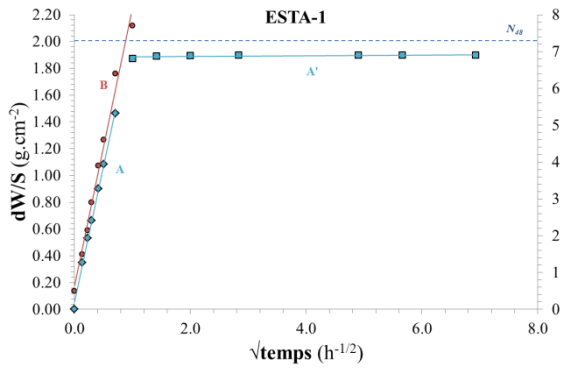

CRIL-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

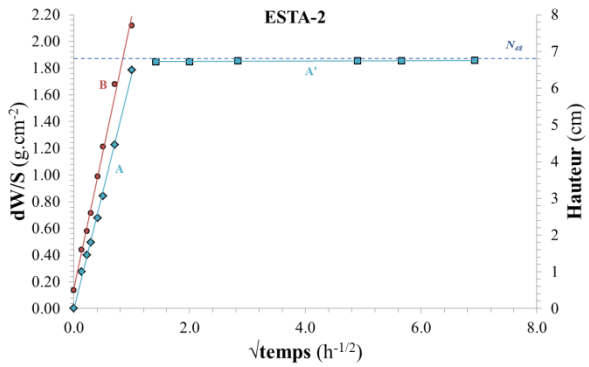

CRIL-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

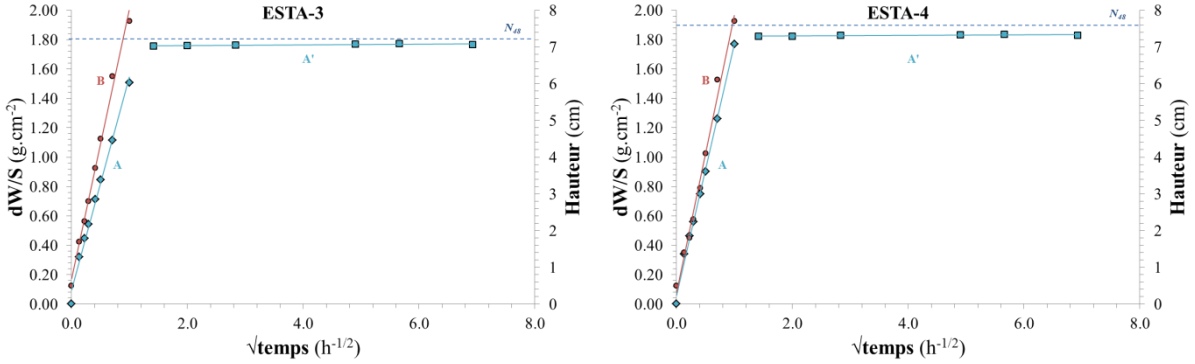

CRIL-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst


CRIL-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

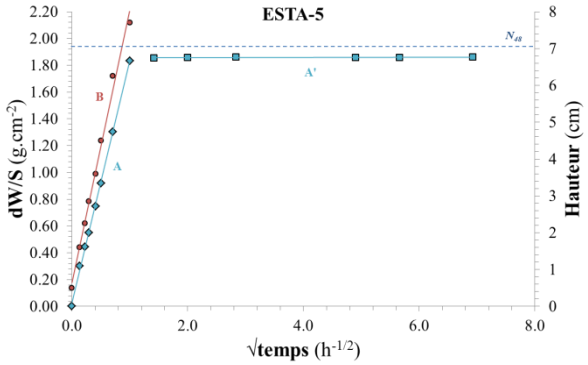

CRIL-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

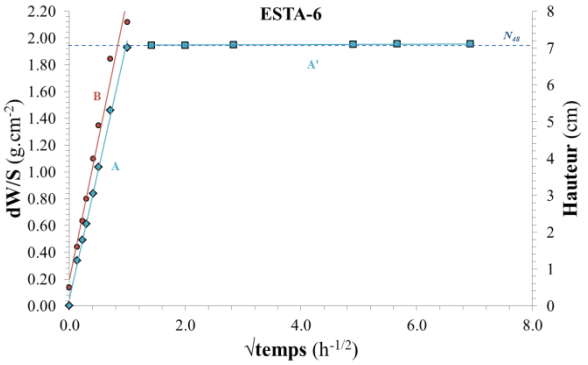

ESTA-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

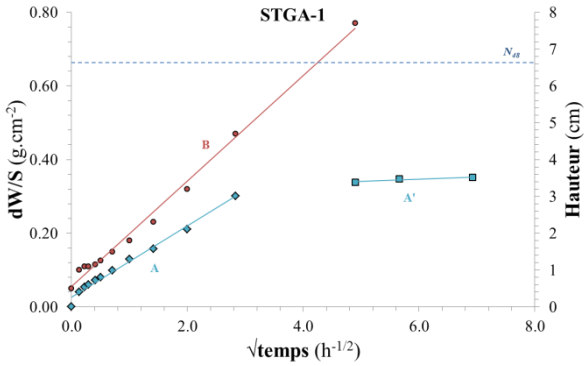

ESTA-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
Nst

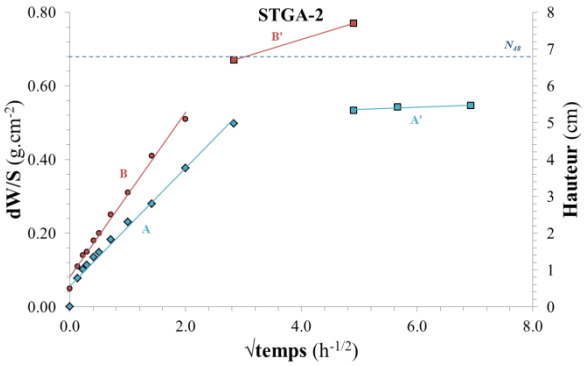

ESTA-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N_{48}

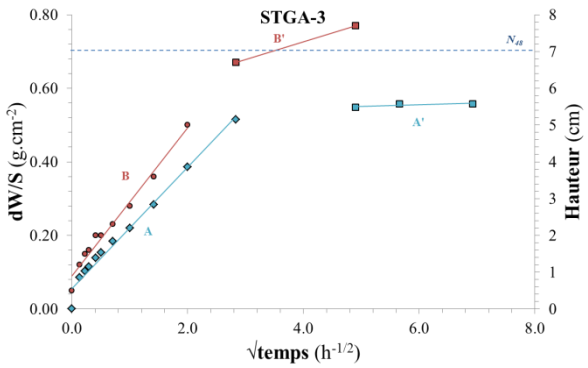
ESTA-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N_{48}

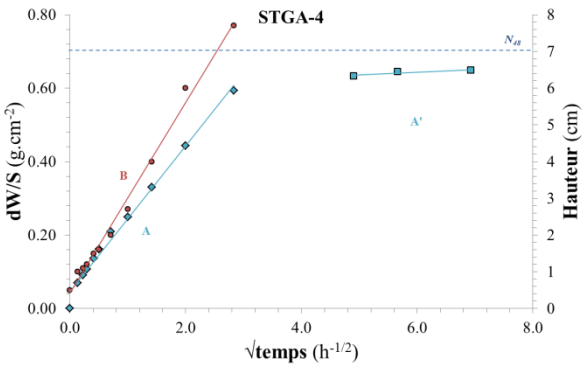

ESTA-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N_{48}

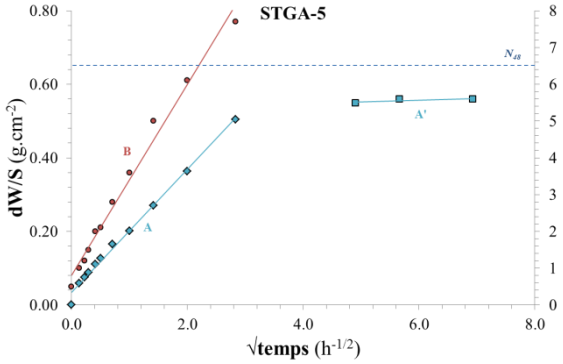

ESTA-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N_{48}

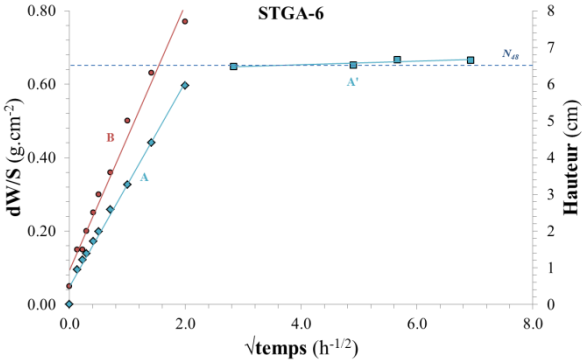

STGA-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N_{48}

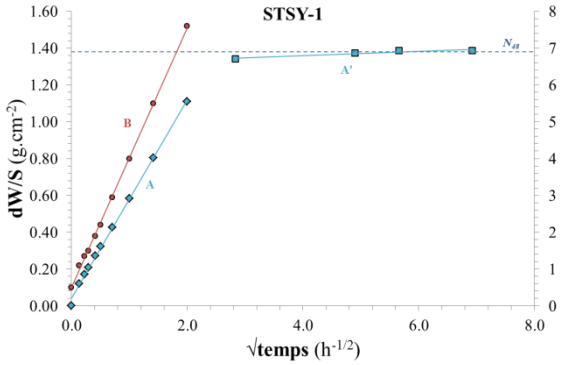

STGA-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B'
B
A
A'
N_{48}

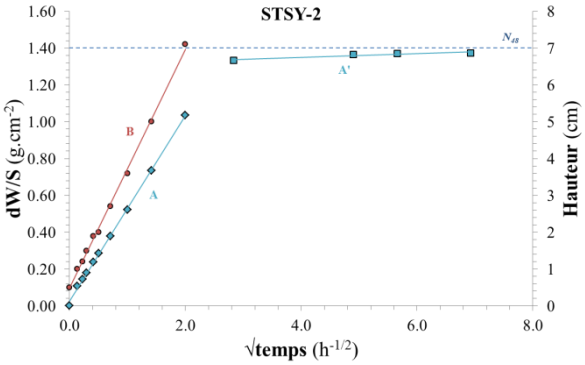

STGA-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B'
B
A
A'
N_{48}

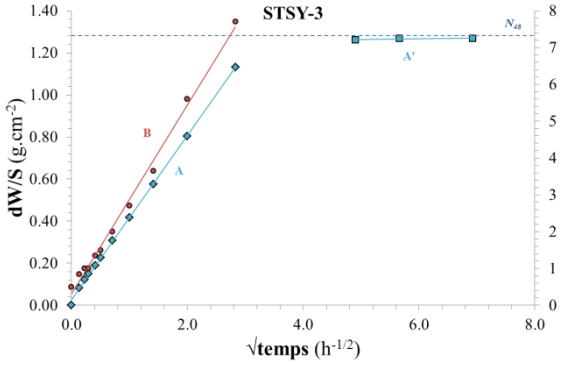

STGA-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N_{48}

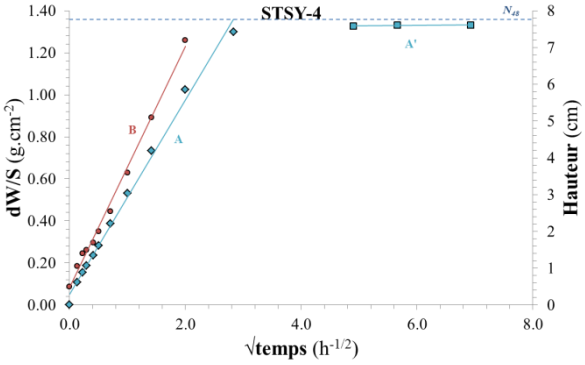

STGA-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48

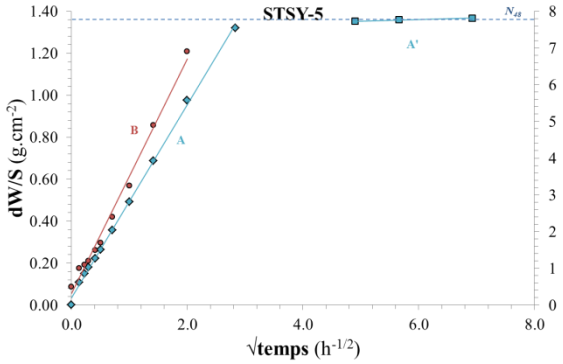

STGA-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48

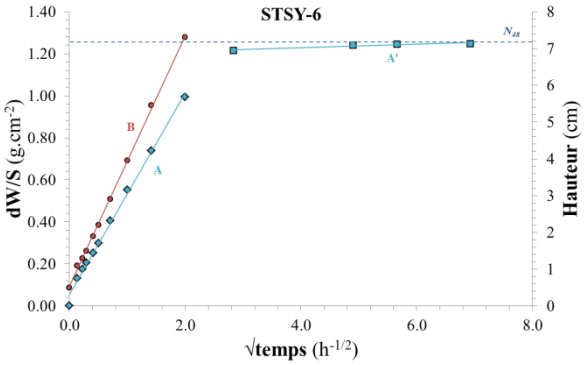

STSY-1
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48


STSY-2
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48


STSY-3
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48


STSY-4
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48

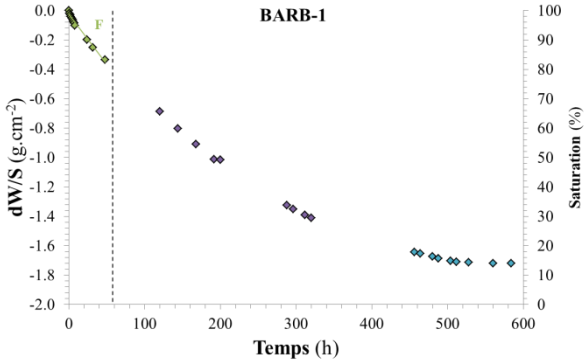

STSY-5
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48

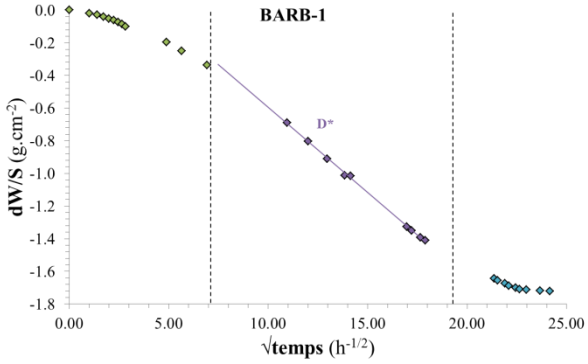

STSY-6
dW/S (g.cm-2)
Hauteur (cm)
√temps (h-1/2)
B
A
A'
N48

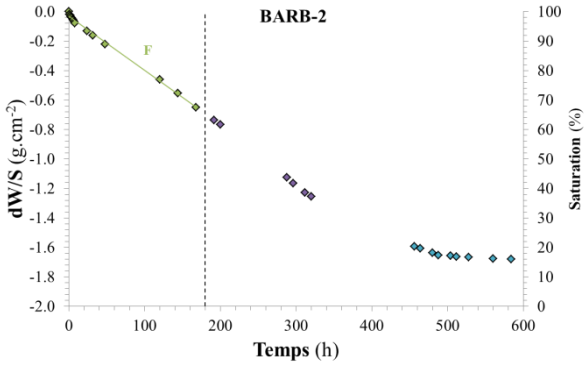
ANNEXES

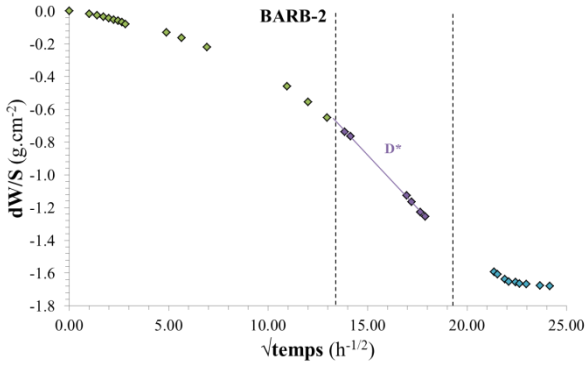
ANNEXE 3 :

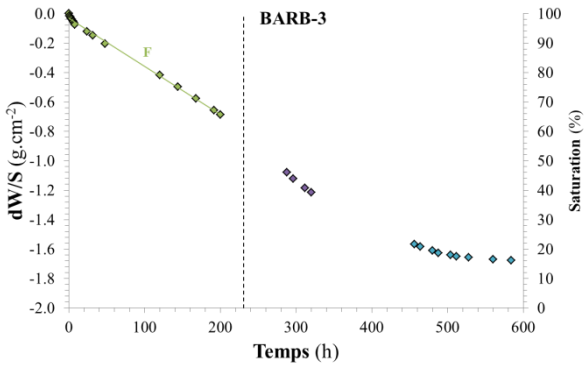
CINETIQUE DE SECHAGE PAR EVAPORATION

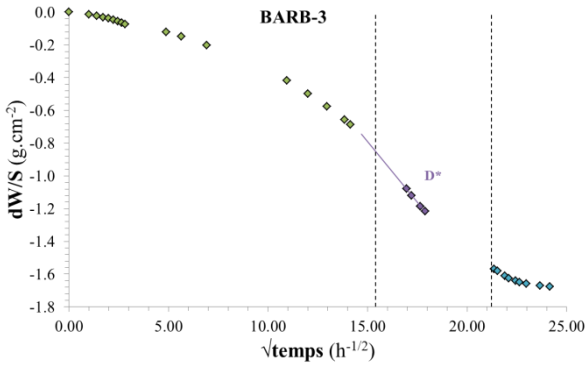

BARB-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

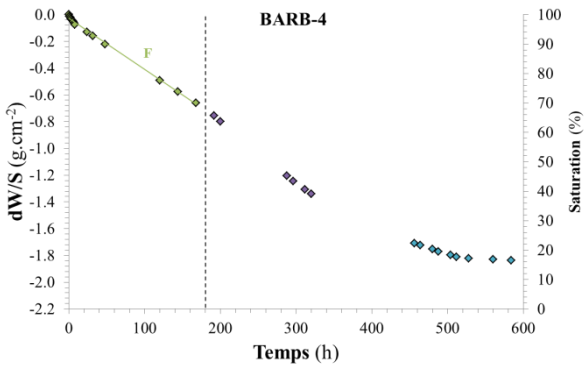

BARB-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

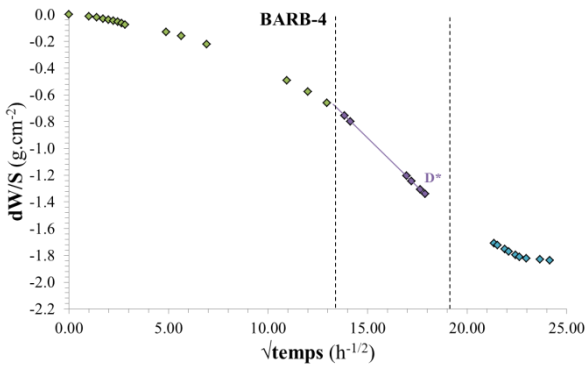

BARB-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

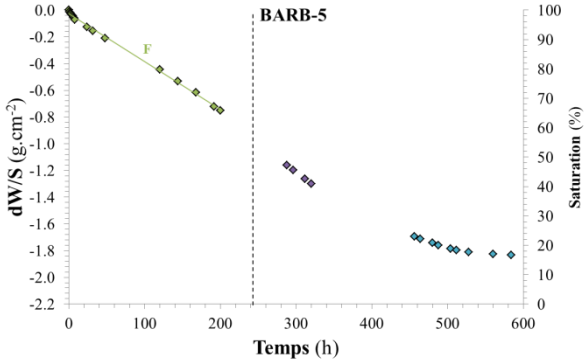

BARB-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

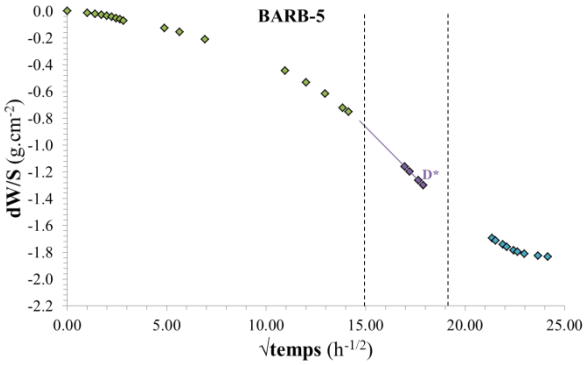

BARB-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

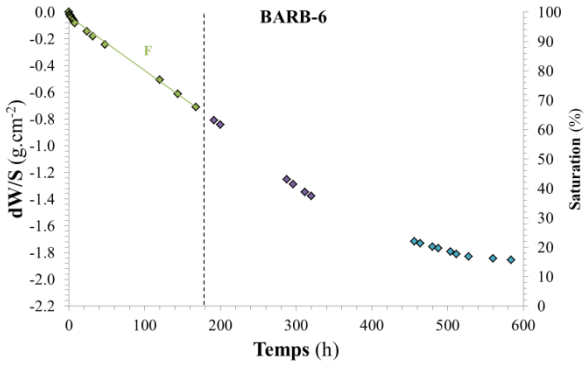

BARB-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

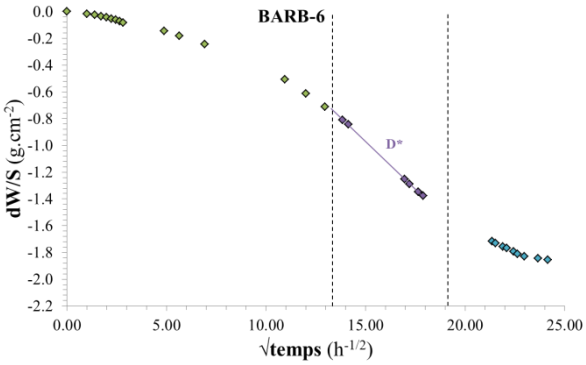

BARB-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

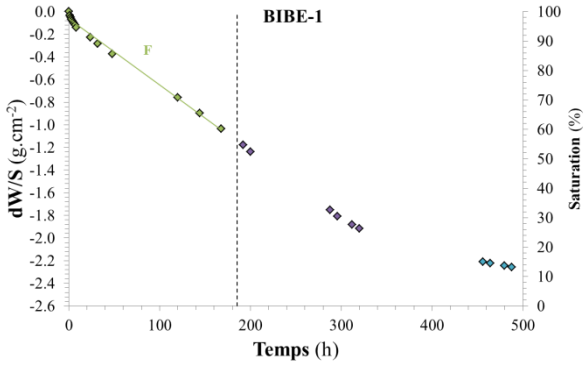

BARB-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

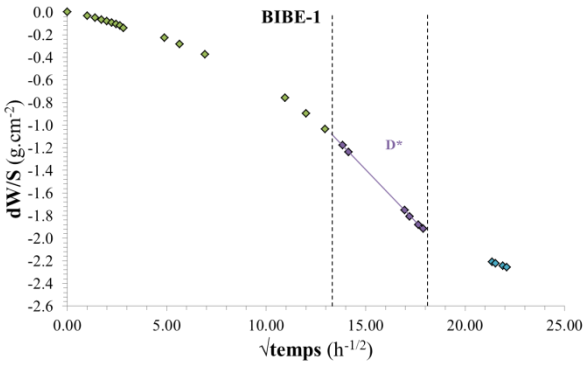

BARB-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

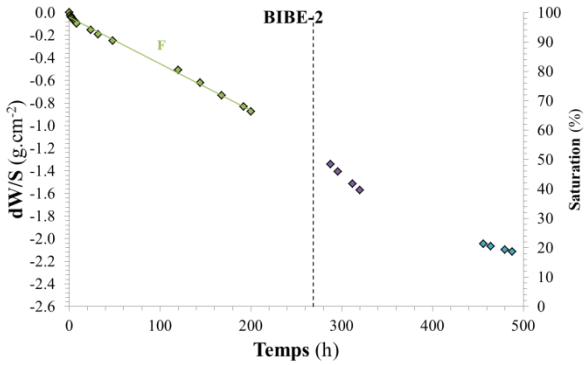

BARB-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

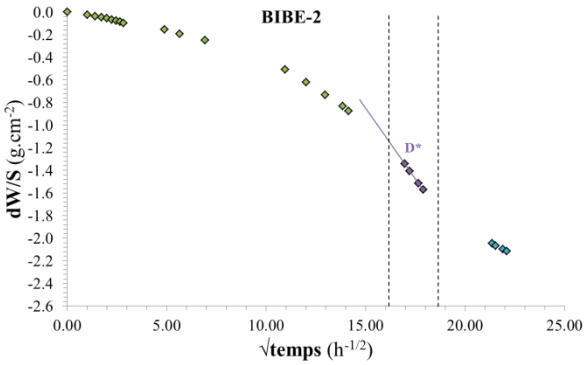

BARB-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

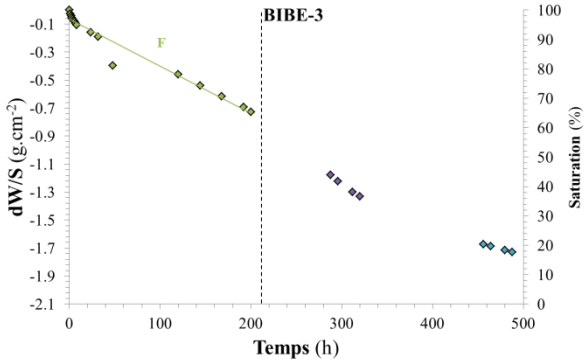

BARB-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

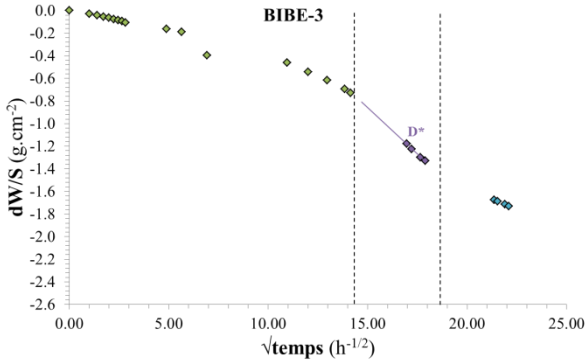

BIBE-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

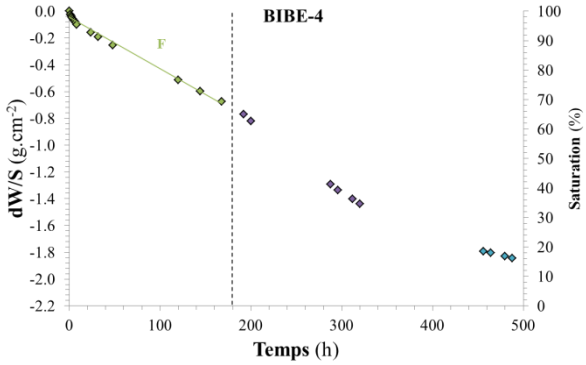

BIBE-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

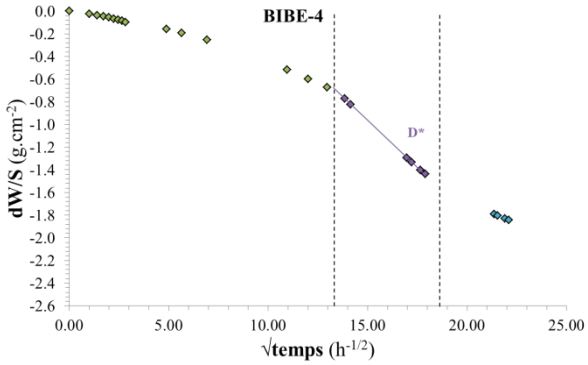

BIBE-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

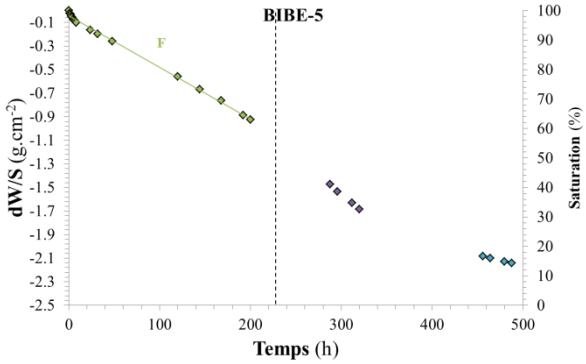

BIBE-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

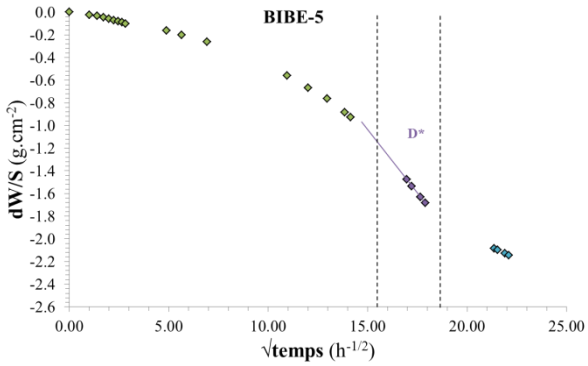

BIBE-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

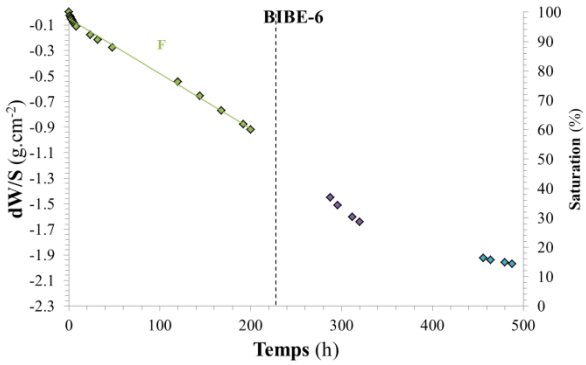

BIBE-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

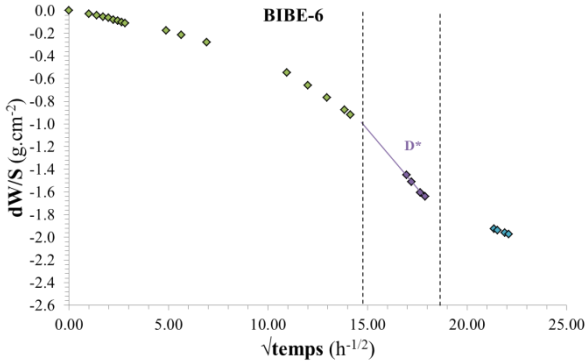

BIBE-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

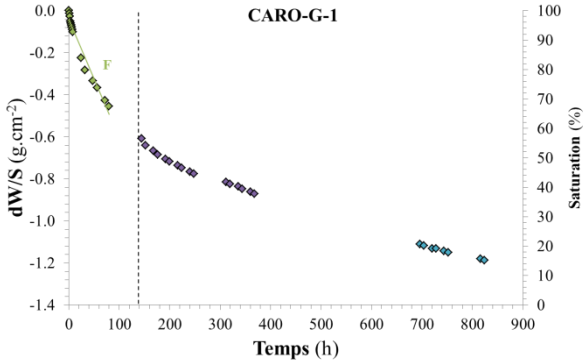

BIBE-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

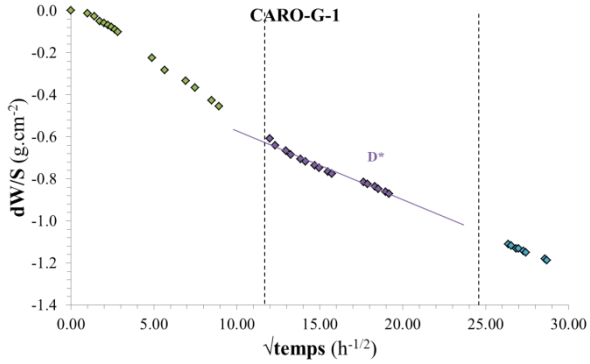

BIBE-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

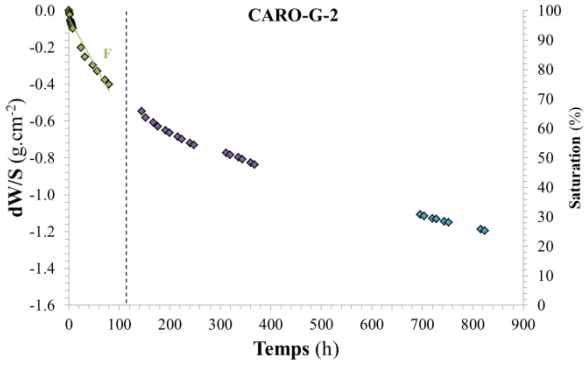

BIBE-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

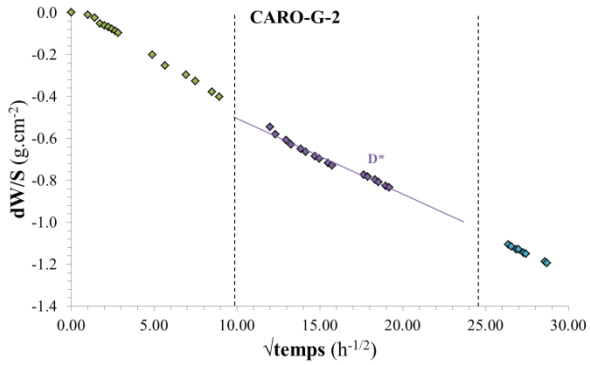

BIBE-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

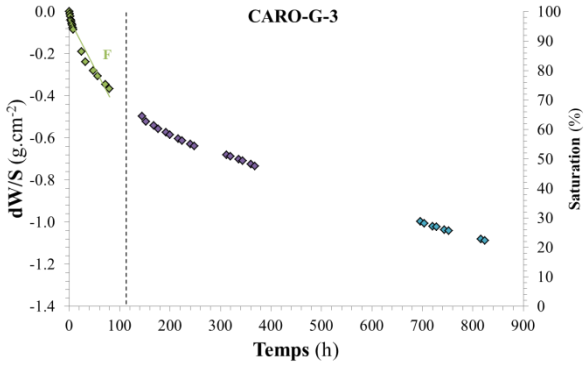

BIBE-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

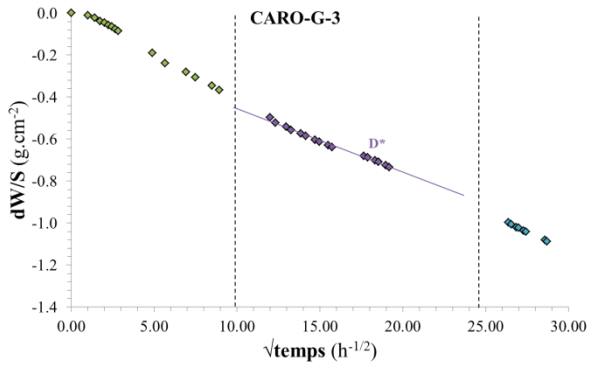

CARO-G-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

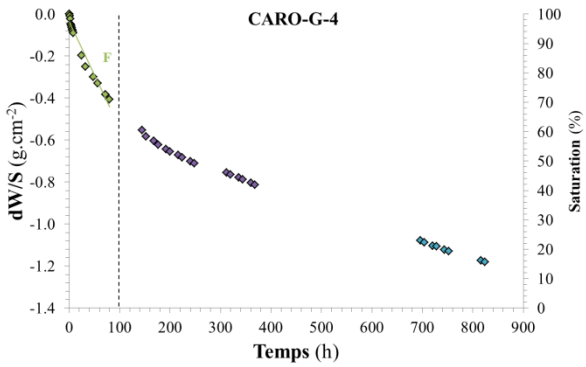

CARO-G-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

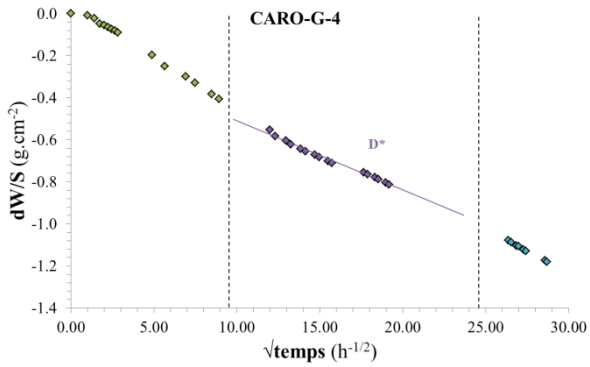

CARO-G-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

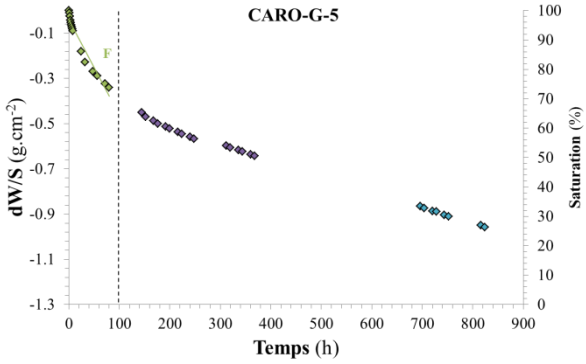

CARO-G-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

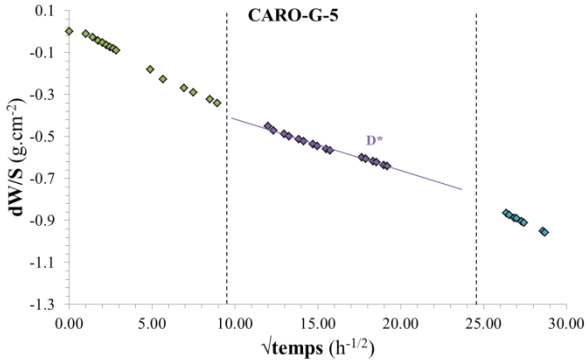

CARO-G-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

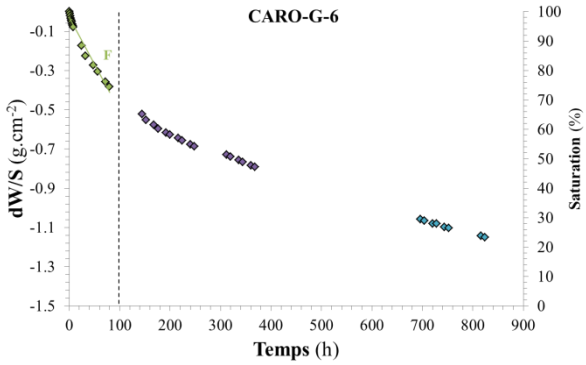

CARO-G-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

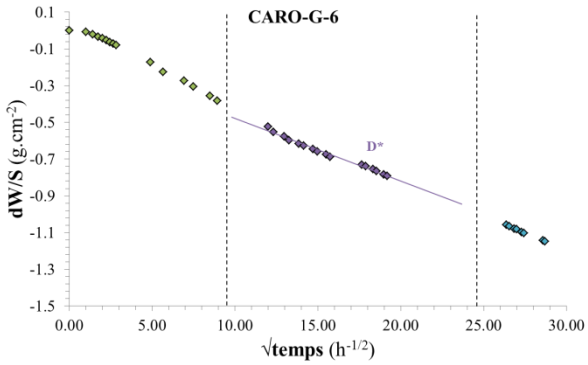

CARO-G-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

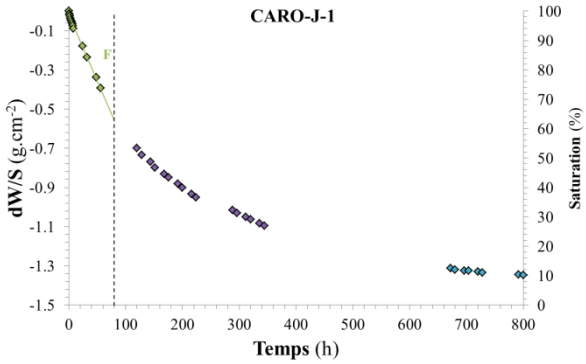

CARO-G-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

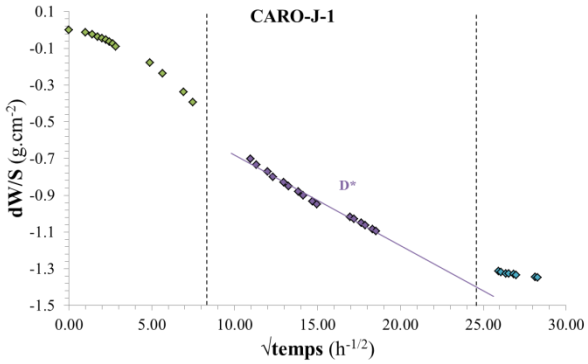

CARO-G-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

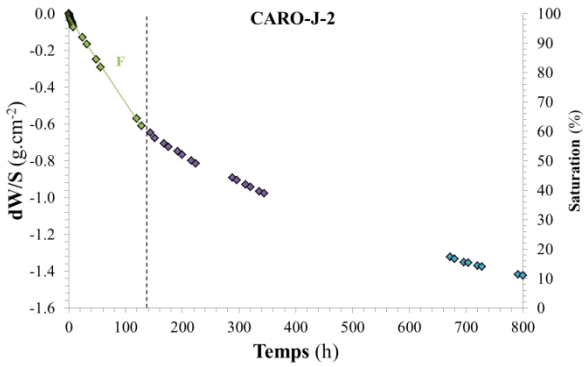

CARO-G-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

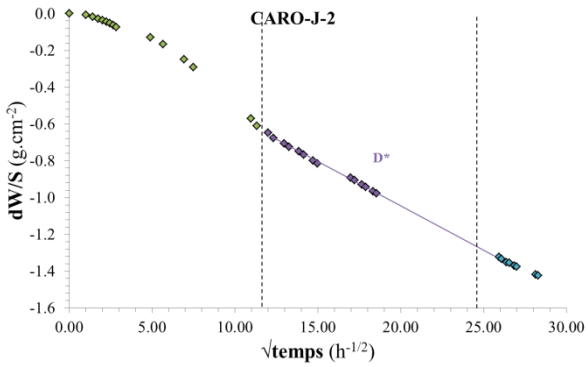

CARO-G-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

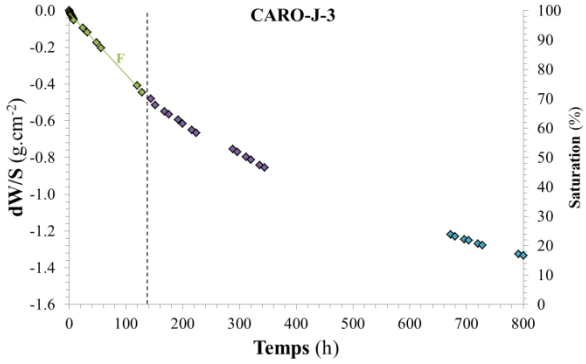

CARO-G-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

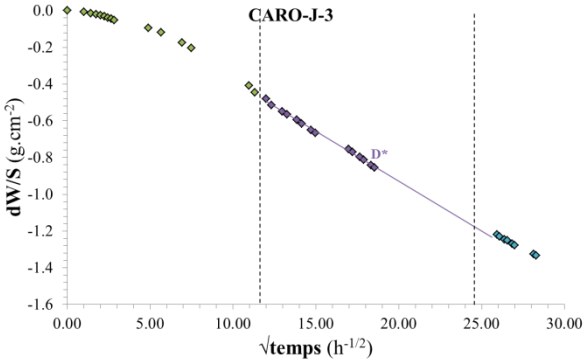

CARO-J-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

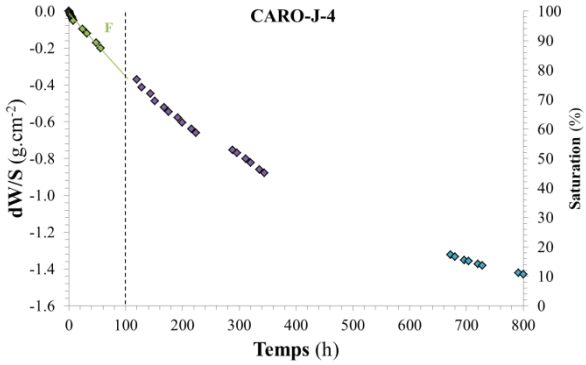

CARO-J-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

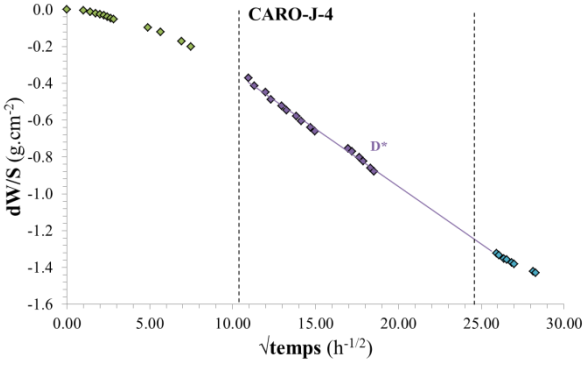

CARO-J-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

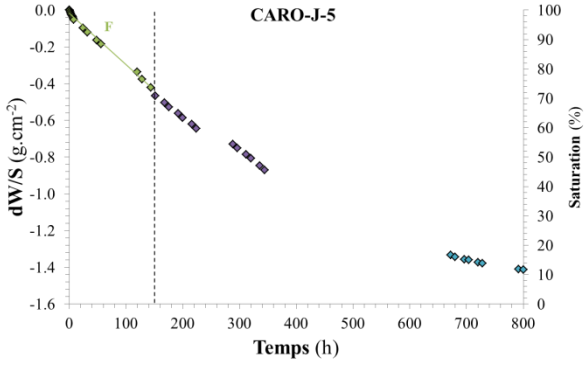

CARO-J-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

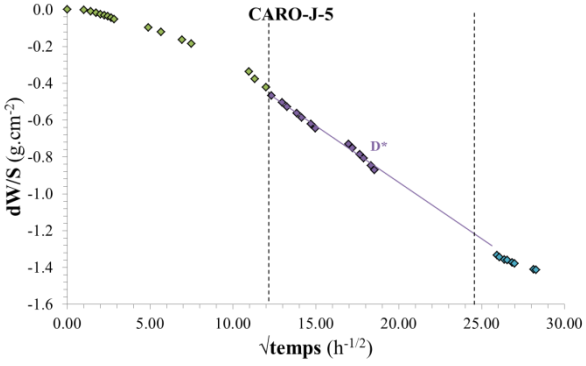

CARO-J-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

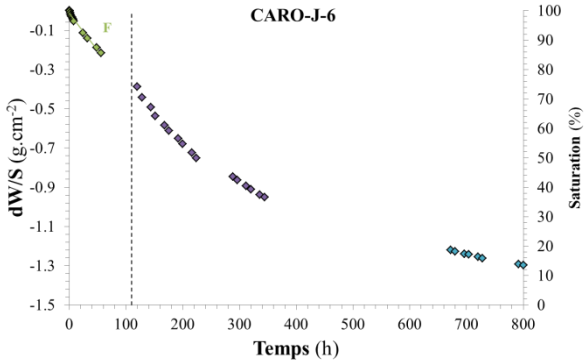

CARO-J-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

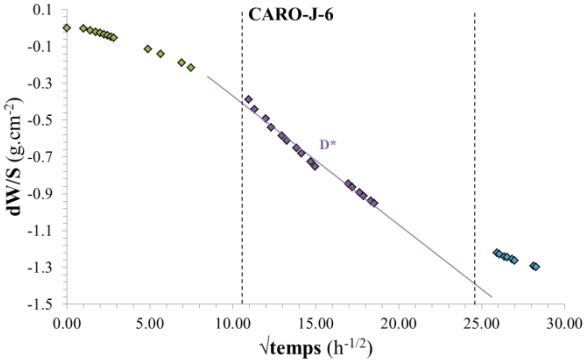

CARO-J-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

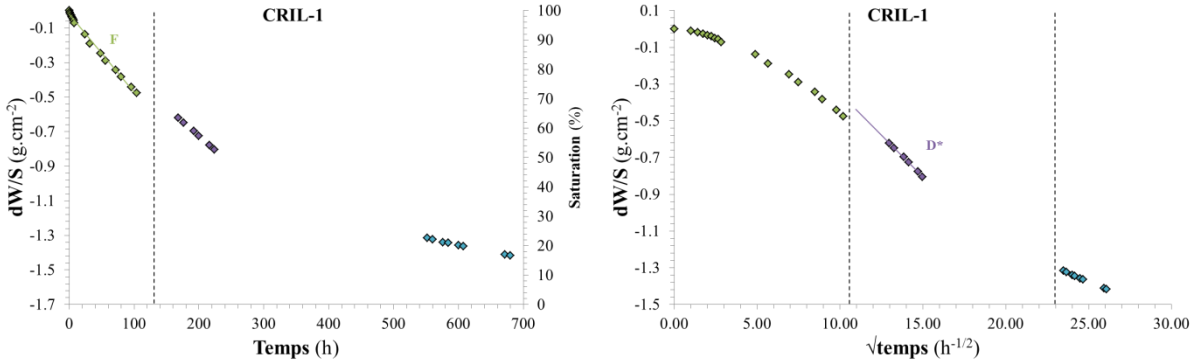

CARO-J-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


CARO-J-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

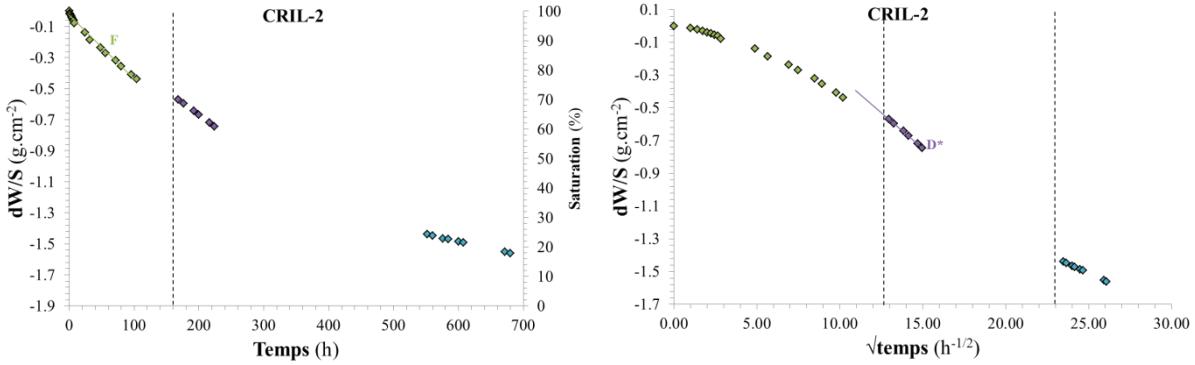

CARO-J-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


CARO-J-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

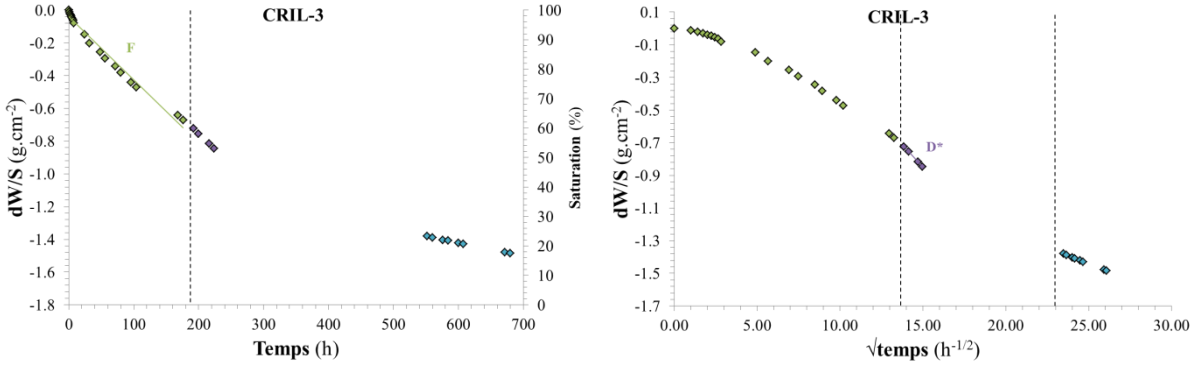

CARO-J-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


CRIL-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

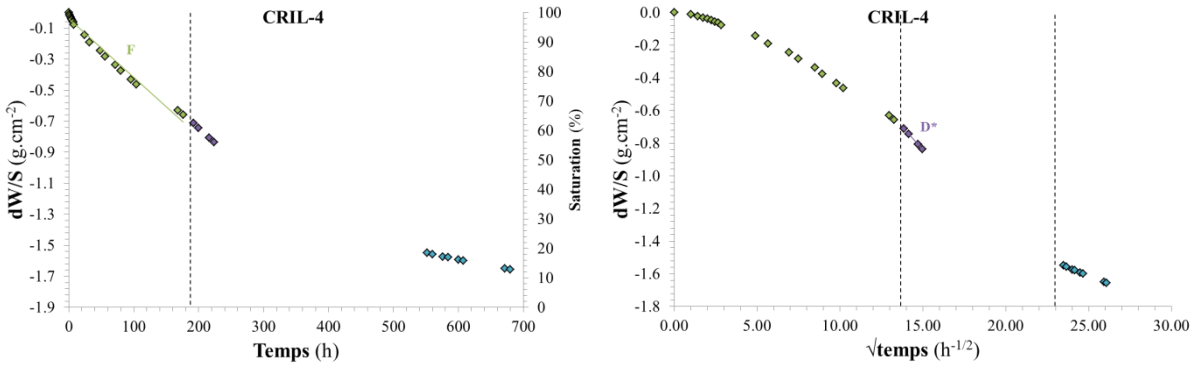
CRIL-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


CRIL-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

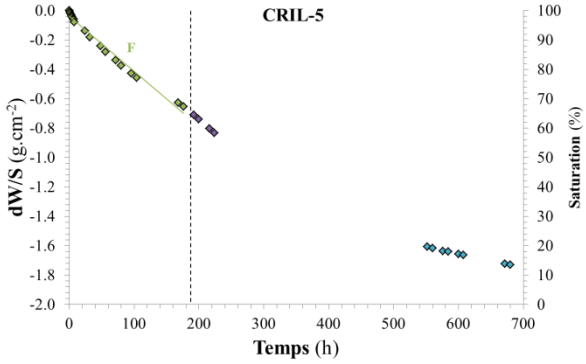
CRIL-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

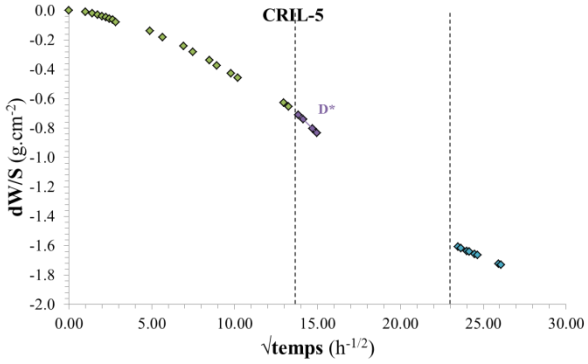

CRIL-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

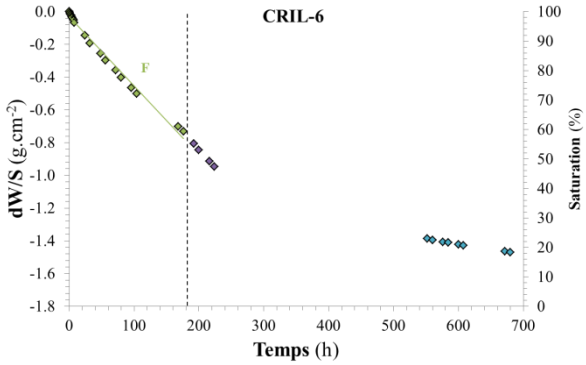
CRIL-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

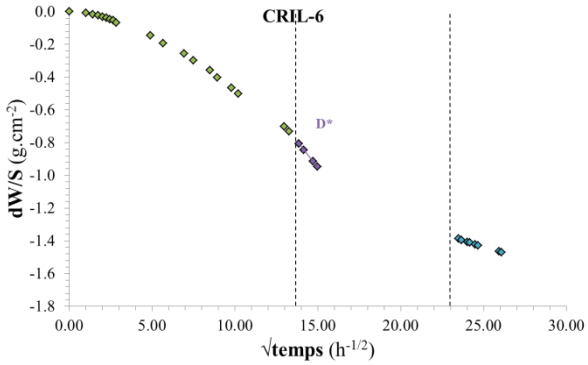

CRIL-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

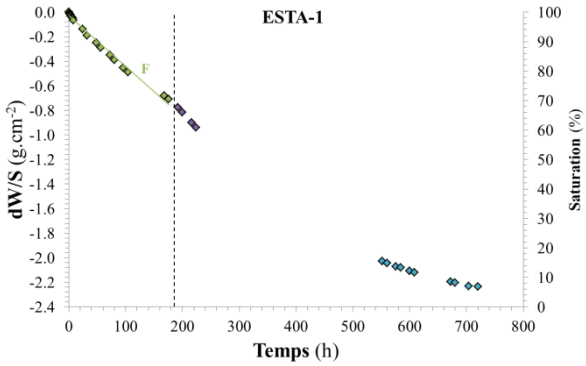
CRIL-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

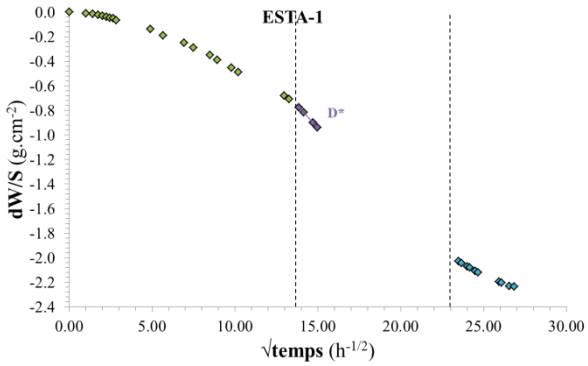

CRIL-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

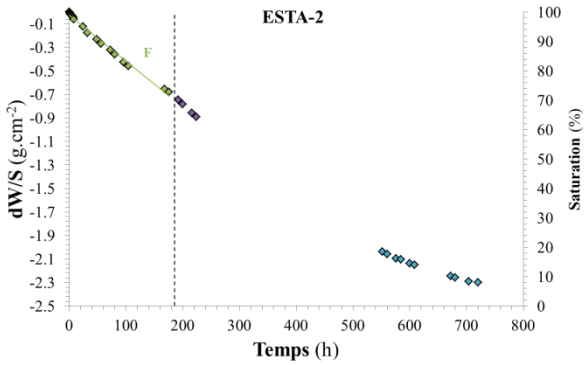

CRIL-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

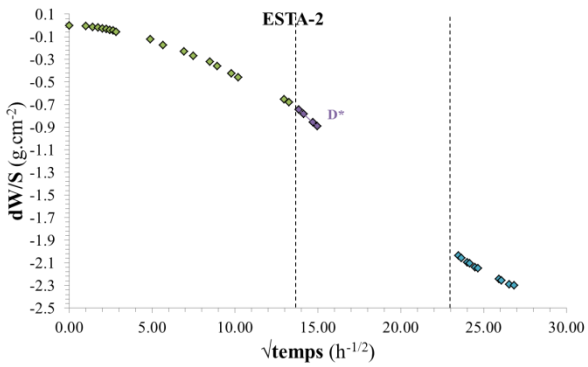

CRIL-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

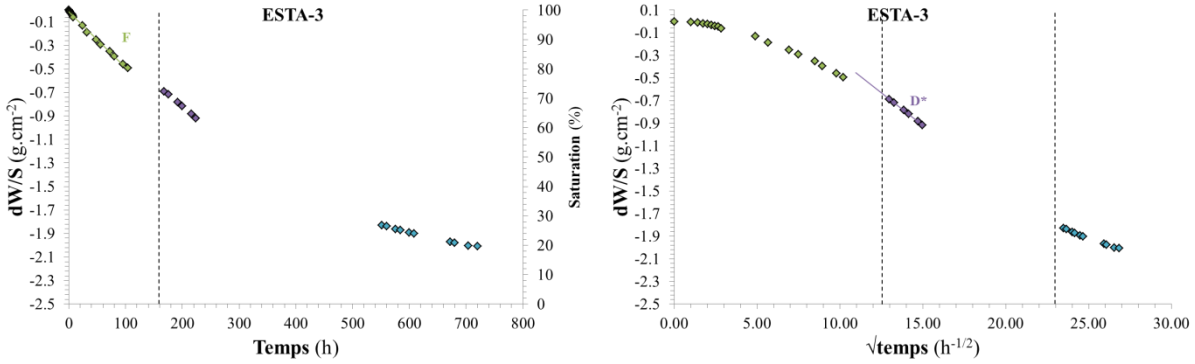

CRIL-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

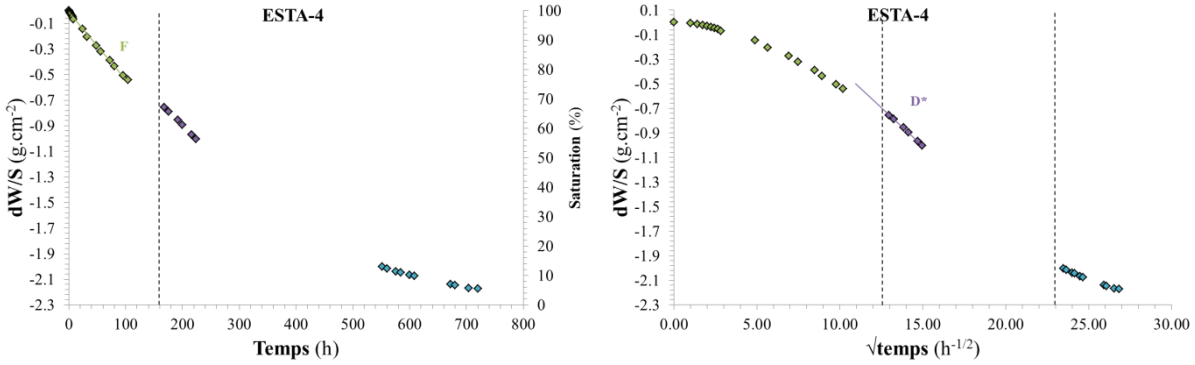

ESTA-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

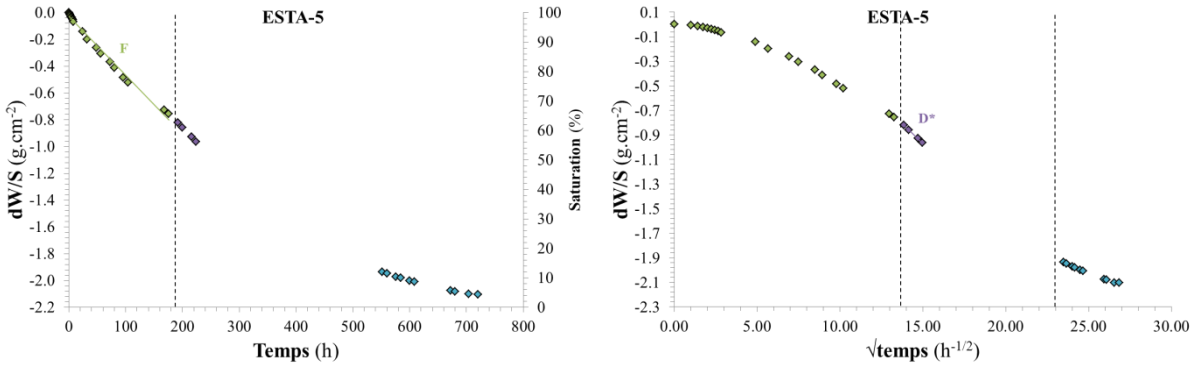

ESTA-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

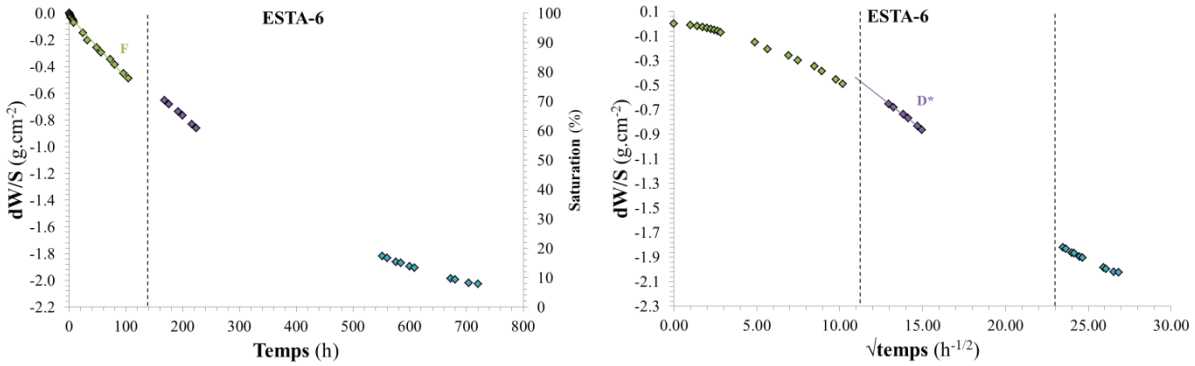

ESTA-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

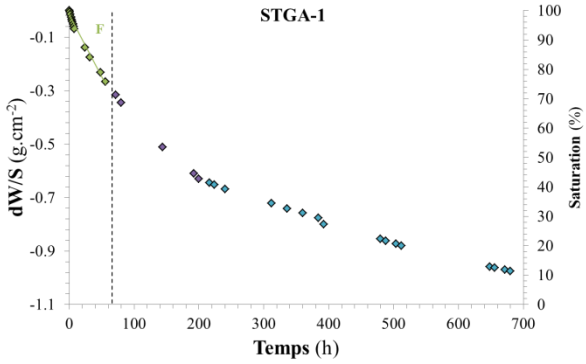

ESTA-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

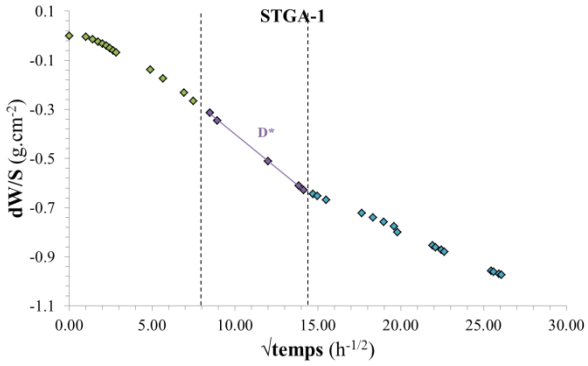

ESTA-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)
ESTA-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

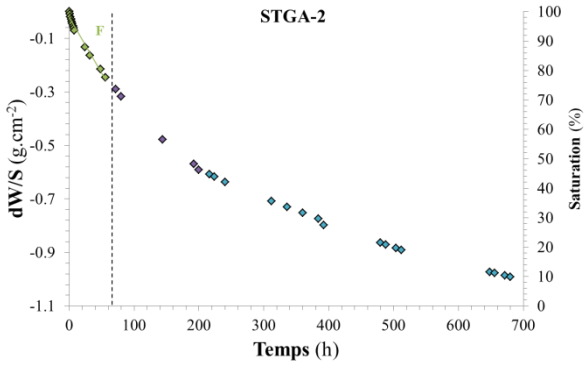

ESTA-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)
ESTA-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

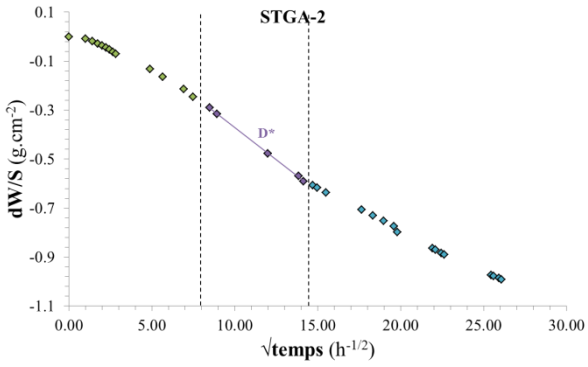

ESTA-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)
ESTA-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

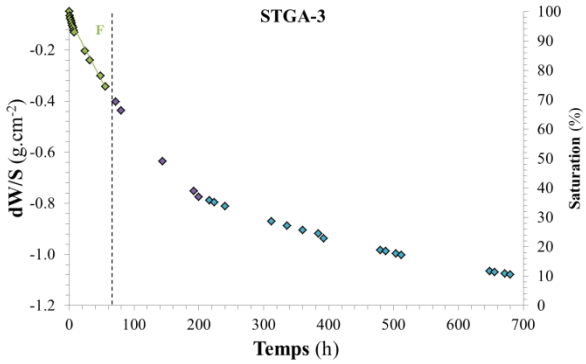

ESTA-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)
ESTA-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

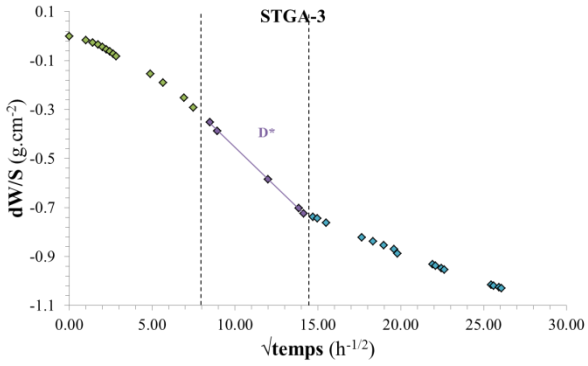

STGA-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

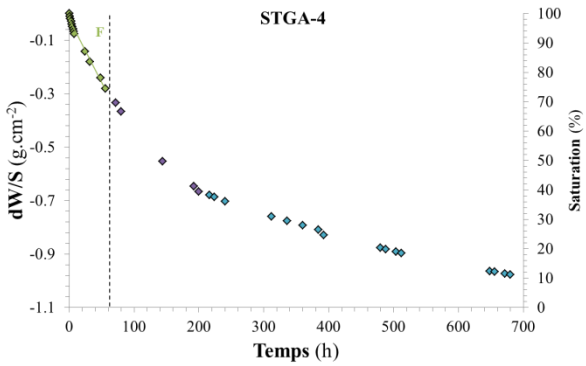

STGA-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

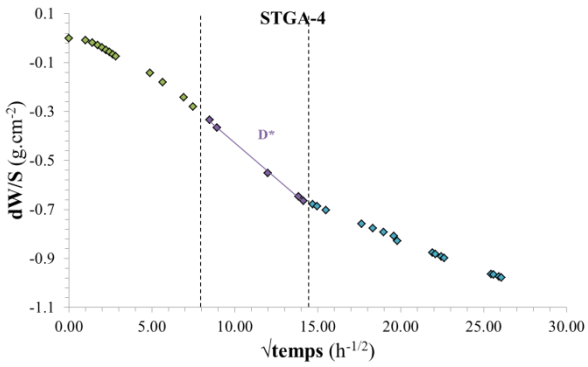

STGA-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

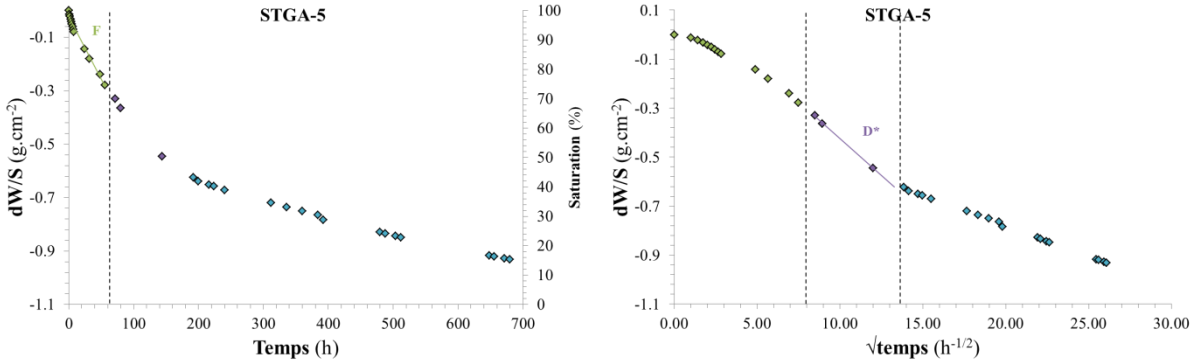

STGA-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


STGA-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

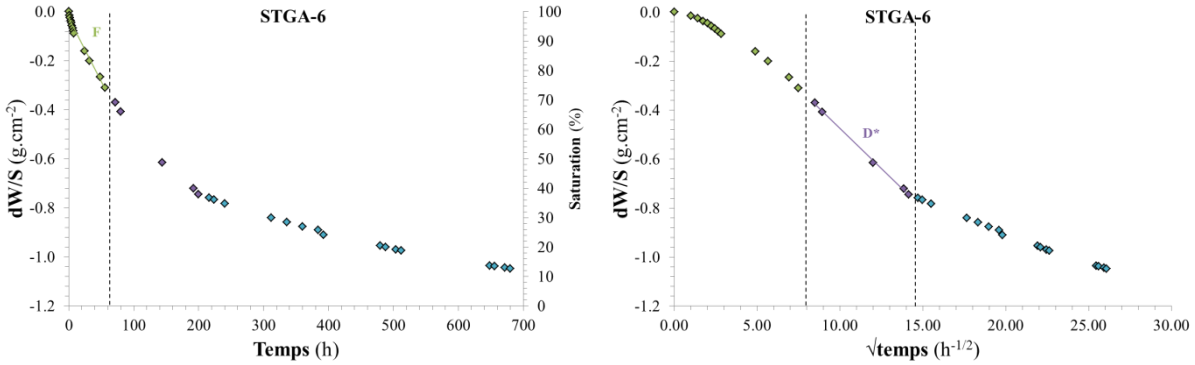

STGA-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


STGA-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

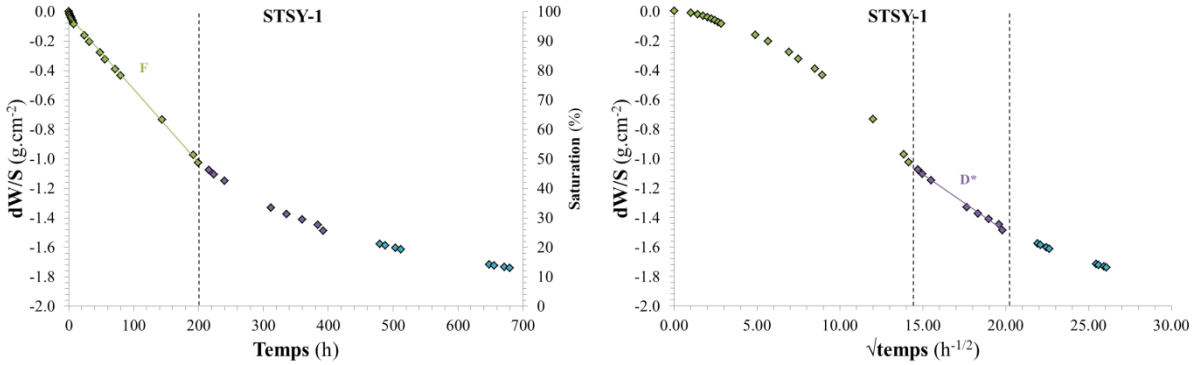

STGA-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


STGA-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

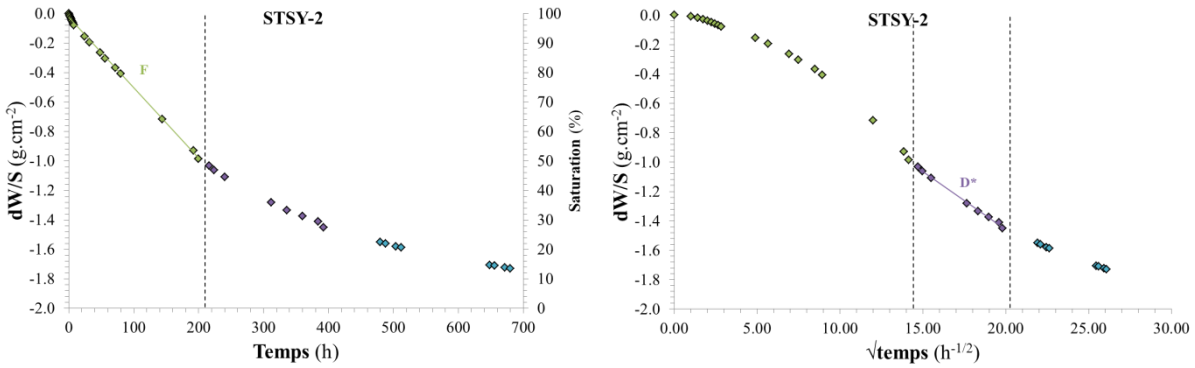
STGA-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


STGA-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

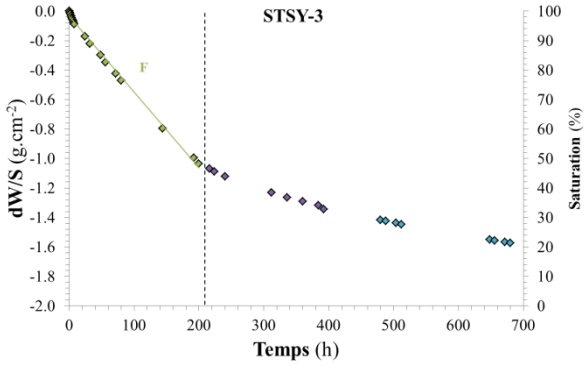
STGA-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

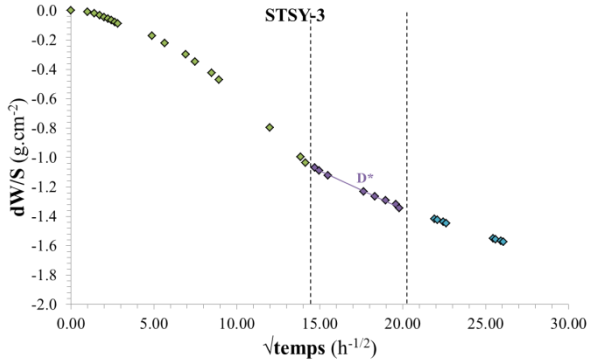

STSY-1
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

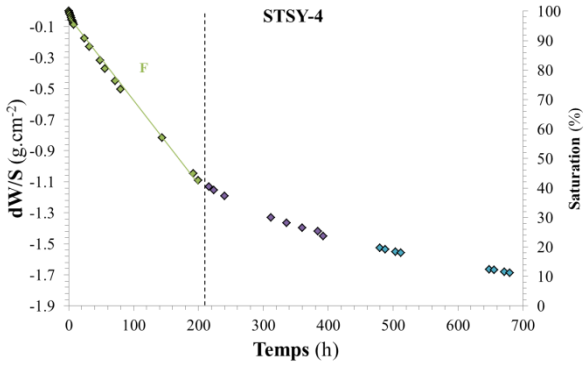
STSY-1
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

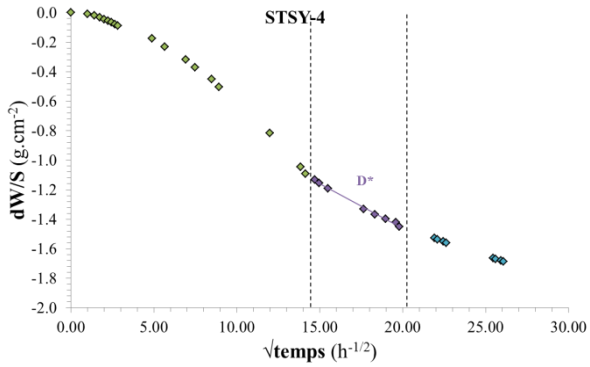

STSY-2
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

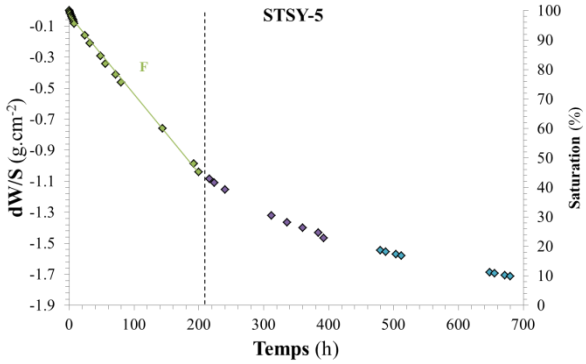
STSY-2
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

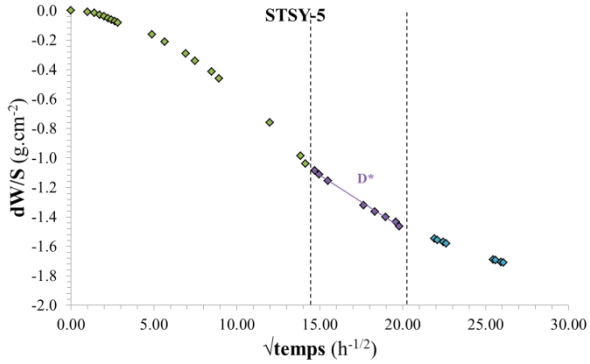

STSY-3
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)

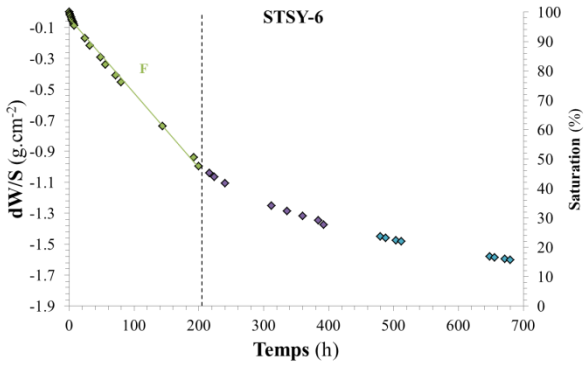

STSY-3
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

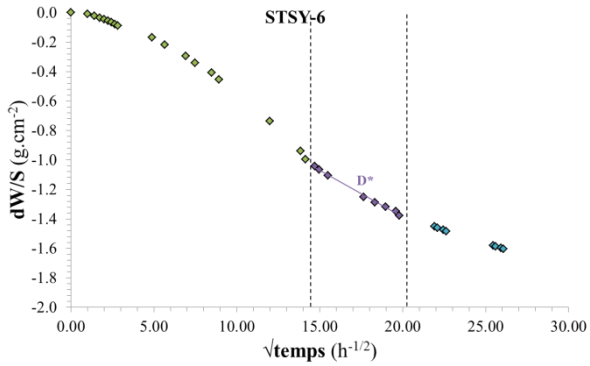

STSY-4
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)


STSY-4
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


STSY-5
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)


STSY-5
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)


STSY-6
F
dW/S (g.cm-2)
Saturation (%)
Temps (h)


STSY-6
D*
dW/S (g.cm-2)
√temps (h-1/2)

RESUME

De par l'étendue de leur répartition géographique et la facilité de leur extraction, les molasses d'âge miocène du bassin rhodanien ont été largement exploitées par l'homme comme pierre de construction depuis le début de l'ère chrétienne. Le patrimoine bâti provençal érigé à l'aide de ce matériau, connu sous le nom de « Pierre du Midi », et exposé aux intempéries depuis plus de cinq cents ans présente cependant un certain nombre de morphologies de dégradations. Parmi ces dégradations, la desquamation en plaques a la particularité de se développer en dehors des zones de remontées capillaires ainsi qu'en l'absence de sels solubles, de sollicitation mécanique, de pollution atmosphérique ou de colonisation biologique. Ce phénomène est donc induit par les propriétés intrinsèques du matériau et son comportement vis-à-vis des conditions environnementales. L'objectif de ce travail de recherche est d'établir le rôle joué par les minéraux argileux dans ce phénomène de dégradation spécifique.

Une étude de terrain a pu mettre en exergue que le degré de desquamation en plaques observable sur des monuments de périodes de construction équivalentes est variable suivant l'origine des assises. A l'issue de cette reconnaissance, neuf échantillons représentatifs de la variabilité du degré de desquamation en plaques ont été prélevés en carrières.

Une étude conventionnelle sur les caractéristiques pétrographiques et la composition minéralogique de ces types de « Pierre du Midi » a tout d'abord été conduite. Par la suite, une définition précise du cortège de minéraux argileux a été menée par le biais d'une approche méthodologique originale. Cette dernière combine la caractérisation cristallochimique au MET-EDS à la simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Cette méthode a permis de déterminer les quantités de chacune des phases de phyllosilicate composant les différents cortèges. Le lien entre la quantité de feuillets de phyllosilicates expansifs et le degré de desquamation en plaques a pu, de ce fait, être mis en évidence.

Après avoir déterminé les propriétés de stockage et de transfert des fluides des différents types de pierre, leur comportement hydromécanique a été évalué. L'ensemble de ces propriétés pétrophysiques a permis de mettre en relief la forte hétérogénéité du matériau à l'étude. Les indices de durabilité calculés à partir de ces résultats manquent cependant de pertinence quant à la prédiction du phénomène de desquamation en plaques.

Après une analyse statistique (ACP) des données expérimentales, la meilleure interprétation suggère que ce phénomène soit déclenché par l'interaction entre les feuillets de phyllosilicates expansifs et les molécules d'eau. Cette interaction se manifeste par le comportement hydromécanique des pierres qui entraîne leur dégradation. Ce dernier est largement contrôlé par les propriétés physiques de stockage et de transfert des fluides qui conditionnent l'accommodation des déformations au niveau macroscopique.

ABSTRACT

Most of the Provence built heritage was erected using a material commonly named « Pierre du Midi ». The natural weathering of these limestones leads to specific deterioration patterns. Among these, spalling tends to develop in areas apart from capillary rise as well as free from soluble salts, air pollution or biological colonization. The origin of this phenomenon remains uncertain. However, it seems induced by the intrinsic properties of the material and its behavior with respect to water content variations. The present study aims to understand the mechanisms at play and specifically to establish the role of the clay minerals.

From the informations collected in the field, a wide variability of spalling degree has been highlighted on historical buildings of equivalent construction periods. This variability is to be linked with the type of "Pierre du Midi" considered. A representative sampling of the different limestones types has thus been realized in the respective quarries.

A conventional study on the petrographic characteristics and the mineralogical composition has first been conducted. Then, the clay minerals assemblage of each sample has been defined thanks to an adapted methodological approach combining TEM-EDX characterization to XRD profile modeling. This method allowed determining both the nature and the quantity of each clay mineral phase. Beneficiating from the results, the link between the expansive layers quantity and the spalling degree has been evidenced.

The storage and transport properties of the different types of limestones were also defined. Moreover, the macroscopic behavior upon water content variation was assessed through dilation and compressive strength experiences. All of these properties highlight the heterogeneity of the studied material. The durability index calculated from these results fail however to predict the spalling degree.

A statistical analysis of the experimental data was thus necessary to understand the relative influence of each parameter. The results suggest that the mechanism leading to spalling decay is triggered by the interaction between the expansive clay mineral layers and the water molecules. The hydromechanic behavior of the stone constitutes the macroscopic symptom of this interaction. This behavior is highly controlled by the fluid storage and transport properties that condition the macroscopic transmission of the deformation created by the swelling occurring at the nanoscopic scale.