Propriétés hydriques et vieillissement par cyclage imbibition-séchage de deux pierres calcaires à forte porosité

Kévin Beck

CNRS-CRMD, Université d'Orléans
1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

RESUME. Cette communication présente les résultats d'une caractérisation des propriétés hydriques et d'un essai de vieillissement basé sur des cycles d'imbibition-séchage sur deux pierres calcaires possédant une porosité totale similaire. Sur une durée de trois ans, une cinquantaine de cycles ont été appliqués sur une même face d'un échantillon. A la fin de l'essai, une caractérisation morphologique a été effectué. Dans le cas d'une pierre, les mouvements d'eau semblent induire des modifications texturale et minéralogique dues aux phénomènes de dissolution des minéraux, de transport des sels et de recristallisation. Ceci provoque le ralentissement de l'imbibition et témoigne de l'altération de l'échantillon de la pierre testée. Le test d'imbibition permet de montrer la présence d'une zone altéré avec la formation d'une patine sur la face cyclée, zone moins poreuse que dans le reste de l'échantillon. Dans le cas de l'autre pierre, aucune altération n'a été observé dans le temps de l'essai réalisé.

MOTS-CLÉS : pierre de construction, rétention d'eau, compatibilité.

ABSTRACT. This communication presents the results of a characterization of water properties of two stones with a similar total porosity and the results of a weathering test based on cycles of wetting-drying. During three years, about fifty cycles carried out were applied to a side of a sample. At the end of aging test, morphologic characterization was carried out. In a stone, the movements of water seem to induce pore and mineralogical modifications due to the phenomena of dissolution of minerals, transport of salts and of recristallization. This caused the decrease of the imbibition kinetics and showed the deterioration of the tested stone sample. The imbibition test allows to show the presence of a deterioration zone with the creation of a patina on the side less porous than the rest of the sample. In the other stone, no deterioration was observed with the elapsed time of this aging test.

KEYWORDS : building stone, water retention, compatibility.

1. INTRODUCTION

L'objectif principal de ce travail concerne l'étude du comportement des pierres des monuments par une approche multi-échelles, s'inscrivant dans une thématique de recherche s'intéressant à l'étude des mécanismes d'altérations des pierres mises en œuvre. L'altération des pierres est un phénomène naturel et inéluctable. Néanmoins, il est possible de limiter la dégradation des bâtiments en pierre simplement par des moyens préventifs à défaut d'être curatifs. La restauration des monuments anciens se fait généralement par un remplacement des pierres les plus abîmées. Dans la mesure du possible, les pierres utilisées en restauration et les pierres du site doivent présenter une teinte et certaines propriétés physiques semblables. L'idéal serait d'utiliser en restauration la même pierre qui a été utilisée lors de la construction. Malheureusement, le nombre de carrières fournissant les chantiers de restauration

devient limité par rapport à la diversité de pierres mises en œuvre originellement. Par ailleurs, la juxtaposition sur un monument de pierres d'aspect similaire mais de nature pétrophysique différente peut accélérer la dégradation de l'une d'elles (Dessandier, 1995 ; Derbez, 1999). Ainsi se pose donc le problème de la compatibilité entre la pierre d'origine et la pierre utilisée en remplacement lors de restaurations. C'est pourquoi, afin d'améliorer la durabilité des restaurations de monuments, il est nécessaire de caractériser de manière précise les pierres de construction tant du point de vue morphologique que du point de vue du comportement hydrique. En effet, l'analyse des différents types d'altérations rencontrées dans les pierres en œuvre montre que le vecteur principal de l'altération est l'eau. Car l'eau peut agir de manière directe (gel, dissolution des minéraux, …) comme de manière indirecte (transport des sels solubles, favorisation de l'activité biologique, …). Parmi tous les agents d'altération, les sels solubles tiennent un rôle majeur dans la dégradation des pierres mises en œuvre. La halite NaCl et surtout le gypse $CaSO_4,2H_2O$ provenant de la dissolution de la calcite et de sa recombinaison avec le soufre dissous, font partie des sels les plus fréquents et les plus destructeurs. Ainsi, de nombreuses études de vieillissement ont été réalisées afin d'observer le comportement des pierres en laboratoire face à différents agents d'altération (Goudie, 1999 ; Benavente *et al.*, 2001).

Les pierres de construction étudiées sont le tuffeau blanc de Touraine (extraite à la carrière Lucet à Saint-Cyr-en-Bourg dans le Maine-et-Loire) et la pierre de Sébastopol (extraite à la carrière Rocamat à Saint-Maximin dans l'Oise). Ces deux pierres calcaires sont caractérisées toutes deux par une forte porosité de l'ordre de 45% pour une résistance à la compression de l'ordre de 10 MPa. La première est largement employée dans les constructions des châteaux du Val de Loire, et la seconde est employée dans l'Oise et la région parisienne. L'objectif de cette étude consiste à déterminer les propriétés hydriques des ces deux pierres de porosité totale similaire, et d'observer leur comportement face à un vieillissement par cyclage. Des échantillons des deux pierres étudiées ont ainsi subi des cycles d'imbibition-séchage avec de l'eau pure sans aucun polluant ajouté tel que NaCL ou SO_2 dissous. A chaque cycle, les propriétés d'imbibition (cinétique de prise de masse d'eau) de la pierre sont mesurées ; et en fin de cyclage, des analyses (composition chimique, porosité, distribution porale, …) sont réalisées afin d'observer les modifications minéralogiques et texturales apparues dans le matériau.

2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE DES MATERIAUX DE L'ETUDE

La caractérisation des deux pierres calcaires a été déterminée grâce à différentes techniques complémentaires afin d'évaluer qualitativement et quantitativement les différents minéraux : diffraction des rayons-X, analyses thermogravimétriques, spectrométries Infra-Rouge, et microscopie optique. La caractérisation de l'espace poral a été faite par porosimétrie au mercure. Les caractéristiques physiques des pierres étudiées sont données dans le tableau 1. Les phases cristallines principales de ces pierres sont la calcite et le quartz. Mais on remarque, dans le tuffeau, d'autres phases importantes comme l'opale Cristobalite-Tridymite, et des minéraux argileux. La taille et la forme des grains constitutifs du tuffeau sont assez variées. On trouve de volumineux grains de quartz, d'argile, de calcite sparitique, de paillettes de micas agencés avec plusieurs types de grains très fins comme la calcite micritique, les sphérules d'opale CT avec leur morphologie particulière (Beck *et al.*, 2003). En comparaison, les grains de la pierre de Sébastopol sont plus gros et de taille plus uniforme (Beck *et al.*, 2005). Le tuffeau a la caractéristique d'être un matériau de construction très léger (Dessandier *et al.*, 1997). En effet, il possède une densité apparente à l'état sec de 1,31 pour une

porosité totale d'environ 48%. L'analyse des résultats de porosimétrie au mercure (Figure 1) montre que le tuffeau est un matériau typiquement multi-échelles car il possède un spectre de porosité très étalé (de 20 µm à 6 nm) avec une importante mésoporosité (de 1 à 10 micromètres représentant plus de 50% de l'espace poral investigué). La pierre de Sébastopol est de type plus unimodal où la majeure partie de l'espace poral se restreint à une gamme de 40 µm à 1 µm.

	Tuffeau blanc	Pierre de Sébastopol
Composition minéralogique	Calcite : ≅ 50% Quartz : ≅ 10% Opale CT : ≅ 30% Argile et Mica : ≅ 10%	Calcite : ≅ 80% Quartz : ≅ 20%
Densité des grains minéraux (g/cm^3)	2,55	2,71
Densité apparente à l'état sec (g/cm^3)	1,31	1,58
Porosité	48 %	42 %
Résistance à la compression (MPa) (état sec de référence)	⊥ au lit : 11,5 // au lit : 9,1	⊥ au lit : 10,1 // au lit : 8,4

Tableau 1 : Principales caractéristiques des pierres calcaires étudiées.

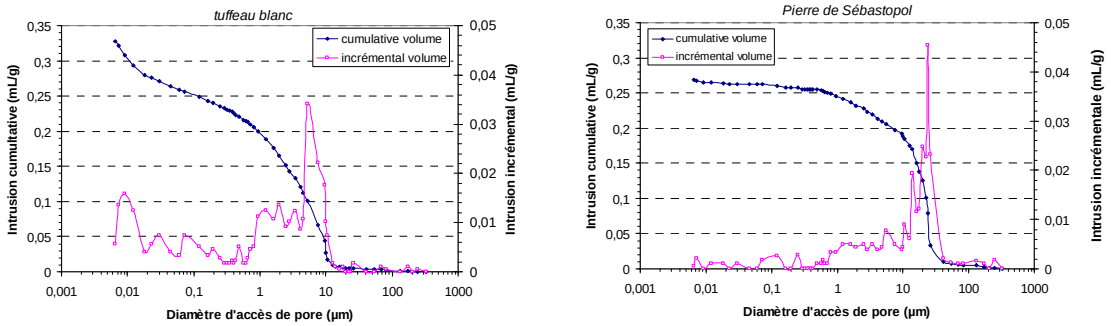


Figure 1 : Courbe de porosimétrie au mercure du tuffeau blanc et de la pierre de Sébastopol.

3. CARACTERISATION HYDRIQUE DES MATERIAUX DE L'ETUDE

3.1. CAPACITE DE RETENTION D'EAU

Les pierres comme tout matériau poreux ont tendance à plus ou moins bien capter l'eau de l'air ambiant. La courbe de rétention d'eau est définie comme la relation entre la teneur en eau contenue dans la pierre et l'humidité relative (ou la succion capillaire correspondante) de l'atmosphère environnant. Les différentes méthodes d'imposition de la succion sont les solution salines saturées, les solutions osmotiques et les plaques tensiométriques (Fredlung, 1993 ; Beck *et al.*, 2003). Les résultats obtenus (Figure 2) montrent clairement que le tuffeau a la particularité de capter très facilement l'humidité de l'air et peut ainsi contenir une grande quantité d'eau. Ce comportement et dû à l'importante microporosité du tuffeau ainsi qu'à la présence de minéraux argileux. En comparaison, la pierre de Sébastopol, essentiellement macroporeuse, adsorbe très peu d'eau, et même dans les atmosphères très humides (HR > 90 %), la pierre reste pratiquement sèche. Il faut donc appliquer des humidités relatives très fortes pour que cette pierre puisse capter l'eau de manière significative.

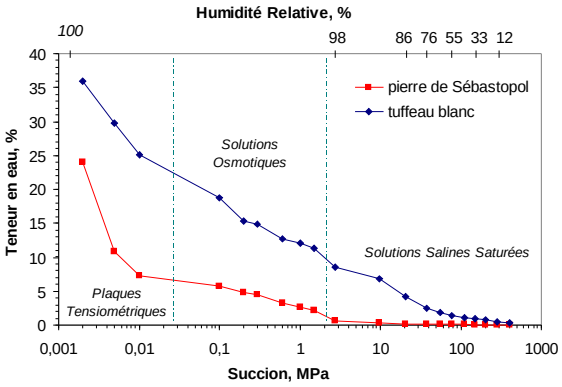


Figure 2 : Courbes de rétention d'eau pour le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol.

3.2. *ABSORPTION D'EAU PAR CAPILLARITE (IMBIBITION)*

Quand un matériau poreux est mis en contact avec un liquide mouillant comme l'eau, celui-ci pénètre dans la pierre sans l'application d'une pression extérieure. Ce phénomène d'imbibition par capillarité est directement liée à la taille et forme des pores, ainsi que la connectivité du milieu poreux de la pierre. Pour chaque type de pierre, des échantillons préalablement séchés sont mis en contact avec de l'eau à 20°C à leur base. La masse des échantillons est mesurées à intervalles de temps croissants. Si le réseau poreux est homogène (Jeannette, 1992), les courbes d'imbibition tracées suivant la racine carrée du temps sont linéaires. On peut ainsi en déduire un coefficient massique A caractéristique de l'imbibition (Norme NF EN1925 B10-613). Le tuffeau et la pierre de Sébastopol possèdent des vitesses d'absorption de l'eau par imbibition capillaire relativement élevées (tableau 2), mais les coefficients d'imbibition de la pierre de Sébastopol sont près de deux fois plus élevés que ceux du tuffeau. L'eau pénètre par capillarité beaucoup plus facilement dans la pierre de Sébastopol mais la teneur en eau en fin d'imbibition y est plus faible que dans le tuffeau. Comparativement, le tuffeau absorbe une plus grande quantité d'eau que la pierre de Sébastopol. Le sens du lit de la pierre peut aussi se déduire de ces mesures car il existe une anisotropie du réseau poreux. L'imbibition étant plus rapide dans le sens parallèle au lit de carrière. L'anisotropie capillaire est de 15 % pour le tuffeau, et de 20 % pour la pierre de Sébastopol. Cet anisotropie est à comparer avec l'anisotropie mécanique qui est de 20 % pour le tuffeau et 17 % pour la pierre de Sébastopol (tableau 1).

	Tuffeau blanc	Pierre de Sébastopol
Coefficient massique d'imbibition	⊥ au lit : 0,36 // au lit : 0,42	⊥ au lit : 0,62 // au lit : 0,77

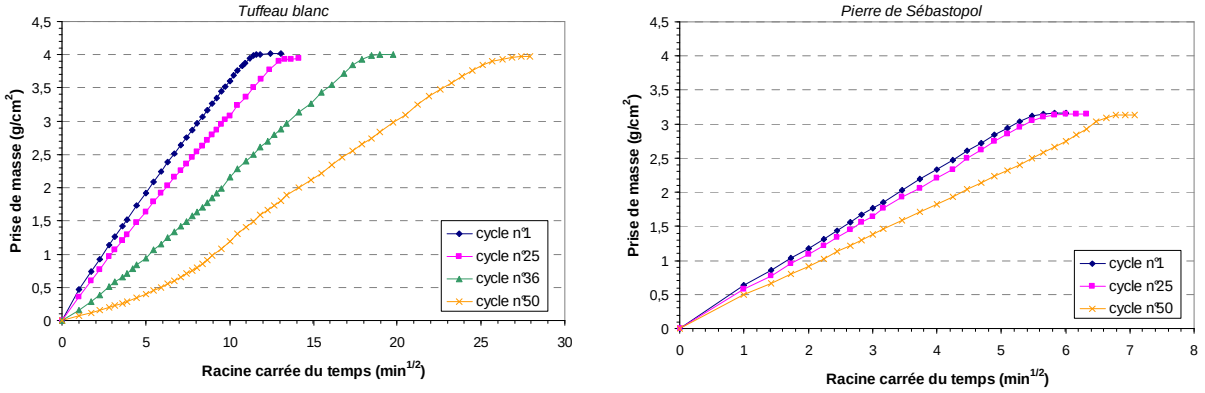
Tableau 2 : Coefficient massique d'imbibition en relation avec le sens du lit de la pierre.

4. ETUDE DU VIEILLISSEMENT PAR CYCLAGE IMBIBITION-SECHAGE

4.1. *CARACTERISATION HYDRIQUE*

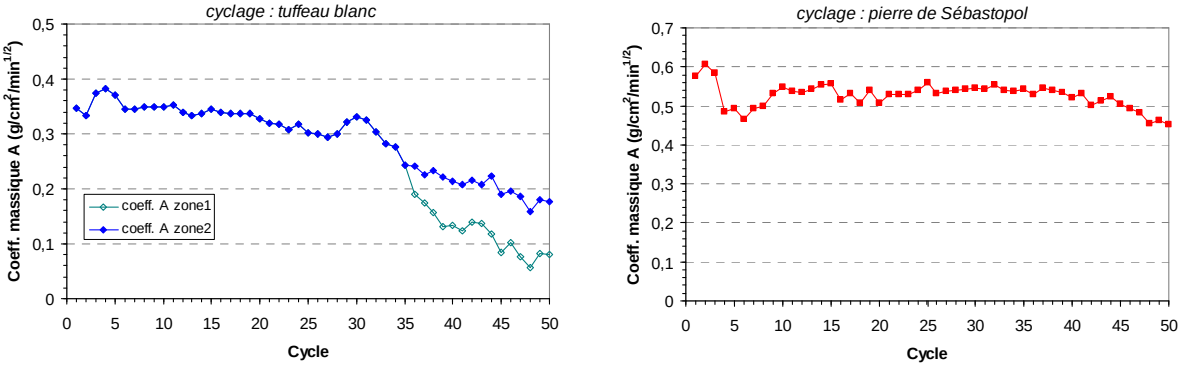
Des échantillons des deux pierres (cylindre diamètre 50 mm – hauteur 100 mm taillé dans le sens perpendiculaire au lit de carrière) ont subi 50 cycles d'imbibition-séchage. L'imbibition est réalisée avec de l'eau distillée jusqu'à saturation complète à pression atmosphérique et le séchage est réalisé dans une étuve à 50°C par la même face servant à l'imbibition, le reste de l'échantillon étant étanchéifié par un manchon hermétique. Le temps de séchage est d'environ 15 jours afin d'arriver à un

état quasi-sec de l'échantillon. Afin de pouvoir réaliser une cinquantaine de cycles d'imbibition-séchage, la durée de l'expérience a été d'environ trois ans. Ce type de cyclage a pour but de simuler expérimentalement le vieillissement de la pierre par les simples conditions naturelles (action de la pluie, du vent, du soleil, …) sans source de pollution extérieure. Le suivi de la cinétique d'imbibition se fait à chaque cycle. Au cycle final, l'échantillon peut être ensuite découpé afin d'analyser les modifications minéralogiques (DRX, ATG, ICP, MEB) et les modifications texturales (porosimétrie au mercure, images MEB sur coupe polies) apparues. Les figures 3a et 3b montrent l'allure des courbes d'imbibition pour quelques cycles. De ces courbes sont déduits le coefficient d'imbibition noté A, dont l'évolution suivant le nombre de cycles effectué est représenté sur la figures 4a dans le cas du tuffeau et sur la figure 4b pour la pierre de Sébastopol.



(a) *(b)*

Figure 3 :Suivi de la prise de masse par imbibition : (a) tuffeau blanc, (b) pierre de Sébastopol.



(a) *(b)*

Figure 4 : Evolution du coefficient massique d'imbibition suivant le cyclage : (a) tuffeau blanc, (b) pierre de Sébastopol.

Le cycle n°1 donne les coefficients d'imbibition de référence pour les échantillons de pierre. L'essai de vieillissement est pratiqué sur un matériau sain, tiré de carrière. Les courbes d'imbibition sont des droites bien régulières, ce qui témoigne de l'homogénéité du matériau. Les coefficients d'imbibition de ces pierres très poreuses sont assez élevés (A_{tuf} = 0,35 g/cm^2/min$^{1/2}$ pour le tuffeau et $A_{séb}$ = 0,58 g/cm^2/min$^{1/2}$ pour la pierre de Sébastopol). Au cycle n°25, les coefficients d'imbibition sont un peu plus faibles, mais les courbes toujours linéaires. Dans le cas du tuffeau, une modification de l'allure des courbes d'imbibition commence à s'observer à partir du 36ème cycle. En effet, à partir du cycle

n°36, la courbe d'imbibition commence à se décomposer en deux parties distinctes car la cinétique est grandement ralentie sur une distance d'environ 2 cm à partir de la face cyclée (zone 1). Il en résulte une segmentation des courbes d'imbibition qui se compose alors de deux parties, et on peut donc évaluer deux coefficients d'imbibition pour ces deux zones. Dans la partie supérieure à 2 cm (zone 2), les coefficients d'imbibition continuent à diminuer de façon régulière comme depuis le 20ème cycle. Alors que dans la zone 1, proche de la face cyclée, les coefficients d'imbibition ont chuté brutalement. L'échantillon n'est donc plus homogène. Et ce phénomène s'est amplifié jusqu'à la fin de l'essai. En effet, les courbes d'imbibition du cycle n°50 montrent clairement la rupture de pente qui s'observe vers les 2 cm de profondeur à partir de la face cyclée. Ceci signifie que l'eau pénètre plus lentement dans la pierre par la face exposée aux cyclages et que cet effet se fait essentiellement ressentir sur une zone d'à peu près 2 cm d'épaisseur. En effet, le temps de mesure pour le test d'imbibition du tuffeau est passé de 2 heures (cycle 1) à un peu plus de 10 heures (cycle 50). Dans le cas de la pierre de Sébastopol, aucune modification de l'allure des courbes d'imbibition n'a été observée sur les 50 cycles effectués et le coefficient d'imbibition paraît globalement stable et le temps de mesure reste constant.

4.2. CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE

On pourrait expliquer ce ralentissement du transfert capillaire par l'encombrement de l'espace poral du à la dissolution et la re-cristallisation des sels contenus dans la pierre comme la calcite $CaCO_3$ par exemple, et à leurs mouvements dans tout le réseau poreux. D'après la figure 3, la masse d'eau et par conséquent le volume d'eau capté en fin d'imbibition est globalement le même pendant tout le cyclage. La porosité totale moyenne sur tout l'échantillon n'a donc pas évolué, mais au regard des courbes d'imbibition, l'altération a lieu au niveau de la distribution porale. Une réduction de cinétique d'ascension capillaire peut s'expliquer par une diminution du rayon de pore moyen dans cette zone 1 consécutif à un transport de matière dans l'échantillon de tuffeau. L'eau agirait de manière chimique, en dissolvant le carbonate de calcium du cœur de la pierre qui viendrait se re-cristalliser sur la surface évaporante, et de manière mécanique du aux mouvements d'eau (érosion et transport de minéraux). L'observation par microscopie confirme la modification morphologique de la face cyclée. La figure 5 montre la surface cyclée de l'échantillon de tuffeau au bout des 50 cycles d'imbibition-séchage en la comparant à une zone de cœur inaltérée. On peut observer un léger changement de couleur, la surface étant devenue légèrement plus brunâtre. On observe aussi que certaines zones de la face cyclée ont un aspect vernissé et paraissent un peu plus compactes (la rugosité de surface y parait plus faible) que d'autres zones. D'après l'observation au Microscope Electronique à Balayage sur une section polie (figure 6), l'épaisseur de cette zone compacte et indurée pour laquelle on constate la disparition quasi-totale des macropores, est de l'ordre d'un millimètre. Cette épaisseur où la porosité a été fortement réduite est donc suffisante pour perturber la cinétique d'imbibition sur près de 2 cm (zone 1). A cause des cycles d'imbibition-séchage, la pierre semble ainsi générer une patine sur la face cyclée. La patine est en quelque sorte une sorte d'épiderme induré qui se formerait à la surface exposée au milieu extérieur, et qui protégerait la pierre en limitant la pénétration de l'eau dans la pierre (Brunet-Imbault, 1999). Mais la création de cette patine provoque une inhomogénéité morphologique dans la pierre, ce qui en fait une initiation des futures altérations (Rautureau, 2001).

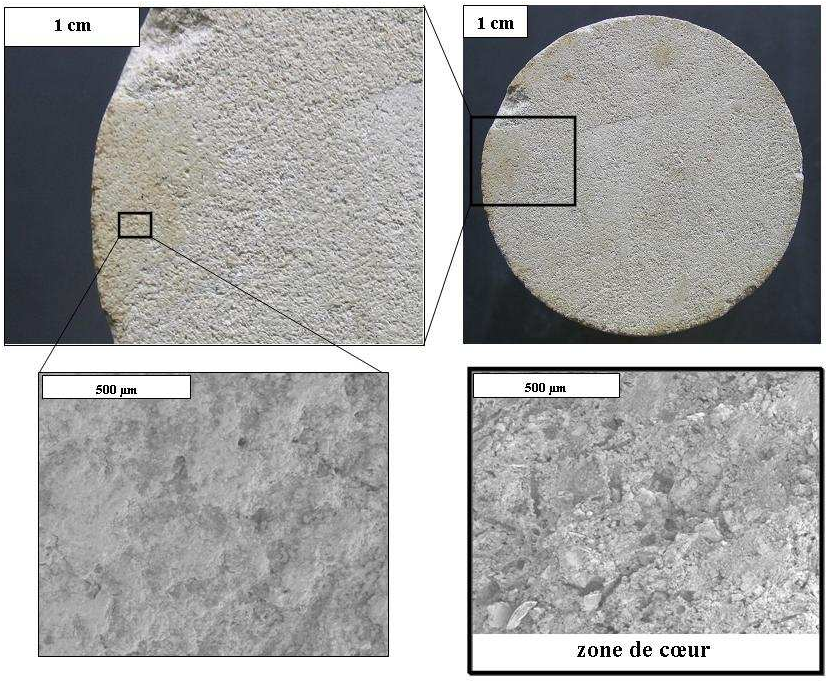


Figure 5 : observation par microscopie de la face cyclée dans le cas du tuffeau.

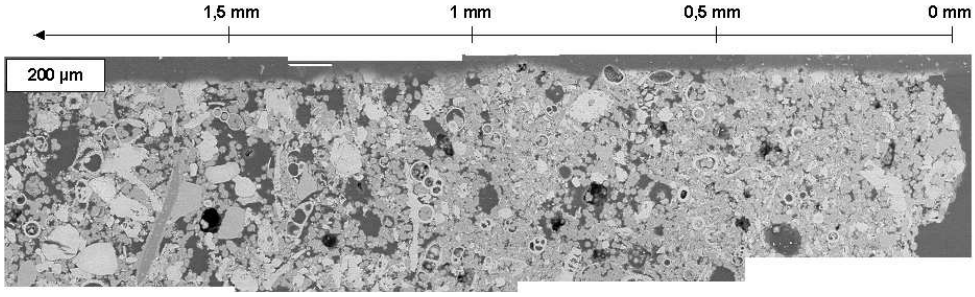


Figure 6 : image acquise par MEB d'une section polie du tuffeau cyclé (*électrons rétrodiffusés* ×200).

5. CONCLUSION

Dans le domaine de la restauration, le choix du meilleur matériau de remplacement est fondamental pour l'esthétique de l'opération, mais aussi pour sa pérennité. La compatibilité entre le matériau original et celui de substitution est alors essentielle, et sa définition précise doit faire l'objet d'une étude approfondie. Dans cette étude, deux pierres calcaires dont les caractéristiques principales classiques (porosité totale, résistance mécanique) sont très proches ont été choisies comme exemple pour montrer la nécessité d'une étude approfondie visant à bien les distinguer.

Le comportement vis à vis de l'altération subie par les pierres est lié aux phénomènes de transfert hydrique et aux changements de la quantité d'eau contenue dans ces matériaux. C'est pourquoi l'étude des propriétés hydriques (vitesses d'absorption de l'eau et de séchage, capacité de rétention de l'eau) des pierres est capitale pour le choix des pierres remplacement sur les monuments. Au regard de leur caractérisation morphologique et surtout de leurs propriétés hydriques, le tuffeau blanc et la pierre de Sébastopol sont clairement incompatibles. L'essai de vieillissement par des cycles d'imbibition-séchage sur une même face n'a pas le même effet sur ces deux pierres. Dans la pierre de Sébastopol, essentiellement macroporeuse, l'absorption d'eau par voie liquide y est très forte, mais le drainage est

lui aussi important et la rétention d'eau très faible. Cette pierre ne présente aucune altération au bout de 50 cycles. Pour le tuffeau blanc, possédant une grande variété minéralogique et porale ainsi qu'une vitesse d'absorption d'eau par imbibition et une capacité de rétention très élevées, les cycles imposés dans l'essai de vieillissement ont induit rapidement dans le tuffeau le début du développement d'une patine sur la face cyclée au bout seulement d'une quarantaine de cycles. Au fur et à mesure que la patine se forme, le temps nécessaire à l'imbibition se ralentit fortement. On pourrait considérer cet "épiderme" comme une protection naturelle de la pierre dans la mesure où il limite l'accessibilité de la structure interne de la pierre aux agents d'altérations. Mais cette patine, provoquant un début d'inhomogénéisation de la pierre, correspond en fait à un premier stade d'altération. En outre, les résultats de cette étude montrent clairement que des mouvements d'eau distillée (sans polluants ajoutés) peuvent provoquer une altération dans une pierre comme le tuffeau. Et par ailleurs, le test d'imbibition qui est un test très simple tant au niveau de la réalisation que du dépouillement pourrait être considéré comme un test témoignant de l'état d'altération dans la pierre.

6. BIBLIOGRAPHIE

Beck K., Al-Mukhtar M., Rozenbaum O., Rautureau M. (2003) « Characterization, water transfer properties and deterioration in tuffeau: building material in the Loire Valley-France » *Building and Environment*, vol. 38, p.1151-1162.

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

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

Brunet-Imbault B. (1999) « Etude des patines de pierres calcaires mises en oeuvre en région Centre », Thèse de doctorat, Université d'Orléans.

Derbez M. (1999) « Rôle des apports atmosphériques dans l'altération de calcaires tendres en environnement urbain : la cathédrale de Tour ». Thèse de doctorat, Université Paris XII, 241 p.

Dessandier D. (1995) « Etude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de Touraine. Application à la durabilité des pierres en œuvre ». Thèse de doctorat, Université de Tours, 210 p.

Dessandier D., Antonelli F., Rasplus L. (1997) « Relationships between mineralogy and porous medium of the crai tuffeau » *Bulletin de la Soc. Géologique de France*, vol. 186, n°6, p.741-749.

Fredlund, D.G & Rahardjo, H. (1993) « *Soil mechanics for unsaturated soils* ». John Wiley, New York, 517p.

Goudie A.S. (1999) « Experimental salt weathering of limestones in relation to rock properties » *Earth Surface Processes and Landforms*, vol. 24, p. 715-724.

Jeannette D. (1992) « *Transferts capillaires dans les roches* » Cours doctoral européen – Sciences et matériaux du patrimoine culturel, Ravello-Florence.

Norme AFNOR (1999) « *Méthodes d'essai pour pierres naturelles – Détermination du coefficient d'absorption d'eau par capillarité* », B10-613.

Rautureau M. (2001) « *Tendre comme la pierre* », ouvrage collectif sous la direction de Michel Rautureau. Edition du Conseil régional Centre & Université d'Orléans, 116 p.