

Pierres des Monuments Historiques : Caractérisations et mécanismes d'altération du Tuffeau.

Kévin Beck, Muzahim Al-Mukhtar, Olivier Rozenbaum

▶ **To cite this version:**

Kévin Beck, Muzahim Al-Mukhtar, Olivier Rozenbaum. Pierres des Monuments Historiques : Caractérisations et mécanismes d'altération du Tuffeau.. 2003, pp.1-16. hal-00093606

HAL Id: hal-00093606
https://insu.hal.science/hal-00093606

Submitted on 13 Sep 2006

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.

PIERRES DES MONUMENTS HISTORIQUES : CARACTERISATIONS ET MECANISMES D'ALTERATION DU TUFFEAU

Kévin Beck [1], Muzahim Al-Mukhtar [1], Olivier Rozenbaum [2]

[1]Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Université d'Orléans, CNRS-CRMD
[2]Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Université d'Orléans, CNRS-ISTO

Les matériaux poreux de construction tels que les pierres en œuvre captent l'humidité suivant les conditions environnementales (température, humidité relative de l'air, eau de pluie, remontées capillaires provenant du sol). Ainsi, les flux d'eau à travers la pierre affectent de manière importante son comportement et sont principalement responsables des altérations rencontrées.

Le tuffeau est une roche calcaire sédimentaire blanchâtre, tendre et poreuse, abondante dans le val de Loire. Le nom "tuffeau" vient du latin *tofus* signifiant *pierre spongieuse*. L'étymologie indique clairement la caractéristique principale de ce matériau : sa forte perméabilité liée à sa forte porosité. Cette pierre, qui se travaille facilement, est la pierre principale de construction des châteaux de la Loire, ainsi que de la plupart des anciennes maisons de cette région. De nos jours, le tuffeau est principalement utilisé pour la restauration des monuments anciens.

1. LE TUFFEAU : LA PIERRE EN OEUVRE

Le tuffeau est un calcaire siliceux, blanchâtre et détritique, c'est à dire formée à partir d'éléments provenant de l'érosion de roches antérieures par sédimentation marine il y a 90 millions d'années.

Les régions d'extraction de cette roche sont essentiellement la Touraine et le Saumurois.
Par ailleurs, il est nécessaire de remarquer la forte variabilité des proportions des différents minéraux (par exemple, la teneur en calcite $CaCO_3$ peut varier de 40% à 70%) et des propriétés physiques (la porosité peut varier de 35% à 50%), témoignant de la grande diversité de la famille des tuffeaux (Dessandier [1]).

Cette roche tendre de Touraine, de par sa légéreté et de sa facilité de mise en œuvre, a été largement utilisée pour la construction de nombreux monuments de la vallée de la Loire : les châteaux de Chambord, Saumur, Chenonceau, Blois, … et les cathédrales de Tours, Angers, Nantes, …

1.1. Constat des altérations

Lorsque la roche est extraite pour devenir pierre, le matériau subit un bouleversement important : l'état métastable (variation lente des conditions environnementales) dans lequel il se trouvait est rompu. La pierre est ainsi soumise à un milieu en perpétuel changement dont l'amplitude de ses variations peuvent le rendre très agressif. On distingue différentes morphologies d'altérations liées à différents types de conditions environnementales (Jeannette [2]).

1.1.1. Altérations rencontrées sur les zones lessivées

• Les patines

La formation d'une patine est la réaction première de la roche quand elle est mise en œuvre. Elle forme ainsi un épiderme superficiel plus ou moins induré. La création de cet épiderme induit un changement de couleur et de texture dans la zone superficielle. Dans un premier temps, les patines sont protectrices dans la mesure où elles limitent l'accessibilité de la structure interne de la pierre aux agents d'altération, mais cette modification superficielle de composition et de structure modifie les circulations des fluides, et devient en fait un premier stade d'altération. Même après la formation de cet épiderme, la pierre évolue, et cette évolution se fait toujours dans le sens de sa destruction.

• Les plaques (Fig. 1)

L'altération la plus caractéristique des tuffeaux est le débit d'une plaque parallèle à la surface externe de la pierre. Cette plaque qui se détache indépendamment du litage stratigraphique a, suivant la nature des tuffeaux, des épaisseurs de quelques millimètres à 2 ou 3 centimètres.
Les altérations en plaques apparaissent dans les zones très mouillées soumises à une imbibition directe connaissant des évaporations intenses comme les pierres d'angle ou les pierres de zones bien ventilées.
La plaque est formée d'une tranche de roche relativement cohérente dont la surface peut être dure et homogène, en particulier si elle est recouverte d'une patine d'oxyde. S'en suit une partie granuleuse presque pulvérulente, là où a eu lieu le décollement de la plaque, avec une forte concentration en sels. Une fois la plaque partie, la pierre peut se désagréger très rapidement.

• Les dissolutions

Les tuffeaux, comme la plupart des roches carbonatées, sont particulièrement affectés par les dissolutions qu'entraînent les lessivages. Cette usure de la pierre, d'autant plus forte que les pluies sont acides, ronge les sculptures et les formes en relief des murs, ou entraîne de vrais ravinnements sur les zones de ruissellement.

• Les désagrégations sableuses (Fig. 2)

Les désagrégations sableuses résultent du dessertissage des grains de la roche provoqué par la dissolution du ciment de calcite. On observe une accumulation poudreuse de sable et de mica à la base des murs en tuffeau. Sur les roches hétérogènes, le dessertissage se fait préférentiellement sur les zones les plus fragiles, on constate alors un creusement irrégulier donnant naissance à une altération alvéolaire.
Ce type d'altération se rencontre sur des zones humides mais à l'abri des changements rapides de conditions environnementales.



Figure 1 : Altération en plaques (château de Blois) (Rautureau [3])



Figure 2 : Désagrégation sableuse (abbaye de Fontevraud) (Rautureau [3])

1.1.2. Altérations rencontrées sur les zones abritées et humides

Les encroûtement gypseux représentent une altération commune et répandue sur les bâtiments : en effet, liés aux particules atmosphériques, on observe des encroûtements noirs, souvent épais qui adhèrent plus ou moins bien à la pierre. Ces encroûtements ne se développent que sur les parties humides mais abritées des lessivages, et incorporent des microparticules noires (poussières atmosphériques, suies) cimentées par des sels provenant de la pierre, principalement du gypse.

1.1.3. Les agents extérieurs

Lors de la construction ou lors de la restauration, des agents extérieurs peuvent contribuer aux processus d'altération :

- La compatibilité entre pierres

En restauration, deux pierres d'apect similaire, mais ayant des propriétés pétrographiques différentes, peuvent être incompatibles. Une pierre laissant faiblement circuler les fluides, juxtaposée à une pierre favorisant leur passage, va empêcher la circulation homogène des fluides. Cette dernière sera beucoup moins drainée que sa voisine et accumulera les sels dissous favorisant sa dégradation.

- Les nature des joints entre pierres

Les murs de tuffeaux assemblés avec des mortiers de chaux perméables présentent peu de désordre au niveau des joints. Au contraire, les mortiers à base de ciment silicatés agressent chimiquement la pierre. Les sels dissous diminuent la cohésion de la pierre, et les joints étant moins perméables, de fortes discontinuités d'imbibition apparaissent et favorisant ainsi l'accumulation d'eau dans les pierres et l'accumulation de sels sur les joints.

1.1.4. Les agents biologiques

Hormis leur caractère inesthétique, le développement des mousses et des lichens peut être destructeur car il fragilise localement la structure poreuse de façon mécanique et chimique (la pierre sert de nutriment et est attaquée par les rejets de leurs métabolismes). De plus, les mousses entretiennent l'humidité sur les murs et bloquent l'écoulement des eaux. Néanmoins, les dégradations provoquées sont beaucoup plus modestes.

1.2. Interprétations de l'altération

1.2.1. Les altérations physiques

Elles provoquent la dissociation partielle des pierres sous forme de grains ou d'éclats, mais sans en modifier la composition minéralogique. Ce sont principalement les ravinements sur les éléments exposés aux ruissellement ainsi que les fissures et éclatements de la roche dues aux contraintes des dilatations thermiques et hydriques. Le gel peut aussi provoquer des éclatements spectaculaires. Les pierres à forte macroporosité résistent mieux au gel ; mais le tuffeau, qui possède également une porosité fine, y est quand même sensible.

1.2.2. Les altérations chimiques

Le décollement par plaques est l'altération caractéristique du tuffeau. Les mouvements d'eau entraînent de grandes modifications structurales et minéralogiques, principalement dans les premiers centimètres de la surface. Cette altération ne peut avoir lieu que sur des pierres bien ventilées, soumises à des pluies fouettantes et à de fortes remontées capillaires, générant ainsi des cycles répétés d'imbibition-séchage.

Lors de l'imbibition, il y a circulation des solutions contenant des sels dissous dans le milieu poreux de la roche. Quand le séchage est suffisamment lent, les sels dissous peuvent arriver en surface et forment ainsi des efflorescences. Mais lorsque l'alimentation capillaire ne compense plus le flux d'évaporation, la zone de discontinuité hydraulique se situe sous la surface, et les sels précipitent alors à l'intérieur de la roche, développant d'importantes pressions de cristallisation, à la profondeur d'équilibre hydrique pour laquelle les flux d'évaporation et d'imbibition s'annulent, profondeur qui correspond à l'épaisseur de la plaque.

Les transferts hydriques amènent une dissolution de la calcite $CaCO_3$ suivie d'une recristallisation superficielle de sels, principalement du gypse $CaSO_4,2H_2O$ qui colmate le réseau poreux. Les transferts d'eau vers la surface deviennent limités à cause de cette patine. Et la direction des mouvements d'eau change, et devient parallèle à la surface. La pierre mise en œuvre se compose alors de trois zones (Brunet-Imbault [4]) :

- le cœur, inaltéré.
- la zone intermédiaire, sous-jacente à la patine, de quelques centimètres d'épaisseur, ayant subi une décohésion partielle expliquant la fragilisation de la pierre.
- la zone superficielle indurée (la patine) épaisse de quelques millimètres, enrichie en gypse.

Finalement, des fissures apparaissent dans la zone fragilisée, et conduisent au décollement d'une plaque.

2. CARACTERISATION DU MATERIAU

Cette étude a été faite sur le matériau sain issu d'une carrière souterraine (Saint-Cyr-en-Bourg, près de Saumur dans le Maine-et-Loire) prélevé à plus de 5 mètres de profondeur. Le tuffeau, extrait de son milieu géologique, possédait une teneur en eau naturelle de 21,4 % (massique) et cette roche verdâtre une fois extraite devient blanchâtre une fois sèche. On constate visuellement quelques inhomogénéités locales, comme des grains de pyrite, des gros grains de quartz ou de calcite, ou bien des fossiles marins (restes coquillaires) dont la taille peut aller de 0,1 millimètres à quelques centimètres ; mais l'ensemble est bien homogène, ce qui est la qualité première de ce gisement.

2.1. Une vue microscopique : minéralogie et espace poral

La pierre est un matériau naturel et complexe, caractérisé par sa constitution sédimentaire liée à son aspect polyphasique et sa texture porale.

2.1.1. Les minéraux constitutifs

La composition minéralogique qualitative de la pierre a été déterminée par l'utilisation de la diffraction des rayons X sur poudres. Les minéraux majeurs sont la calcite $CaCO_3$ et la silice SiO_2, présente sous deux formes cristallines (le quartz et l'opale Cristobalite-Tridymite), et des minéraux minoritaires comme des argiles et des micas.
La proportion de calcite est quantifiée par analyse thermogravimétrique. Dans cet essai, la perte de masse d'un échantillon est mesurée suivant sa montée en température. La perte de masse autour des 700°C résulte de la décomposition de la calcite $CaCO_3$ en chaux CaO. Ce qui permet de déterminer la teneur massique du tuffeau en calcite qui est de 49,6% ± 1,8%.

2.1.2. Géométrie de l'espace poral

L'agencement plus ou moins compact de ces minéraux laisse des vides plus ou moins marqués. Cette porosité est générée par des pores de différentes fomes et de différentes tailles. Plusieurs méthodes complémentaires ont été utilisés pour l'investigation de l'espace poral.

♦ La porosité :

L'essai de la pesée hydrostatique (Norme AFNOR NF EN 1936) permet d'accéder à la densité apparente de la pierre ρ_a et à la densité du squelette solide ρ_s. La porosité totale N peut ainsi être calculée à partir de ces densités :

$$N = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \qquad (1)$$

La porosité totale est d'environ 48%, ce qui indique que le tuffeau est un matériau de construction particulièrement léger (tableau 1).
Ces valeurs sont corroborées par des mesures géométriques préçises du volume (ρ_a = 1.31 g/cm^3) et par pycnométrie Hélium (ρ_s = 2.53 g/cm^3).

	Pesée hydrostatique	Mesure géométrique et pycnometrie	Porosimetrie au mercure
Densité apparente sèche ρ_b	1.307 ± 0.005	1.31 ± 0.01	1.308 ± 0.011
Densité du squelette ρ_s	2.545 ± 0.005	2.53 ± 0.01	1.933 ± 0.088
Porosité N = 100. (1- ρ_a / ρ_s).	48.6 % ± 0.2	48.2 % ± 0.6	32.12 % ± 1.73

Tableau 1 : Densités et porosité d'après différentes méthodes

♦ La distribution porale :

La porosimétrie au mercure permet de déterminer la porosité et la distribution en taille des pores des matériaux poreux tels que les roches.
Le principe est d'injecter sous pression (jusqu'à 210 MPa) du mercure (fluide non mouillant) dans un matériau poreux dégazé. Le volume de mercure injecté correspond au volume cumulé des

pores accessibles au mercure à une pression donnée et ainsi, de la pression appliquée P, on peut obtenir les rayons d'accès aux pores r_c grâce à la loi de Laplace :

$$P = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_C} \qquad (2)$$

où σ est la tension superficielle du fluide (σ = 485.10^{-3} N/m) et θ l'angle de contact capillaire solide-fluide (θ = 130°).
Théoriquement, les pores avec un diamètre entre 350 μm et 4 nm peuvent être mis en évidence avec l'appareillage utilisé : un Porosizer 9320 de Micrometics. La méthode BET, basée sur les mécanismes d'adsorption-désorption physique et de condensation capillaire de l'azote (Brunauer [5]), permet de déterminer la surface spécifique du milieu poreux, ainsi que la distribution de l'infraporosité (diamètre de pore entre 1 nm et 100 nm grâce à la méthode Horvath-Kawazoe (Rouquerol [6])). L'adsorption d'azote à –196°C est réalisée sur un sorptomètre à volumétrie discontinue Carlo Erba Sortomatic 1900. En pratique, ces deux méthodes donnent des informations complémentaires sur le spectre de porosité.
Le test d'intrusion du mercure confirme la valeur de la densité apparente (ρ_a = 1,31), mais donne une porosité sous-estimée (N_{Hg} = 32 %), ce qui est confirmé par la faible valeur de la densité du squelette (ρ_s = 1,93), nettement inférieur aux densités des minéraux constitutifs de l'ensemble. Ceci est dû au fait que la porosité mesurée est la porosité accessible au mercure. De plus, une des limitations de cette méthode est le fait qu'elle repose sur l'hypothèse simplifiée de pores cylindriques (comme la méthode BET). Elle donne donc une mesure du rayon d'accès au pore, qui n'est pas nécessairement égale au rayon du pore lui-même. Il faut aussi mentionner un autre inconvénient à cette méthode : l'effet "bouteille d'encre", qui a pour effet de surestimer les petits pores au détriment des plus grands (Fitzner [7], Renault [8]).

Le tuffeau a une porosité importante. Mais il possède essentiellement une forte macroporosité (de 1 à 20 microns représentant 63 % de l'espace porale investigué) résultant de l'arrangement des sphérules d'opale CT et de leur compacité, et une microporosité loin d'être négligeable. Elle comble plus d'un tiers de l'espace poral. La majeure partie des pores nanométriques se situent dans la gamme de diamètre de 10 à 50 nm, et ceux-ci sont en limite de la porosimétrie au mercure qui ne permet pas de les mettre en évidence. Cette porosité est dominée par les pores inter-grains de micrite et ceux générés par l'état de surface de la structure en crêtes imbriquées des sphérules d'opale CT (microrugosité).
Le domaine de porosité qui s'étend sur trois ordres de grandeur (0,01 μm à 20 μm) est très large, le tuffeau est donc un matériau multi-échelles (Dessandier [9]) présentant un spectre de porosité très étalé, avec des domaines macroporeux, microporeux bien représentées (Fig. 3).
Ce qui confirme la forte surface spécifique déterminée par BET qui est de 18 m^2/g, représentant l'aire développée par les parois du réseau poreux.

Les images réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (Fig. 4) montre les différents constituants de la roche ainsi que la porosité générée par ces particules dans sa variété de dimensions : une forte macroporosité (centré sur 10 μm) résultant de l'arrangement des sphérules d'opale Cristobalite-Tridymite et une microporosité (échelle nanométrique) dominée par les pores inter-grains de micrite et ceux générées par l'état de surface de la structure en crêtes imbriquées des sphérules d'opale Cristobalite-Tridymite.

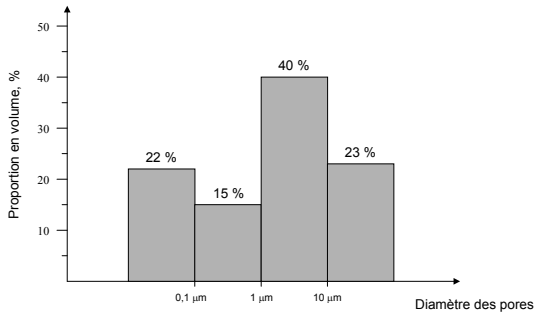


Figure 3 : Proportion de l'espace porale d'après la porosimétrie au mercure et la méthode BET

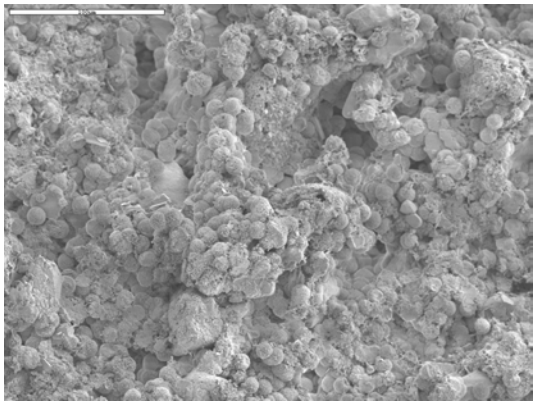


Figure 4 : Photographie MEB (échelle : 100 µm) montrant la diversité de porosités (Rautureau [3])

2.2. Une vue macroscopique : résistance mécanique

Le matériau étudié est destiné à être mis en œuvre, soit pour la construction, soit pour la restauration. Ainsi utilisé, il sera soumis à des contraintes mécaniques dans le bâtiment. L'indice le plus communément utilisé pour décrire les propriétés mécaniques d'une roche est la résistance à la compression uniaxiale.

Dans cet essai (Norme AFNOR P94-420), pour une éprouvette cylindrique à section transversale circulaire d'élancement minimale de 2, un effort de compression croissant est appliqué, dans l'axe de l'éprouvette, jusqu'à la rupture. L'essai de compression a été effectué avec une presse Instron 4485 avec une vitesse de chargement de 0,05 mm/min, sur une série d'éprouvettes découpées dans le sens parallèle au lit de la roche et une série taillée dans le sens perpendiculaire. De plus, pour les deux sens, l'essai a été réalisé dans les deux états hydriques extrêmes : sec (après 48h dans une étuve à 105°C) et saturé (un mois dans l'eau).

Les tests montrent que le tuffeau a un comportement élastique sur un large domaine de déformation. Ceci est confirmé par des essais de charges et décharges successives. La résistance à la compression uniaxiale est de l'ordre de 10 MPa pour éprouvettes sèches (tableau 2), ce qui est caractéristique d'une roche tendre. Cette faible résistance mécanique est directement reliée au domaine macroporeux prédominant. Cet essai met aussi en évidence l'anisotropie du matériau (environ 20 %). Pour les roches sédimentaires, le marquage du sens du lit de la roche (sens de sédimentation) est essentiel pour l'utilisation de la pierre : la charge doit préférentiellement se faire dans le sens perpendiculaire à celui du lit de carrière.

Les résultats démontrent aussi le rôle majeur de la présence de l'eau pour le comportement mécanique de la pierre. Entre l'état sec et l'état saturé, la perte de résistance atteint 55 %, ce qui est en accord avec les résultats publiés par West (West [10]). La présence d'eau dans les pores de la roche conduit à une réduction de la résistance mécanique, pouvant s'expliquer par un effet lubrifiant de l'eau entraînant une diminution de l'énergie de surface de contact entre les grains constitutifs et une modification des liens intergranulaires par une mise en pression dans les pores non drainés. Cette réduction peut également se relier à la présence de minéraux argileux qui sont extrêmement sensibles à la présence d'eau affectant grandement leur résistance mécanique.

	⊥ au "lit de la pierre"		// au "lit de la pierre"		Anisotropie
	Module Elastique	Compression Axiale	Module Elastique	Compression Axiale	
État sec (24 heures à 105°C à l'étuve)	1860 MPa	11,4 MPa	1383 MPa	9,1 MPa	20 %
État saturé (un mois dans l'eau)	1082 MPa	5,1 MPa	687 MPa	3,8 MPa	25 %

Tableau 2 : Résistance à la compression simple et influence de la teneur en eau

3. EVALUATION DES PROPRIETES DE TRANSFERTS HYDRIQUES

3.1. Capacité de rétention d'eau

La courbe de rétention d'eau permet de connaître la capacité du tuffeau à capter l'eau à partir de l'état sec selon l'humidité extérieure, humidité relative HR fixée qu'on peut rapporter à une pression capillaire négative P_c qui est la différence de la pression de l'eau P_w par rapport à la pression atmosphérique P_{air} (succion) par la relation de Kelvin qui traduit l'équilibre isotherme de l'eau liquide avec sa vapeur en milieu poreux :

$$P_C = P_w - P_{air} = 135{,}022.\mathrm{Ln}(HR)_{T=20°C} \qquad (3)$$

On mesure la quantité d'eau (w) présente dans le matériau par simple pesée avant et après passage à l'étuve à 105°C pendant 48 heures. On définit également le degré de saturation Sr équivalent (volume de l'eau par rapport au volume des vides). Avec une porosité totale de 48,6 %, la teneur en eau maximale (Sr = 100 %) est w_{max} = 37,1 %.

Pour explorer un domaine suffisamment large de taux de saturation, les succions doivent varier dans une gamme très importante : de 0 à plusieurs centaines de MPa. Plusieurs techniques d'imposition de la succion ont ainsi été mises en œuvre (Fredlund [11]) :

♦ *domaine des fortes succions : les solutions salines saturées (> 2,7 MPa)*

Les solutions salines saturées balayent toutes les humidités relatives inférieures à 98 % (correspondant à des succions supérieures à 2,7 MPa) et par conséquent rendent possible l'imposition des potentiels d'eau jusqu'à des valeurs élevées pouvant atteindre 500 MPa.
Les échantillons sont placés dans des dessiccateurs, dans différentes atmosphères à humidités contrôlées par des solutions salines saturées. La teneur en eau est déterminée par pesée quand l'équilibre est atteint (environ 10 semaines pour les fortes humidités relatives).

♦ *domaine des faibles succions : les plaques tensiométriques (< 100 kPa)*

Le principe repose sur l'utilisation de plaques poreuses semi-perméable permettant le passage de la phase liquide (eau), en empêchant celui de la phase gazeuse (air). La succion est alors imposée par mise en dépression de la phase liquide, la phase gazeuse restant à la pression atmosphérique. La succion est alors déterminée à partir de la hauteur d'eau h : 10 kPa équivaut à 1 mètre de colonne d'eau mise en tension. Théoriquement, cette méthode est possible jusqu'à la cavitation de l'eau (~ 100 kPa), mais dans la pratique, elle reste limitée à 10 ou 20 kPa.

♦ *domaine des succions intermédiaires : les solutions osmotiques (100 à 1500 kPa)*

Le contrôle de la succion à l'aide du principe osmotique se fait en utilisant une solution de PEG (macromolécules de Polyéthylène Glycol). La solution étalonnée est mise en contact avec l'échantillon à travers une membrane semi-perméable. Suite au déficit de potentiel chimique de l'eau entre la solution et l'échantillon, un échange d'eau s'effectue jusqu'à équilibre des deux côtés. La concentration de PEG 2000 utilisée impose alors la succion.

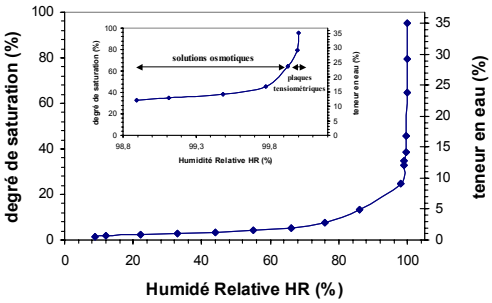


Figure 5 : Courbe de rétention d'eau suivant l'humidité relative

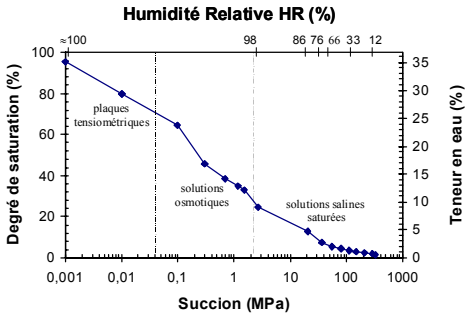


Figure 6 : Courbe de rétention d'eau suivant la succion

La relation succion/teneur en eau est intimement lié à la structure poreuse, la courbe de rétention d'eau constitue donc une caractéristique intrinsèque à la pierre.
L'adsorption de l'eau dans le pierre augmente quand la succion imposée par l'environnement diminue (Fig. 5 et 6). La présence d'un coude vers les 98% d'humidité relative, correspondant à un degré de saturation critique Sr_c de 30% environ, est due à un changement de comportement dans les phases de saturation. Pour les fortes succions, l'eau est retenue par adsorption et par les forces capillaires dans les pores les plus fins. Le degré de saturation reste faible et indique que l'eau ne remplit qu'une petite partie de la porosité. Plus la succion capillaire diminue, l'eau liquide peut remplir les plus gros pores, c'est pourquoi le degré de saturation augmente si brutalement.

Sur la courbe de rétention d'eau, on distingue donc deux zones : pour les degré de saturation inférieurs à Sr_c (courbe d'adsoprtion), la phase liquide est discontinue alors que la phase gazeuse est continue ; alors que pour les degrés de saturation supérieurs à Sr_c (courbe principale d'imbibition), la phase liquide est continue et la phase gazeuse discontinue. Le degré de saturation contrôle ainsi les majeures propriétés de transferts.

3.2. Eau absorbée par capillarité : propriétés d'imbibition

3.2.1. Test d'imbibition sur une pierre saine

La propriété d'imbibition par capillarité d'une roche est directement liée à la taille et forme des pores, ainsi que la connectivité du milieu poreux.
Le principe est que lorsqu'un solide poreux à l'état sec est mis en contact avec de l'eau, le fluide non mouillant (air) qui remplissait les pores est déplacé par le fluide mouillant (eau) sans qu'une pression extérieure soit appliquée. Ce phénomène d'imbibition capillaire est dû à la mouillabilité préférentielle du solide. La surface inférieure de l'échantillon sec est mise en contact avec de l'eau et on mesure la hauteur du front capillaire et la prise de masse d'eau en fonction du temps.

Le modèle théorique se base sur l'imbibition par capillarité d'un tube cylindrique vertical de faible hauteur (permettant de négliger la gravité) : le gradient de pression permettant l'écoulement du fluide résulte de la pression capillaire, régie par la loi de Laplace (2), et le débit du fluide en régime permanent et laminaire dans un tube cylindrique est donnée par la loi de Hagen-Poiseuille. De ces deux lois, on obtient l'équation de Washburn qui relie la hauteur h parcourue par le ménisque durant le temps t :

$$h = B\sqrt{t} \qquad (4)$$

qui devient, mise sous une forme massique :

$$\frac{dm}{S} = A\sqrt{t} \qquad (5)$$

dm étant la masse de liquide imbibant le tube capillaire de section S. Les coefficients d'imbibition correspondent aux pentes des courbes d'ascension du front capillaire et de prise de masse en fonction de la racine carrée du temps (Washburn [12]).

Le test est réalisé sur des échantillons cylindriques (diamètre : 50 mm / hauteur : 120 mm). Les échantillons sont placés dans une cuve hermétique sur une fine grille en plastique afin de limiter la surface de contact avec le support et d'assurer une bonne alimentation en eau de la base de l'échantillon. A intervalles de temps réguliers, les échantillons sont pesés après essuyage de la base avec un chiffon humide et la hauteur de la frange capillaire est mesurée au pied à coulisse. Le coefficient d'ascension capillaire est calculé par la moyenne sur trois mesures de la hauteur du front capillaire réparties sur des zones différentes de l'échantillon afin d'éviter les risques d'inhomogénéité locale dans la structure porale.

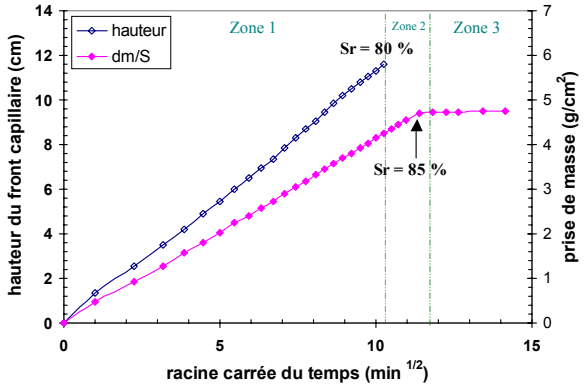


Figure 7 : courbe d'imbibition pour une pierre saine

Les résultats (Fig. 7) montrent trois zones pour le processus d'imbibition :

Zone 1 : malgré l'approximation du capillaire cylindrique, les courbes d'ascension capillaire et de prise de masse tracée en fonction de la racine carrée du temps sont linéaires. Ce qui prouvent que le réseau poreux est bien homogène. Les droites étant limitées par la hauteur des éprouvettes.
Dans le cas du tuffeau, le coefficient B relativement élevé témoigne d'une cinétique d'imbibition rapide. La frange d'eau atteint le sommet de l'échantillon (hauteur de 12 cm) en un peu moins de deux heures. L'eau liquide peut ainsi pénétrer facilement et dissoudre la calcite profondément dans la pierre.

Zone 2 : la fin d'imbibition massique ne coïncide pas avec l'arrivée de la frange capillaire au sommet de l'éprouvette. Ce décalage (20 minutes pour un test durant 180 minutes) prouve que le

matériau continue à se saturer par d'autres chemins capillaires après la saturation visuelle, et ce jusqu'à la saturation massique (remplissage de la porosité libre). Ce phénomène est dû aux propriétés texturales et à aux différentes connexions entre les pores (Jeannette [13]).

Zone 3 : la courbe représentant la prise de masse montre une partie linéaire durant l'imbibition, ensuite après une rupture nette, l'évolution de la prise d'eau se poursuit très sensiblement. Cette deuxième phase de faible vitesse de saturation correspond au remplissage du réseau mal connecté par dissolution et diffusion des bulles d'air dans l'eau, ce qui induit un comblement de la porosité piégée. La porosité calculée à partir des coefficients d'imbibition est de 37% (pour une porosité totale de 48,6 %), ce qui correspond à la porosité accessible à l'eau durant l'imbibition à pression atmosphérique. La proportion des bulles d'air piégées représente 11 % de l'espace poral et est directement reliée à la morphologie du milieu poreux : l'air peut être piégé dans un macropore soit par dérivation capillaire au profit d'un pore plus fin, ou par rugosité de surface (pores formés par les sphérules d'opale Cristobalite-Tridymite).

Une anisotropie de 14% à 17% est déterminée pour l'imbibition entre le sens parallèle ou perpendiculaire au lit de carrière. La cinétique d'imbibition est la plus grande dans le sens parallèle. Ceci est dû au profil de sédimentation, la pierre étant formée par strates sédimentaires successives, l'espace poral est mieux connecté dans ce sens.
Cet effet est à mettre en corrélation directe avec l'anisotropie de la résistance à la compression uniaxiale, ces deux effets ayant la même cause : une anisotropie de la structure porale dû au passé sédimentaire du matériau.

3.2.2. Test d'imbibition sur une pierre altérée

Le test d'imbibition est pratique pour observer rapidement l'homogénéité du réseau poreux.
Dans la figure 8, le test d'imbibition pratiqué sur un échantillon de tuffeau mis en œuvre sur le château de Chambord démontre l'altération de la pierre. La patine de cet échantillon limite fortement l'imbibition par capillarité, le coefficient de prise de masse est trois fois plus faible dans la zone superficielle : des modifications de structure du réseau poreux apparaissent jusqu'à environ 8 mm.

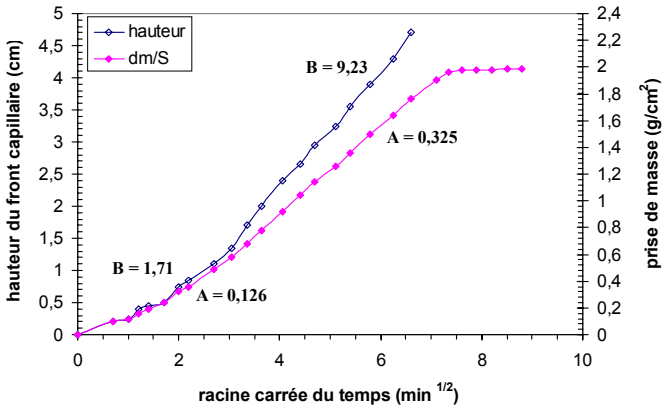


Figure 8 : courbes d'imbibition sur une pierre altéré extraite du château de Chambord (Brunet-Imbault [14])

3.3. Diffusion de la vapeur d'eau

Les mesures du transfert de la vapeur d'eau (diffusion de l'eau en régime insaturé) à travers le matériau sont effectuées grâce à un dispositif contenant deux cellules contenant deux solutions salines saturées différentes imposant des humidités relatives fixes (Al-Mukhtar [15]). Ce gradient de concentration en vapeur d'eau impose alors une différence de pression de vapeur (différence de succion) entre les deux compartiments. L'échantillon pré-équilibré à l'humidité relative de la cellule inférieure constitue la membrane de séparation entre les deux humidités relatives à travers laquelle s'effectue la diffusion (Fig. 9).
L'eau qui a diffusé de la zone la plus concentrée en vapeur d'eau (cellule du bas) à la moins concentrée (cellule du haut) se condense dans la solution saline saturée de la cellule supérieure. L'augmentation de la quantité d'eau contenue dans la solution saline saturée supérieure est mesuré par pesées régulières sur approximativement 10 semaines.

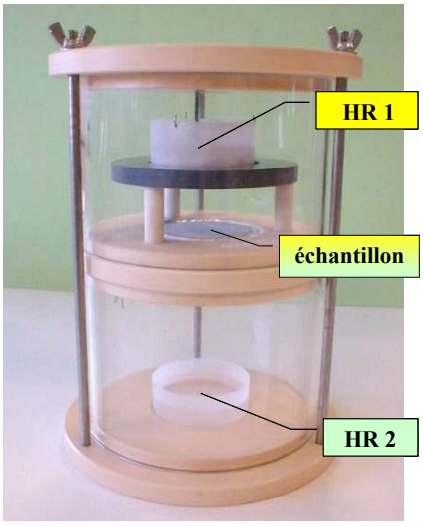


Figure 9 : cellule de diffusion

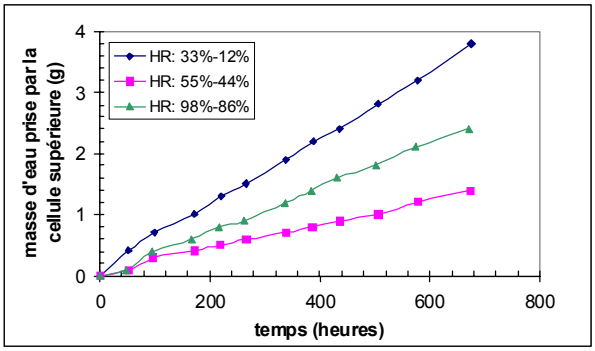


Figure 10 : quantité d'eau diffusée suivant l'humidité relative

Les mesures se font dans une pièce à température controlée (20°C ± 1°C) en utilisant sept cellules de diffusion avec différentes solutions salines, ce qui permet la construction de la courbe complète de diffusion de la vapeur d'eau pour les humidités relatives testées et leurs succions équivalentes (calculées grâce à l'équation de Kelvin).
L' humidité est supposée ne pas changer dans l'échantillon durant l'expérience. Ceci est confirmée par la mesure des teneurs en eau respectives à la fin du test.
Un exemple de prise de masse de la cellule supérieure est présentée à la figure 10. Seule la partie linéaire de la courbe, pour laquelle le système est en régime permanent, est utilisée pour calculer le flux de vapeur. Les différents flux q sont obtenus par la mesure de la pente des courbes de prise de masse.

Les calculs de la diffusion sont basés sur le mouvement de l'eau dans des matériaux poreux insaturés. L'équation générale de transfert hydrique est :

$$\frac{d\psi}{dt} = D(\theta)\frac{d^2\psi}{dx^2} \qquad (6)$$

où x est la distance parcourue par le front de vapeur; t le temps pris pour le déplacement; ψ la succion et $D(\theta)$ la diffusivité de la vapeur d'eau (Laurent [16]).

Pour des matériaux insaturés, l'équation devient non-linéaire à cause des paramètres dépendant de la teneur en eau. La formule pour le calcul de la diffusivité D(θ) est :

$$D(\theta) = K(\theta)\frac{d\psi}{d\theta} \qquad (7)$$

où K(θ) est la conductivité hydraulique pour la vapeur (m/s), fonction de la teneur en eau; ψ la succion (m) (en équivalent hauteur d'eau) et θ la teneur en eau volumique (%).

Le coefficient de diffusivité mesuré D(θ) quantifie les transports par diffusion dans le matériau étudié. Il est défini comme le flux en régime permanent de l'eau dans l'espace poral par unité de surface du milieu poreux et par unité de gradient de concentration. L'équation précédente est très sensible envers la courbe de rétention d'eau, et spécialement pour les faibles teneurs en eau, ceci peut être une source d'erreur pour la détermination de la diffusivité.

Ce flux mesuré permet de calculer, avec les autres variables connues, la conductivité hydraulique :

$$K(\theta) = \frac{q}{S(\Delta H / l)} \qquad (8)$$

où S = surface de l'échantillon
l = hauteur de l'échantillon (distance traversée à travers le milieu poreux)
ΔH = gradient de succion en terme de hauteur d'eau équivalente
(succion = $H_{water} \times \gamma_{water}$).

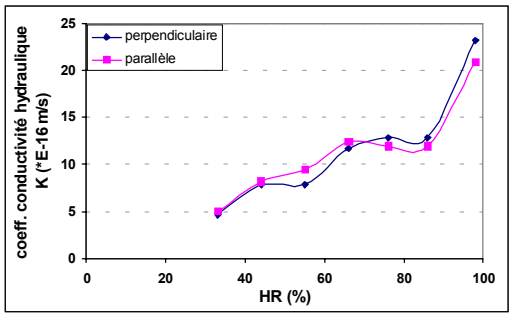


Figure 11 : conductivité hydraulique suivant l'humidité relative

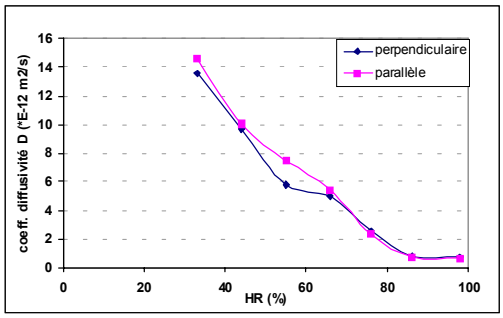


Figure 12 : diffusivité suivant l'humidité relative

On ne remarque pas de différences notables pour la diffusion dans les deux sens parallèle et perpendiculaire au lit, la distance de diffusion (échantillon d'épaisseur 1 cm) n'étant pas assez grande pour observer une éventuelle anisotropie. Mais la concordance de ces essais indiquent la répétitivité du phénomène.

Les résultats montrent que quand la succion diminue i.e. l'humidité augmente, la diffusivité diminue aussi alors que la conductivité hydraulique augmente. Un tel comportement est du aux modifications des processus de transferts hydriques avec la saturation progressive de la pierre limitant la porosité accessible à la vapeur (Fig. 13). Nous avons vu que lorsque la succion devient faible, il se produit le phénomène de condensation capillaire qui comble les pores les plus fins et donc obstrue le passage direct de la vapeur. Ceci réduit donc la porosité disponible et ainsi la diffusion de vapeur est en affectée (Rose [17]).

On peut remarquer que les variations de la conductivité hydraulique et de la diffusivité suivant l'humidité relative sont complémentaires : avec l'augmentation du taux d'humidité, la diffusivité lié au transfert de la vapeur diminue alors que la conductivité hydraulique augmente. Ceci est dû au changement de comportement progressif durant l'augmentation de l'humidité : le passage du

transfert par vapeur au transfert par liquide quand la majorité des pores sont comblés par la phase condensée.
La conductivité hydraulique augmente fortement quand on s'approche des fortes humidités (HR > 90 %). Quand la connexion hydraulique est atteinte (Sr > 30%), ses variations peuvent être de plusieurs ordres de grandeurs jusqu'à la valeur de la conductivité hydraulique à saturation. En effet, la perméabilité à l'eau du tuffeau est assez importante avec une moyenne à 10^{-13} m^2, ce qui correspond à une conductivité hydraulique de 10^{-6} m/s.

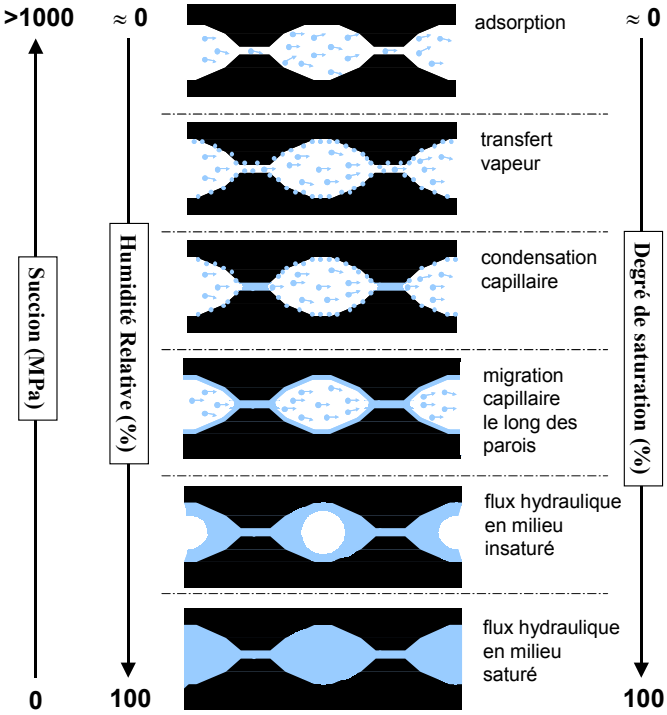


Figure 13 : étapes de la saturation d'un milieu poreux (Rose [17])

4. CONCLUSION

Cette article fait le bilan de la première partie d'un prgramme de recherche concernant l'altération et la restauration des monuments historiques.
Le tuffeau employé dans la construction et la restauration des mounuments dans le val de loire est une pierre très poreuse. Les observations in-situ des phénomènes d'altération et les études en laboratoire pour identifier les modifications engendrées par les altérations ont montré que l'eau contenue et circulant dans ce milieu poreux joue un rôle majeur. De plus, le comportement de la pierre de restauration doit être similaire à ceux des pierres voisines (porosité, résistance mécanique, perméabilité, coefficients d'imbibition) afin de ne pas amplifier les processus d'altération.

Différetes techniques de caractérisation et de détermination des propriétés de transferts hydriques ont été utilisées : porosimétrie au mercure, mesures BET, images MEB, imbibition, conductivité hydraulique et diffusion.
La caractérisation a confirmé une constitution principalement calcique et silicique avec des restes d'organismes. Elle a aussi démontré une forte porosité de l'ordre de 48 % et une distribution porale qui s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs (de 0,01 μm à 10 μm). La forte porosité du tuffeau induit une grande capacité de rétention d'eau. Ainsi, le comportement hydrique et mécanique du tuffeau est très sensible aux changements de l'humidité et des mouvements d'eau. La résistance mécanique, la diffusivité diminuent fortement tandis que la conductivité hydraulique augmente avec la saturation. Les coefficients d'imbibition élevés impliquent que l'eau se déplace facilement et les transferts cycliques d'eau induisent des réactions physico-chimiques (dissolution, cristallisation) menant à des modifications texturales et à la détérioration. Plusieurs méthodes d'évaluation ont été souvent utilisées et ont permis de confirmer et d'affiner les résultats obtenus : par exemple, l'anisotropie, évaluée à environ 20 % par compression simple et imbibition, témoignant du passé sédimentaire de la roche et qui est une connaissance essentielle pour son utilisation en construction. Enfin, l'étude a mit en évidence les limitations et domaines d'utilisations de chaque technique employée. La porosité est très variable suivant la méthode utilisée : porosimétrie au mercure (32 %), imbibition (37 %), mesure des densités (48,2 %), pesée hydrostatique (48,6 %), car l'accessibilité aux espaces poreux est plus ou moins limitée selon la technique.

Par ailleurs, il est prévu d'observer la pierre en cours d'altération. Ces mêmes échantillons issus de carrière subiront des cycles de traitement hydrique (cyclage imbibition-séchage) afin de simuler expérimentalement la vie de la pierre en œuvre. Pour cela, il faut contrôler les paramètres extérieurs prépondérants comme le taux d'humidité, la température et la vitesse de l'air ambiant durant le cycle et suivre en continue les changements s'effectuant au sein du matériau. Une modélisation des transferts d'eau basée sur l'analyse couplée du comportement macroscopique et des propriétés microscopiques pourra ainsi être faite, afin de permettre de prédire la durabilité et le comportement de la pierre restaurée après traitement.

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur reconnaissance envers Mr. A. Plançon et Mr. F. Muller pour leurs remarques intéressantes et leur aide dans la conduite de certaines expériences, ainsi qu'à Mr. M. Rautureau pour sa collaboration au niveau des photographies présentées dans cet article.

REFERENCES

1. 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, University de Tours.

2. Jeannette D., (1992). "Morphologie et nomenclature des altérations" dans "La conservation de la pierre monumntale en France" par Philippon et al., éd. Presses du CNRS, 269 p., pp. 51-72

3. Rautureau M. (2001). "Tendre comme la pierre", éd. Conseil Régional du Centre & Université d'Orléans téléchargeable sur http://www.culture.fr/culture/conservation/fr/biblioth/biblioth.htm

4. Brunet-Imbault B., Rannou I., Muller F. and Rautureau M., (1998) "Application of X-ray diffraction to the study of limestone patinas", J. Phys. IV France, **8**, Pr5-525-530.

5. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers." J. Am. Chem. Soc. 60,309-324

6. Rouquerol F., Rouquerol J. & Sing K. (1999) "Assesment of microporosity". pp. 219-236 in: Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, London.

7. Fitzner B.(1990), "Porosity analysis-A method for the characterization of building stones in different weathering states", Eng. Geol. of Ancient Works, Monuments and Historical Sites, p.2031-2037.

8. Renault P.(1988), "Theoretical Studies of Mercury Intrusion in Some Networks: Testing the Applicability of Mercury Intrusion in the Size Characterisation of the Lacunar Pore Space of Soil Samples", Transport in Porous Media, **3**, p. 529-547.

9. Dessandier D., Antonelli F., Rasplus L. (1997). "Relationships between mineralogy and porous medium of the crai tuffeau (Paris Basin, France)." Bulletin de la Société Géologique de France 186(6): 741-749.

10. West G. (1994). Effect of suction on the strength of rock. Quarterly Journal of Engineering Geology 27(1): 51-56

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

12. Washburn E.W.(1921), "The dynamics of capillary flow", Phys. Rev. 17(3), pp. 273-283

13. Jeannette D. (1992). "Transferts capillaires dans les roches." Cous doctoral européen – Sciences et matériaux du patrimoine culturel, Ravello-Florence.

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

15. Al-Mukhtar M. (2002) "Water vapour transfer in highly compacted and unsaturated soils". *Proceedings of 3rd Int. Conf. on unsaturated soils 10-13 march, Recife-Brazil,* (A.A.Balkema Publishers, Unsaturated Soils, Jucà, de Campos & Marinho Editors, ISBN 90 5809 371 9), *Vol. 1, pp. 389-394.*

16. Laurent J.P. (2001). "Physique des transferts d'eau dans la pierre" dans "Géomécanique environnementale, risques naturels et patrimoine" par Schrefler et al., éd. Hermès Sciences, pp.237-265

17. Rose, D.A. (1963). "Water movement in Porous materials-II: the separation of the components of water movement", Brit. J. Appl. Phys.: 14, 491-496.