

Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE  
Ecole Doctorale Sciences Technologie Santé

## THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne  
Discipline : *Géosciences*

Présentée par  
**ESTEL COLAS**

# Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du **Buntsandstein** : contribution à la sélection de faciès de restauration

Soutenue le 2 décembre 2011

Devant le jury composé de :

MR BARBIN V.  
MR DELGADO-RODRIGUES J.  
MME GUEDON J-S.  
MR MERTZ J-D.  
MR MEUNIER A.  
Mme PALLOT-FROSSARD I.  
MR SCHERER G. W.  
MME THOMACHOT-SCHNEIDER C.

Directeur de thèse  
Examineur  
Président du jury  
Co-Directeur de thèse  
Rapporteur  
Invité  
Rapporteur  
Examineur



# Remerciements

Comme chacun sait, il est difficile de remercier à sa juste valeur toutes les personnes qui contribuent de près ou de loin, fréquemment ou ponctuellement, de manière consciente ou non à l'aboutissement d'un travail de thèse.

Tout d'abord, je tiens à remercier Mme Isabelle Pallot-Frossard, directeur du Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques (LRMH), M. Simon Piéchaud de la DRAC Alsace et la région Champagne-Ardenne pour leur soutien, indispensable à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à l'Œuvre Notre Dame qui m'a permis d'approcher de près la cathédrale de Strasbourg, véritable merveille, et plus particulièrement M. Clément Kelhetter pour son savoir des pierres, de la cathédrale et de leurs histoires.

Je tiens à remercier M. Vincent Barbin, directeur du GEGENAA à l'Université Reims Champagne-Ardenne, d'avoir permis ce travail, Mme Céline Thomachot-Schneider pour sa contribution, et le laboratoire du GEGENAA.

Je tiens, tout particulièrement, à adresser mes sentiments les plus sincères et les plus chaleureux à M. Jean-Didier Mertz auprès de qui j'ai beaucoup appris. Il m'a transmis la "passion des grès". Je lui témoigne toute ma gratitude.

Je tiens à remercier tout le LRMH où pendant ces quatre années, j'ai apprécié évoluer parmi vous, pour tous ses bons moments.

Je remercie également le bureau d'étude ERM à Poitiers de m'avoir si sympathiquement accueilli, à M. François Rassineux, M. Damien Marchand, Mme Susana Ramirez, Fabrice et les autres. Dans le même esprit, je remercie le laboratoire du CICRP, M. Jean-Marc Vallet et M. Philippe Bromblet, et le C2RMF.

Enfin, je tiens à remercier tous mes proches de Paris, de Nantes et tous ceux qui sont loin pour leurs encouragements. Ils m'ont énormément soutenue, "toujours" écoutée et sans toujours comprendre.

A toute ma famille, mon frère, ma sœur.

A mes parents.





## Résumé

L'objectif de ce travail est d'appréhender l'altérabilité des grès en s'appuyant sur la définition de paramètres physiques pertinents. Il est appliqué à l'évaluation de grès du Buntsandstein afin de contribuer à la sélection de faciès de restauration des monuments historiques du nord-est de la France et, plus particulièrement, de la cathédrale Notre Dame de Strasbourg. Pour y répondre, l'étude expérimentale comparative s'est fondée sur cinq faciès de carrière dont les sensibilités à l'altération doivent être appréciées et sur deux faciès mis en œuvre qui ont montré des cinétiques et des états d'altération divergents. La considération de ces faciès exposés a constitué un garde fou qui permet d'apprécier la différence de tenue entre ces grès. Les caractéristiques des structures de pores et des matrices argilo-ferrugineuses impliquées dans la réponse dilatométrique des grès ont souligné la forte incidence de la quantité, de la nature et des propriétés de surface des argiles sur les comportements hydrodynamique et mécanique, à l'origine de leur fatigue. L'application de tests en laboratoire de résistance aux sels a mis en évidence l'implication des interactions minéraux-solution saline dans la réponse des grès à une contamination en NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La discrimination des faciès selon leur sensibilité à l'altération par les sels a pu être établie et un indice de sensibilité aux sels a été formulé. Les propriétés des matrices argileuses et la qualité des contacts de grains jouent un rôle déterminant dans la réponse des grès à l'altération par les sels.

Mots-clés : Grès, minéraux argileux, dilatation hygrique, altération par les sels, durabilité

## Abstract

The aim of this study was to highlight relevant stone parameters on which the durability of Triassic siliceous sandstones could be predicted in order to contribute to the selection of the potential restoration stones in the built heritage and especially on the cathedral of Strasbourg. An experimental comparative study was made on 5 quarry sandstones to discriminate and 2 exposed sandstones from the monument. The two exposed pieces showed opposite weathering behaviors and states of cohesion that could allow a better definition of the parameters involved in the salt weathering of sandstones. The pore structures and the clay coating properties of sandstones underlined the major role of the clay minerals (quantity, nature and specific surface area) in the dilation behavior under humidity variations as well as in hydrodynamical and mechanical behaviors of sandstones. Three types of salt weathering test were carried out on sandstones. The clay-salt interaction was emphasized by the modifications of the dilation behaviors after salt contamination upon salt nature, NaCl or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A classification of stone susceptibility to salt damages had been proposed as well as an index of salt susceptibility of sandstone had been formulated. The mineralogical and mechanical contributions could justify stone susceptibility to salt damage.

Keywords : Sandstone, clay minerals, hygric dilation, salt weathering, durability.



## TABLE DES MATIERES

INDEX DES FIGURES	11
INDEX DES TABLEAUX	17
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>19</b>
<b>PARTIE I : CONTEXTE PATRIMONIAL ET CONCEPTS FONDAMENTAUX</b>	<b>23</b>
<b>I. PROBLEMATIQUE DES MATERIAUX DE REMPLACEMENT DES EDIFICES EN GRES DU NORD EST DE LA FRANCE</b>	<b>25</b>
1. Edifice de référence : la cathédrale Notre Dame de Strasbourg	25
2. Grès de la cathédrale et émergence de la notion de qualité	27
3. Carrières d'origine de la cathédrale	29
4. Principales formes d'altérations des grès	29
4.1. Encrassement gypseux et patine vernissée	29
4.2. Désagrégation granulaire, délitage et altération en plaque	31
5. Vers une recherche de faciès de substitution	33
<b>II. COMPORTEMENT PETROPHYSIQUE EN PRESENCE D'EAU</b>	<b>34</b>
1. Mécanisme de dilatation hydrique différentielle	34
1.1. Considérations macroscopiques	34
1.2. Expression de la contrainte et de la déformation	35
1.3. Distribution de l'eau lors d'un cycle imbibition-séchage	38
1.4. Incidence de la microstructure et de la minéralogie sur la dilatation hydrique	39
2. Interactions eau-roche	41
2.1. Interaction hygrique	42
2.2. Imbibition capillaire	46
2.2.1. <i>Force motrice de l'ascension capillaire</i>	46
2.2.2. <i>Equation de Washburn</i>	48
2.2.3. <i>Mécanismes de piégeage d'air par ascension capillaire</i>	49
2.3. Séchage des roches	50
2.3.1. <i>Concepts théoriques</i>	50
2.3.2. <i>Représentation macroscopique</i>	52
<b>III. ALTERATION PAR LES SELS</b>	<b>54</b>
1. Cristallisation et croissance cristalline	55
1.1. Croissance cristalline en solution	55
1.2. Influence des paramètres externes sur la croissance cristalline	56
1.3. Hygroscopicité des sels	57
1.4. Propriétés du chlorure de sodium et du sulfate de sodium	58
1.4.1. <i>NaCl</i>	58

1.4.2. <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	59
<b>2. Théories sur l'altération par les sels</b>	<b>61</b>
2.1. Pression de cristallisation	61
2.1.1. <i>Expérimentations et équation de Correns</i>	61
2.1.2. <i>Sur l'applicabilité de la formule de Correns</i>	63
2.1.3. <i>Equation de Wellman et Wilson</i>	64
2.1.4. <i>Les théories récentes</i>	65
2.1.4.1. <i>Situation d'équilibre mécanique</i>	65
2.1.4.2. <i>Situation de non-équilibre</i>	67
2.2. Pression d'hydratation	68
2.3. Modèle de Purhinger	68
2.4. Dilatation en présence de sels	69
<b>3. Dynamique de transport des sels</b>	<b>70</b>
3.1. Advection et diffusion	70
3.2. Influence des propriétés interfaciales	72
<b>PARTIE II : DESCRIPTION DES FACIES GRESEUX ET INCIDENCE DE LA MATRICE SUR LES PROPRIETES HYDRODYNAMIQUES</b>	<b>75</b>
<b>I. ORIGINE ET CARACTERISATION DES FACIES GRESEUX</b>	<b>77</b>
<b>1. Conditions de formation des grès du Buntsandstein</b>	<b>77</b>
<b>2. Justification des faciès d'étude</b>	<b>78</b>
2.1. Faciès de carrières régionales	79
2.1.1. <i>Le grès Vosgien de Rothbach (R)</i>	79
2.1.2. <i>Le grès à Meules de Langensoultzbach (L)</i>	79
2.2. Faciès de carrières Outre-Rhin	79
2.2.1. <i>Le grès de Gamburg (G)</i>	79
2.2.2. <i>Les grès de Bitburg (B et Bj)</i>	80
2.3. Faciès de référence mis en œuvre	80
2.3.1. <i>Grès de restauration altéré (SA)</i>	81
2.3.2. <i>Grès d'origine durable (SO)</i>	81
<b>3. Nomenclature et échantillonnage</b>	<b>82</b>
<b>II. SQUELETTE GRANULAIRE</b>	<b>83</b>
<b>1. Composition chimique globale</b>	<b>83</b>
<b>2. Distribution granulométrique</b>	<b>84</b>
2.1. Principe	84
2.2. Résultats	85
<b>3. Description pétrographique</b>	<b>86</b>
3.1. Spécificité de la charpente granulaire	86
3.2. Différenciation des faciès en microscopie optique et électronique	87
<b>III. CARACTERISATION DU MILIEU POREUX</b>	<b>91</b>
<b>1. Classification hydrodynamique des types de pores</b>	<b>91</b>

1.1. Taille et géométrie des pores	91
1.2. Porosité totale, porosité libre et coefficient de saturation d'Hirshwald	93
<b>2. Propriétés de stockage de fluide</b>	<b>93</b>
2.1. Mesure de la porosité à l'eau	93
2.2. Observation microscopique des porosités	95
2.2.1. <i>Principe des lames à double coloration</i>	95
2.2.2. <i>Quantification des porosités par analyse d'image</i>	96
2.3. Distribution porale par injection de mercure	99
2.3.1. <i>Principe et conduite de l'essai</i>	99
2.3.2. <i>Optimisation du volume élémentaire représentatif</i>	102
2.3.3. <i>Distribution porale et surface spécifique au mercure</i>	103
2.3.4. <i>Résultats des mesures sur les faciès gréseux</i>	105
2.4. Bilan des mesures de porosité	107
<b>3. Propriétés de transfert de fluide</b>	<b>108</b>
3.1. Adsorption-désorption	108
3.2. Absorption par capillarité	110
3.3. Séchage par évaporation	112
3.4. Bilan des transferts hydriques	115
<b>IV. STRUCTURE ET PROPRIETES DES PHASES MATRICIELLES</b>	<b>116</b>
<b>1. Complexe argilo-ferrugineux</b>	<b>116</b>
1.1. Les minéraux argileux	116
1.1.1. <i>Incidence de la charge électrique des feuillets</i>	117
1.1.2. <i>Morphologie et transformation minérale</i>	118
1.1.3. <i>Propriétés rhéologiques</i>	119
1.2. Minéraux associés	121
<b>2. Caractéristiques des matrices gréseuses</b>	<b>122</b>
2.1. Récupération de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ )	122
2.1.1. <i>Principe de la séparation gravitaire</i>	122
2.1.2. <i>Optimisation du protocole</i>	123
2.1.3. <i>Suivi cyclique et quantification des minéraux argileux</i>	124
2.2. Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X	125
2.2.1. <i>Application de la diffraction des rayons X aux minéraux argileux</i>	125
2.2.2. <i>Décomposition des diffractogrammes et choix des paramètres</i>	129
2.2.3. <i>Semi-quantification des phases argileuses</i>	132
2.3. Propriétés de surface de charge	133
2.3.1. <i>Principe de la mesure</i>	133
2.3.2. <i>Résultats et interprétations</i>	135
2.4. Mesure des surfaces spécifiques	135
2.4.1. <i>BET à l'azote</i>	135
2.4.2. <i>Ethylène glycol Monoethyl Ether</i>	138
2.4.3. <i>Bleu de méthylène</i>	140
2.4.4. <i>Synthèse des méthodes de mesures de surface spécifique</i>	141
2.5. Spécificités morphologiques des argiles au MEB	142

2.6. Identification des phases ferreuses par diffraction des rayons X et Raman	147
<b>V. CONCLUSION : IMPACT DE LA PHASE MATRICIELLE SUR LA POROSITE ET LES PROPRIETES DE TRANSFERT DE FLUIDE</b>	<b>149</b>

**PARTIE III : REPONSE DIMENSIONNELLE DES GRES  
SOU MIS A UNE VARIATION D'HUMIDITE** **151**

<b>I. COMPORTEMENT DILATOMETRIQUE</b>	<b>153</b>
<b>1. Origine et ampleur de la dilatation</b>	<b>153</b>
<b>2. Système de mesure de la dilatation</b>	<b>154</b>
2.1. Description du banc dilatométrique	154
2.2. Fiabilisation de la mesure	155
2.2.1. <i>Contrôle de la linéarité et de la pression des capteurs</i>	<i>155</i>
2.2.2. <i>Calibration des capteurs de déplacement</i>	<i>155</i>
2.2.3. <i>Stabilité dans le temps</i>	<i>156</i>
2.2.4. <i>Calibration du capteur d'humidité</i>	<i>157</i>
<b>3. Suivi dilatométrique au cours des cycles d'adsorption-désorption de vapeur d'eau</b>	<b>157</b>
3.1. Procédure expérimentale	158
3.2. Analyse de la déformation	159
3.3. Effet du volume sur le coefficient de dilatation hygrique	162
3.4. Rôle des minéraux argileux sur les coefficients d'expansion hygrique	163
3.5. Impact de la nature des argiles	164
3.6. Conclusion	164
<b>4. Suivi dilatométrique au cours de cycles d'imbibition-séchage</b>	<b>165</b>
4.1. Procédure expérimentale	165
4.2. Résultats analytiques	165
4.3. Dysfonctionnement expérimentaux	168
4.4. Influence des paramètres microstructuraux sur les cinétiques de dilatation hydrique	169
4.4.1. <i>Vitesse d'expansion dilatométrique lors de l'imbibition d'eau</i>	<i>170</i>
4.4.2. <i>Vitesse de contraction dilatométrique lors de l'évaporation</i>	<i>171</i>
4.4.3. <i>Phase de stabilité dilatométrique après saturation à l'eau</i>	<i>172</i>
<b>5. Signification de l'amplitude des dilatations hygrique et hydrique</b>	<b>172</b>
<b>II. COMPORTEMENT HYDROMECHANIQUE</b>	<b>174</b>
<b>1. Estimation de la contrainte d'expansion hydrique</b>	<b>175</b>
<b>2. Effet de l'humidité sur le module d'élasticité</b>	<b>176</b>
<b>3. Résistance mécanique à la traction</b>	<b>179</b>
3.1. Spécificité de l'essai brésilien	179
3.2. Résultats expérimentaux	179
<b>III. CONCLUSION</b>	<b>181</b>

<b>PARTIE IV : ALTERATION PAR LES SELS</b>	<b>183</b>
<b>I. EVALUATION DE LA DURABILITE</b>	<b>185</b>
<b>1. Test normalisé modifié de dégradation accéléré par les sels</b>	<b>185</b>
1.1. Conditions de test	185
1.2. Evolution globale	186
1.3. Contrôle des premiers stades d'altération	188
1.3.1. <i>Protocole</i>	188
1.3.2. <i>Evolution des paramètres de masse et de porosité</i>	189
1.3.3. <i>Impact des cycles de cristallisation/dissolution sur les microstructures</i>	191
<b>2. Conclusion</b>	<b>192</b>
<b>II. MODIFICATIONS DES PROPRIETES DILATOMETRIQUES DES GRES CONTAMINES PAR LES SELS</b>	<b>195</b>
<b>1. Impact des sels sur les propriétés dilatométriques</b>	<b>195</b>
<b>2. Dilatation thermique</b>	<b>196</b>
2.1. Principe de mesure du coefficient d'expansion thermique	196
2.2. Dilatation des grès avant contamination saline	197
2.3. Modification des propriétés thermiques en présence de sel	198
<b>3. Influence de la nature du sel sur les propriétés hygriques</b>	<b>199</b>
3.1. Conditions de mesures et choix de la contamination en sel	199
3.2. Effet du sulfate de sodium	200
3.3. Effet du chlorure de sodium	202
3.3.1. <i>Comportement dilatométrique</i>	202
3.3.2. <i>Morphologie des cristallites de sel au MEB</i>	207
3.4. Bilan des mesures de dilatométrie hygrique	209
<b>4. Conclusion</b>	<b>209</b>
<b>III. IMPACT DES SOLUTIONS SALINES ET DES PARAMETRES EXTERNES D'EVAPORATION SUR LA LOCALISATION DES SITES DE CRISTALLISATION</b>	<b>210</b>
<b>1. Dispositif et procédure expérimentale</b>	<b>210</b>
1.1. Montage	210
1.1.1. <i>Influence de l'agitation de l'air sur les paramètres climatiques</i>	210
1.1.2. <i>Distribution de l'air et positionnement des éprouvettes</i>	211
1.2. Evaporation des solutions salines	212
1.2.1. <i>Procédure expérimentale</i>	212
1.2.2. <i>Traitement des courbes d'évaporation</i>	213
1.3. Détermination des profils de distribution des sels	214
<b>2. Modifications des propriétés de transfert de fluide</b>	<b>215</b>
2.1. Influence de l'agitation de l'air sur les paramètres d'évaporation	215
2.2. Effet de la nature de la solution sur le séchage	218
2.2.1. <i>Chlorure de sodium</i>	218
2.2.2. <i>Sulfate de sodium</i>	221
2.3. Conclusion	224
<b>3. Mécanisme de transport des ions et répartition des sels</b>	<b>225</b>

3.1. Dualité entre advection et diffusion	225
3.2. Distribution des sels	227
<b>4. Conclusion</b>	<b>229</b>
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>229</b>

**PARTIE V : DURABILITE ET COMPATIBILITE DES  
PIERRES EN ŒUVRE** 233

**I. NOTION DE DURABILITE ET METHODES D'EVALUATION** 235

**II. EVALUATION DU COMPORTEMENT DES GRES A L'ALTERATION PAR  
LES SELS** 236

**1. Grès de carrière** 236

**2. Faciès exposés** 238

**III. INDICES DE DURABILITE ET EMERGENCE DE PARAMETRES  
SENSIBLES** 239

**1. Importance de la microstructure** 239

**2. Implication de la résistance mécanique et des propriétés de transfert** 241

**3. Incidence du coefficient de dilatation hydrique** 243

**4. Proposition d'un indice de durabilité adapté aux grès** 246

**5. Vers une approche de la compatibilité des faciès gréseux** 247

**IV-CONCLUSION** 249

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES** 251

**BIBLIOGRAPHIE** 253

**ANNEXES**

ANNEXE 1 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES FACIÉS GRESEUX

ANNEXE 2 : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET RESULTATS DE POROSITES A L'EAU

ANNEXE 3 : COURBES DE CAPILLARITE DES FACIÉS GRESEUX

ANNEXE 4 : DECOMPOSITION DES SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES  
MINERAUX ARGILEUX ( $F < 2 \mu\text{M}$ )

ANNEXE 5 : EFFET DE L'HUMIDITE SUR LA DILATATION DES GRES SALES. DESCRIPTION  
DE LA PHASE II

ANNEXE 6 : CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

ANNEXE 7 : DONNEES PETROPHYSIQUES

ANNEXE 8 : ARTICLES APPLIED CLAY SCIENCE ET SWBSS



## Index des figures

Figure I-1 : Vue de la façade principale de la cathédrale Notre Dame.	26
Figure I-2 : Reproduction des principales étapes de la construction.	26
Figure I-3 : Diversité des teintes de grès à Meules (galerie Goetz, flanc sud).	26
Figure I-4 : Subdivisions stratigraphiques simplifiées du Buntsandstein.	27
Figure I-5 : Illustrations des morphologies de croûtes gypseuses et de patines vernissées.	30
Figure I-6 : Localisation des colonnettes déposées lors de la restauration de la tour de Croisée.	31
Figure I-7 : Morphologies des altérations par les sels rencontrées sur la cathédrale de Strasbourg.	32
Figure I-8 : Désintégration granulaire des grès de la cathédrale.	32
Figure I-9 : Délitage et desquamation des grès de la cathédrale.	33
Figure I-10 : Modèle de répartition de déformations et de contraintes associées lors des phases de mouillage et de séchage.	36
Figure I-11 : Déformation courbe d'une plaque de pierre libre de contrainte : le warping.	37
Figure I-12 : Evolution de la déformation courbe dans le temps, modélisée et mesurée.	38
Figure I-13 : Modélisation de la distribution d'eau pour un cycle d'imbibition/séchage.	39
Figure I-14 : Schéma de distribution des minéraux argileux dans les pores.	40
Figure I-15 : Modèle de Rose.	42
Figure I-16 : Diagramme de Mollier ou diagramme enthalpique	43
Figure I-17 : Courbe d'évolution du rayon de Kelvin en fonction de l'humidité relative et évolution schématique de la saturation en eau aux étranglements de pore conduisant à la condensation capillaire.	45
Figure I-18 : Pressions s'exerçant à l'interface eau-air atmosphérique lors de l'ascension capillaire de l'eau dans un tube cylindrique.	46
Figure I-19 : Profil des vitesses s'exerçant à l'interface lors de l'écoulement de l'eau dans un tube cylindrique.	48
Figure I-20 : Mécanisme de piégeage d'air dans la porosité.	50
Figure I-21 : Distribution de l'eau autour des grains pendant le séchage décrivant trois phases.	53
Figure I-22 : Courbes types de séchage dans les milieux poreux, en fonction du temps et de sa racine carrée.	54
Figure I-23 : Description schématique de l'état d'un sel en fonction de la concentration de la solution et de la température.	57
Figure I-24 : Diagrammes d'équilibre du sulfate de sodium.	59
Figure I-25 : Evolution de la solubilité du sulfate de sodium en fonction de la température.	60
Figure I-26 : Représentation schématique de l'expérience réalisée par Laval 1853.	61
Figure I-27 : Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day (1905) avec une charge de 1 Kg.	61
Figure I-28 : Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day (1916) avec une charge de 190 g.	61

Figure I-29 : Etat d'un cristal sous contrainte en solution en fonction du degré de sursaturation d'après Correns	63
Figure I-30 : Evolution de la pression de cristallisation du sulfate de sodium en fonction de la sursaturation relative.	63
Figure I-31 : Pression de cristallisation d'un potassium d'alun en fonction de la méthode de calcul de l'activité de la solution.	63
Figure I-32 : Schéma de principe des contraintes radiales et tangentielles provoquant l'altération.	66
Figure I-33 : Représentation schématique d'un cristal confiné dans un pore où seules les faces du cristal à la paroi sont en contact avec la solution.	67
Figure I-34 : Evolution de la tension superficielle d'une solution aqueuse en fonction de la concentration massique du sel.	73
Figure II-1 : Localisation géographique des sites d'extraction des faciès gréseux.	78
Figure II-2 : Anneaux de "Liesegang" centimétriques sur un bloc de grès à Meules en carrière.	80
Figure II-3 : Aspect macroscopique des différents faciès gréseux de carrière	80
Figure II-4 : Aspect macroscopique de l'élément ancien et durable (SO).	81
Figure II-5 : Aspect macroscopique de la partie "saine" de l'élément de balustrade.	81
Figure II-6 : Distribution des tailles de grains par granulométrie laser	85
Figure II-7 : Photos MEB en électrons rétrodiffusés.	88
Figure II-8 : Aspect au microscope optique polarisant des différents faciès d'étude.	89
Figure II-9 : Représentation schématique des formes de pores dans un matériau poreux.	92
Figure II-10 : Image tomographique obtenue sur un grès à Meules.	92
Figure II-11 : Description des fractions effectives de la porosité dans les pierres granulaires.	93
Figure II-12 : Photos MOP des grès sur lames minces à double coloration.	96
Figure II-13 : Exemple de traitement d'image et d'évaluation des porosités (faciès R).	97
Figure II-14 : Evolution du rapport $Nt_A / Nt$ .	98
Figure II-15 : Essai porosimétrique en trois phases : drainage-extrusion-drainage.	100
Figure II-16 : Retrait du mercure à l'échelle d'un pore	100
Figure II-17 : Evolution de la pression de vapeur saturante du mercure en fonction de la température.	101
Figure II-18 : Evolution de la densité du mercure en fonction de la température.	101
Figure II-19 : Représentation schématique d'un pénétromètre pour solide.	101
Figure II-20 : Détermination du V.E.R	103
Figure II-21 : Courbe d'intrusion du mercure en fonction des rayons d'ouverture aux pores.	104
Figure II-22 : Courbes porosimétriques des faciès gréseux.	105
Figure II-23 : Proportions de porosité en fonction des classes de taille d'accès au pore.	107
Figure II-24 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau.	108
Figure II-25 : Illustrations des différents types de réseaux poreux en absorption capillaire.	110
Figure II-26 : Courbe de capillarité caractéristique des faciès gréseux.	111

Figure II-27 : Corrélation entre les coefficients de capillarité des différents faciès gréseux.	112
Figure II-28 : Courbes moyennes d'évaporation par faciès.	114
Figure II-29 : Relation entre la saturation hydrique critique $S_c$ et le coefficient de diffusion apparent $D^*$ .	115
Figure II-30 : Evolution du coefficient de diffusion apparent $D^*$ en fonction du coefficient d'ascension de la frange capillaire $B$ .	116
Figure II-31 : Représentation schématique de la double couche diffuse de Stern-Gouy-Chapman.	120
Figure II-32 : Evolution du pourcentage massique de la fraction fine récupérée en fonction du nombre de cycles.	124
Figure II-33 : Pourcentage massique total de fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ) des faciès.	125
Figure II-34 : Exemple de décomposition des spectres de DRX des fractions fines.	129
Figure II-35 : Quantité des phases argileuses identifiées dans les fractions $f < 2 \mu\text{m}$ .	131
Figure II-36 : Proportions relatives des cations échangeables des grès.	134
Figure II-37 : Représentation de l'accessibilité restreinte des molécules d'azote aux zone interfoliaires et inter-cristallites des agrégats argileux.	138
Figure II-38 : Corrélation entre les proportions relatives des phases argileuses (I+I/S+S) et les valeurs de surface spécifique mesurées à l'EGME.	139
Figure II-39 : Images MEB de la matrice du grès Vosgien R.	143
Figure II-40 : Images MEB de la matrice du grès à Meules L.	143
Figure II-41 : Images MEB de la matrice du grès à Meules G.	144
Figure II-42 : Images MEB de la matrice du grès à Meules B.	144
Figure II-43 : Images MEB de la matrice du grès à Meules Bj.	145
Figure II-44 : Images MEB de la matrice du faciès durable SO.	145
Figure II-45 : Images MEB de la matrice du faciès altéré SA.	146
Figure II-46 : Organisation de sphérules d'oxydes-hydroxydes de fer avec les minéraux argileux.	146
Figure II-47 : Images MEB de la bande de concentration d'oxy/hydroxydes de fer SOBO dans le faciès durable SO.	147
Figure III-1 : Montage expérimental de mesure dilatométrique.	154
Figure III-2 : Evaluation de la linéarité des capteurs entre $-1$ et $+1$ mm en fonction de la tension.	155
Figure III-3 : Force de rappel exercée par la tête du capteur.	155
Figure III-4 : Evaluation de la précision des capteurs	156
Figure III-5 : Suivi de la stabilité des capteurs "à blanc" au cours de trois cycles d'humidité-séchage.	157
Figure III-6 : Calibration de la réponse en tension de la sonde d'humidité relative.	157
Figure III-7 : Evolution de la variation relative de la dilatation hygrique pour deux éprouvettes.	158
Figure III-8 : Evolution de la dilatation hygrique des faciès de grès au cours de 3 cycles successifs d'humidification-séchage.	159
Figure III-9 : Définition graphique du paramètre $Z$ .	160
Figure III-10 : Comparaison des coefficients de dilatation hygrique moyens	163

Figure III-11 : Corrélation des coefficients moyens de dilatation hygrique en fonction des quantités massiques des minéraux argileux.	163
Figure III-12 : Corrélation entre les coefficients de dilatation hygrique en fonction de la surface spécifique totale des faciès.	164
Figure III-13 : Suivis dilatométriques lors de deux cycles d'imbibition-séchage de 4 éprouvettes.	167
Figure III-14 : Schéma de principe de la détermination graphique des vitesses de déformation en fonction de la racine carré du temps.	169
Figure III-15 : Cinétiques de déformation des faciès gréseux soumis à imbibition puis à un séchage.	170
Figure III-16 : Corrélation entre la vitesse d'expansion hydrique et le rayon d'accès aux pores.	170
Figure III-17 : Corrélation entre la cinétique de contraction et la quantité de minéraux argileux.	171
Figure III-18 : Corrélation entre la cinétique de contraction et le coefficient de diffusion apparent.	171
Figure III-19 : Relation entre les surfaces spécifiques des roches les dilatations hygrique et hydrique.	173
Figure III-20 : Importance de la composante hygrique et de la composante hydrique dans les phénomènes de dilatation des grès.	174
Figure III-21 : Corrélation entre le rapport des dilatations et les degrés de saturation intervenant dans les interactions hygriques et hydriques des grès.	174
Figure III-22 : Dérivée temporelle de la contrainte en fonction du temps après application d'une contrainte bloquée pour tous les faciès.	175
Figure III-23 : Estimation de la contrainte d'expansion hydrique pour deux valeurs de précontrainte bloquée.	175
Figure III-24 : Courbes contrainte-déformation en compression uniaxiale des faciès.	177
Figure III-25 : Relation entre les coefficients hydriques des différents faciès en fonction du rapport des modules élastiques.	178
Figure III-26 : Courbes contrainte-déformation représentatives des mesures des résistances à la traction par un essai brésilien.	180
Figure III-27 : Résistance à la traction des grès à l'état de saturation en eau en fonction de sa valeur à l'état sec.	181
Figure III-28 : Corrélation entre le coefficient de ramollissement et la quantité des minéraux argileux.	181
Figure IV-1 : Evolution de la masse des faciès de carrière en fonction du nombre de cycles de cristallisation.	186
Figure IV-2 : Etat final des éprouvettes de grès à la fin du test de cristallisation-dissolution des sels.	187
Figure IV-3 : Taux d'absorption massique en sel au cours des 3 premiers cycles.	186
Figure IV-4 : Plan expérimental par porosimétrie	188
Figure IV-5 : Suivi conductimétrique des bains de dessalement.	189
Figure IV-6 : Evolution de la masse des éprouvettes en fonction du nombre de cycles.	190

Figure IV-7 : Evolution des pertes de matière après dessalement en fonction du nombre de contamination.	190
Figure IV-8 : Evolution de la porosité ouverte au mercure $N_{Hg}$ après altération par les sels.	191
Figure IV-9 : Evolution de la distribution des accès aux pores avant et après l'application de 1, 2 et 3 cycles de cristallisation/dissolution de sulfate de sodium selon la procédure normalisée modifiée.	194
Figure IV-10 : Comportement dilatométrique d'un mortier contaminé par du NaCl sous l'effet de cycles d'humidité relative.	195
Figure IV-11 : Conditions expérimentales des mesures de dilatation thermique.	197
Figure IV-12 : Evolution du coefficient de dilatation thermique $\alpha_T$ des faciès avant et après contamination par une saumure de 180 g/l pour les deux sels.	198
Figure IV-13 : Conditions climatiques des essais dilatométriques des éprouvettes, et suivis dilatométriques des grès sains et des grès contaminés par du $Na_2SO_4$ à différentes concentrations.	201
Figure IV-14 : Conditions climatiques des essais dilatométriques des éprouvettes, et suivis dilatométriques des grès sains et des grès contaminés par du NaCl à différentes concentrations.	203
Figure IV-15 : Détail du comportement dilatométrique en période de haute humidité relative des grès contaminés avec une solution de $180 \text{ g.l}^{-1}$ de NaCl.	204
Figure IV-16 : Corrélation entre les cinétiques de dilatation des faciès contaminés à différentes concentrations de NaCl lors de la phase III à haute humidité relative.	205
Figure IV-17 : Cinétiques caractéristiques de la dilatation selon la contamination en NaCl lors du séchage.	206
Figure IV-18 : Aspects au MEB des cristallites de chlorure de sodium.	208
Figure IV-19 : Evolution de la vitesse du vent dans le dessiccateur en fonction de la distance au ventilateur.	211
Figure IV-20 : Suivis de la température et de l'humidité relative à l'intérieur du dessiccateur avec ou avec agitation de l'air en fonction du temps.	211
Figure IV-21 : Influence de l'agitation de l'air sur la vitesse d'évaporation de surfaces d'eau libre en fonction de la position des cristallisoirs dans le dessiccateur.	212
Figure IV-22 : Dénombrement des éprouvettes de test de chaque faciès lors des expériences d'évaporation d'eau et des solutions salines, sans et avec agitation de l'air.	213
Figure IV-23 : Courbes d'évaporation des faciès saturés en eau distillée en fonction de l'absence ou de la présence d'agitation de l'air.	216
Figure IV-24 : Corrélation entre les valeurs de saturation hydrique critique $Sc$ et les coefficients de diffusion reflétant les transferts en milieu insaturé, sans agitation de l'air, et avec agitation de l'air.	217
Figure IV-25 : Evolution des paramètres caractéristiques du processus d'évaporation avant et après contamination par une solution de NaCl, en absence et en présence de vent.	219

Figure IV-26 : Courbes d'évaporation des faciès gréseux sans agitation de l'air et avec agitation de l'air de deux éprouvettes	220
Figure IV-27 : Evolution des paramètres caractéristiques du processus d'évaporation avant et après contamination par une solution de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , en absence et présence de vent.	222
Figure IV-28 : Aspects des cristallisations sur la surface évaporante des faciès gréseux après séchage des éprouvettes contaminées par le NaCl et le Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	225
Figure IV-29 : Evolution du nombre de Pelet par faciès au cours des évaporations, sans agitation de l'air et avec agitation de l'air.	226
Figure IV-30 : Distribution des anions en fonction de la distance à la surface évaporante pour les différents faciès selon l'absence ou la présence d'agitation de l'air.	228
Figure V-1 : Représentation graphique de l'estimateur de durabilité aux sels PDE.	242
Figure V-2 : Comportement relatif des différents faciès fondé sur l'indicateur IA de résistance à l'altération par les sels.	243
Figure V-3 : Classification de la sensibilité à l'altération des roches gréseuses en fonction de la dilatation hydrique mesurée après 72h d'immersion $\epsilon(72)$ et du coefficient de ramollissement.	244
Figure V-4 : Représentation des classements graphiques appliqués aux faciès gréseux.	244
Figure V-5 : Représentation graphique des valeurs calculées sur l'ensemble des faciès d'étude, de l'indice de résistance aux sels IRD* modifié.	245
Figure V-6 : Indice de sensibilité à la contamination saline IS.	247

## Index des tableaux

Tableau I-1 : Humidité relative de l'air au contact de solutions salines sursaturées en fonction de la température.	58
Tableau II-1 : Description des faciès d'étude, de carrière et de référence.	82
Tableau II-2 : Composition chimique des grès obtenue par l'analyse ICP.	83
Tableau II-3 : Quantité de fer et proportion des formes oxydées par l'analyse ICP.	84
Tableau II-4 : Distribution de taille de grains par granulométrie laser.	85
Tableau II-5 : Caractères pétrographiques discriminants entre les faciès gréseux.	90
Tableau II-6 : Résumé des mesures de porosités, du coefficient de saturation et des masses volumiques.	94
Tableau II-7 : Evaluation de la porosité par analyse 2D sur lames minces.	96
Tableau II-8 : Résultats des mesures de porosimétrie au mercure.	106
Tableau II-9 : Résultats des isothermes d'adsorption	109
Tableau II-10 : Données moyennes des coefficients caractéristiques de l'absorption capillaire des faciès étudiés.	111
Tableau II-11 : Valeurs moyennes des paramètres caractéristiques des faciès au cours de l'évaporation.	114
Tableau II-12 : Propriétés des minéraux argileux purs	119
Tableau II-13 : Description des morphologies possibles des différents oxydes et hydroxydes de fer	121
Tableau II-14 : Données théoriques de la position de la raie (001) des minéraux argileux en fonction de différents traitements.	126
Tableau II-15 : Description des minéraux argileux, quantité et nature des phases minérales.	130
Tableau II-16 : Domaines de cohérence DC exprimés en nombre de cristallites pour chaque argile.	132
Tableau II-17 : Capacité d'échange cationique et bases échangeables.	134
Tableau II-18 : Résultats des mesures de surface spécifique SSA selon la méthode BET à l'azote.	137
Tableau II-19 : Mesure de la surface spécifique de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ) par la méthode EGME.	139
Tableau II-20 : Valeurs de la surface spécifique (SSA) évaluée par la méthode au bleu de méthylène.	141
Tableau II-21 : Données théoriques sur les oxydes de fer pour les techniques DRX et Raman.	147
Tableau III-1 : Dilatations hygriques des éprouvettes de longueur 6 et 8 cm.	160
Tableau III-2 : Pourcentage massique lors des cycles de variations.	161
Tableau III-3 : Valeurs des coefficients de dilatation hydrique.	168
Tableau III-4 : Etat de la saturation en eau à la fin des phases d'expansion et de contraction des faciès B et G.	168
Tableau III-5 : Paramètres de cinétique de dilatation hydrique.	169

Tableau III-6 : Modules d'élasticité des grès sec et saturés en eau et rapport des modules d'Young.	177
Tableau III-7 : Résultats des mesures de résistance à la traction par la méthode de l'essai brésilien.	179
Tableau IV-1 : Résultats des mesures de coefficient de dilatation thermique sur deux séries de grès.	197
Tableau IV-2 : Récapitulatif des conditions de saturation des éprouvettes en fonction du sel et des tailles d'éprouvettes testés lors des suivis dilatométriques pour des variations d'humidité relative.	200
Tableau IV-3 : Contaminations réelles en sel des éprouvettes de grès après imprégnation par des solutions salines de NaCl et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes concentrations.	200
Tableau IV-4 : Vitesses de dilatation VIII caractéristique de la phase III.	205
Tableau IV-5 : Résultat des coefficients de régression pour les différentes corrélations entre la vitesse de déformation VIII et la quantité de minéraux argileux et leur surface spécifique mesurée au bleu de méthylène (BM), pour les trois degrés de contamination.	205
Tableau IV-6 : Flux d'évaporation de l'eau et des solutions salines en fonction de l'agitation de l'air.	212
Tableau IV-7 : Paramètres d'évaporation sans et avec agitation de l'air.	215
Tableau V-1 : Classement de la résistance à l'altération par les sels des roches en fonction de l'indice de susceptibilité au sel SSI.	240
Tableau V-2 : Valeurs des indices de durabilité fondés sur les caractéristiques microstructurales, DDE et SSI.	241
Tableau V-3 : Résumé des valeurs d'indice calculées PDE, IA, et IRD* modifié.	246
Tableau V-4 : Classes de sensibilité des faciès déterminées en fonction de la valeur de l'indice de sensibilité à l'altération par les sels IS.	247
Tableau V-5 : Résultat de l'évaluation de la compatibilité des faciès d'étude selon l'indice IDC.	248



# **INTRODUCTION GENERALE**

Les matériaux de construction des édifices historiques du nord-est de la France et pour les plus prestigieux d'entre eux, la cathédrale de Strasbourg, sont des grès issus de formations du Buntsandstein, présents à l'échelle régionale dans de petites carrières de faible extension. Pour les besoins des restaurations, la sélection de faciès durables et compatibles entre eux revêt un enjeu majeur, d'ordre esthétique, éthique et économique.

L'appauvrissement des carrières régionales et la faible disponibilité en grès aux teintes variées ont incité les autorités en charge de l'édifice à exploiter des grès provenant d'horizons géologiques différents et à l'heure actuelle, à importer des grès de carrières allemandes. Malgré le soin apporté à leur sélection, fondé parfois sur des empirismes, il est encore bien difficile de justifier de la tenue de ces matériaux dans le temps, dont les caractéristiques sont pourtant très proches. La détermination de nouveaux critères de sélection, plus pertinents et susceptibles d'aborder de manière prédictive la durabilité des faciès de restauration demeure une préoccupation permanente.

Ce travail expérimental s'inscrit dans ce contexte et vise à apporter non seulement une meilleure connaissance des processus d'altération, mais aussi une aide à la décision en matière de sélection. Il consiste à répondre à la question suivante : *quelle stratégie faut-t-il mettre en œuvre pour comprendre l'altération différentielle des matériaux de substitution ?* La démarche expérimentale s'appuie sur l'étude comparative de faciès gréseux de carrière et de faciès mis en œuvre sur le monument et ayant développé des comportements opposés malgré des conditions d'exposition similaires.

Il se décompose en cinq parties :

- Dans une première partie, la problématique de sélection des faciès de grès inhérente aux monuments du nord-est de la France est exposée se fonde sur le cas particulier de la cathédrale de Strasbourg. Les concepts théoriques qui régissent les interactions et les mécanismes d'altération des grès en présence de solution sont ensuite rappelés. Les variations d'humidité et les sels véhiculés en solution constituent deux facteurs essentiels de leur altération, par les contraintes et l'effet de fatigue qu'ils impriment à l'échelle de la microstructure.
- La seconde partie est consacrée à la présentation des faciès d'étude et à la description plus fine de leurs propriétés de transfert en relation avec les spécificités des phases matricielles constitutives. Les méthodes utilisées et les limites des techniques de caractérisation de la microstructure et des propriétés de surface sont exposées et discutées.
- Dans une troisième partie, la contribution des propriétés minéralogiques et structurales sur le comportement hydro-mécanique des grès, est évaluée. L'étude de la réponse dilatométrique des grès soumis à des variations d'humidité et de saturation en eau a fait l'objet d'une attention particulière afin d'approfondir la compréhension du mécanisme de gonflement, et la nature des réactions qui se produisent au sein d'un milieu poreux libre de

contraintes. Elle est complétée par la caractérisation des propriétés mécaniques et de leurs évolutions en fonction de l'état de saturation en eau.

- Dans la quatrième partie, la sensibilité des faciès est mise à l'épreuve des sels dans le but de les discriminer. Trois approches complémentaires permettent de traiter cette question. Ainsi, un test de résistance à l'altération par les sels à forte concentration est mis en place. Le suivi multi-échelle qui y est associé permet d'approfondir le processus d'initiation des désordres. Afin d'appréhender les premiers stades d'altération, des solutions salines plus faiblement concentrées -et conformes aux teneurs reconnues sur les pierres des édifices- sont utilisées pour caractériser le comportement différentiel des faciès à partir de deux types de sels (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'implication des minéraux argileux dans les processus de dégradation par les sels est abordée par un suivi du comportement dilatométrique des faciès graduellement contaminés en sel, puis par l'exploitation de tests d'évaporation des grès contaminés par ces solutions salines. La complémentarité des deux approches, macroscopique et microscopique, fournit des informations sur la modification des paramètres de transfert des grès, la mobilité des sels et leur localisation dans les milieux poreux.
- Dans une cinquième et dernière partie, l'évaluation de la durabilité des faciès est discutée. La validité des indices de durabilité existants est testée et amène à la formulation d'un nouvel indice, spécifique aux faciès étudiés.

Ce travail s'inscrit dans la lignée des recherches traitant de l'évaluation prédictive de la durabilité des matériaux en œuvre sur les monuments historiques. Son originalité réside dans le développement d'une méthode de suivi dilatométrique adaptée à l'étude de l'incidence de la matrice argilo-ferrugineuse sur la tenue des matériaux.



**PARTIE I :**

**CONTEXTE PATRIMONIAL ET CONCEPTS  
FONDAMENTAUX**



## **I. PROBLEMATIQUE DES MATERIAUX DE REMPLACEMENT DES EDIFICES EN GRÈS DU NORD EST DE LA FRANCE**

Comme dans toutes les régions, les monuments sont construits en priorité avec des matériaux d'origine locale pour des raisons d'approvisionnement et de transport. Dans les contreforts du massif vosgien, le granite puisé sur place prédomine et a été largement employé pour édifier nombre de châteaux moyen-âgeux qui surplombent la plaine d'Alsace. Toutefois, ces constructions rivalisent peu en nombre avec celles réalisées en grès (châteaux du Fleckenstein, Lichtenberg, Falkenstein, Haut Barr, Lutzelbourg, Hohenbourg ou Haut Koenigsbourg) que l'on retrouve le long du fossé rhénan. Ces roches, plus abondantes à l'affleurement, permettaient un travail de taille plus aisé et les bâtisseurs mettaient un point d'honneur à utiliser le matériau local le plus noble. Les édifices les plus représentatifs en Alsace sont édifiés surtout en grès Vosgien et en grès à Meules pour les constructions les plus raffinées.

### **1. Edifice de référence : la cathédrale Notre Dame de Strasbourg**

Edifice symbolique exclusivement construit en grès, tous les regards convergent vers ce monument d'exception par ses dimensions, son élancement et l'extraordinaire finesse de ses décors sculptés. Très tôt, le chantier de la cathédrale est orchestré par la Fondation de l'Œuvre Notre Dame (OND) dont les premières mentions remontent à 1224-1228 (Nohlen, 2007). Véritable fabrique de l'édifice, son investissement à tous les niveaux de la construction, de la prospection à l'achat puis à l'exploitation des carrières autant qu'à la maîtrise d'ouvrage lui ont permis de perdurer à travers les siècles. Elle veille aujourd'hui à son entretien régulier et participe activement à sa restauration (Rapp, 2007).

La construction de la cathédrale débute en 1015 sous l'impulsion de l'évêque Werhner de Habsbourg. Après la transformation de la crypte et la reconstruction présumée du massif occidental jusqu'en 1150, la majorité des travaux d'édification se concentrèrent entre 1230 et 1439 avec comme point d'orgue, la construction de la flèche culminant à 142 m (figure I-1 et I-2) ce qui lui permit d'accéder au rang de plus haut monument de la chrétienté durant plus de 4 siècles (Van den Bossche, 1997 ; Schmückle-Mollard, 2004). L'édifice, classé sur la liste des Monuments Historiques en 1862 puis au patrimoine mondial de l'Unesco en 1988, se distingue par la multiplicité des teintes du grès, courant du jaune au rouge en passant par le gris, ce qui lui confère un étonnant patchwork chromatique (figure I-3).

De nombreux incendies mirent régulièrement à mal l'édifice. La révolution française, puis les bombardements importants des guerres de 1870 et de 1939-1945 ainsi que les tassements de terrains détectés au début du XX<sup>e</sup> siècle imposèrent un entretien constant et des interventions fréquentes.

Au cours du XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles, les conceptions d'intervention sont liées aux architectes ayant en charge le suivi de l'édifice. Ainsi, les architectes Gustave Klotz (1837-1880) ou Ludwig Arntz (1895-1903) prônaient l'importance de conserver les parties existantes et de ne pas en créer de nouvelles. Arntz critiqua fortement l'intervention de son prédécesseur, Frantz Schmitz (1890-1894) dont les travaux sur la façade sud apportèrent d'importantes modifications. L'exemple de la reconstruction de la tour de Croisée détruite par les bombardements de 1870 illustre les limites de ces différentes conceptions. Klotz fit appel à ses homologues parisiens dont Viollet-le-Duc pour l'aider à trancher sur le choix de la construction d'une "mître" gothique du XIV<sup>e</sup> siècle ou d'une tour d'inspiration romane préexistante pour laquelle ils penchèrent : "*donc pour être de notre temps, il faut conserver les édifices anciens dans leurs formes premières*". Bien que Klotz fut le premier à considérer la cathédrale comme un monument historique, et pourtant dans un souci d'unité de style, il érigea une tour néo-romane de sa pure invention portant dorénavant son nom, et faisant partie de ce que l'on appelle le *style rhénan de transition* (Bengel, 2007).

De nos jours, il s'agit de conserver les traces des différentes interventions passées, "*l'unité de style n'étant pas un but à atteindre*" comme le stipule la Charte de Venise (1964) qui apporta les fondements d'une vision internationale de la conservation des Biens Culturels. Au cours du XXI<sup>e</sup> siècle, les campagnes de restauration sont toujours importantes et régulières. Les dernières concernent la flèche (2002-2006) et la tour de Croisée ou tour Klotz (2007-2009) avec le souci permanent de sélectionner les meilleurs grès en termes de durabilité et d'esthétisme.



Figure I-1 : Vue de la façade principale de la cathédrale Notre Dame.

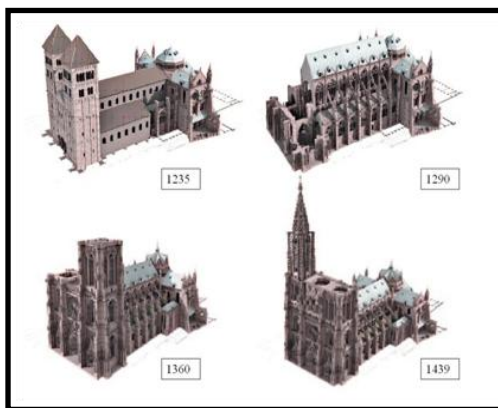


Figure I-2 : Reproduction des principales étapes de la construction (www.oeuvre-notre-dame.org).



Figure I-3 : Diversité des teintes de grès à Meules (galerie Goetz, flanc sud).



## 2. Grès de la cathédrale et émergence de la notion de qualité

Le grès à Meules constitue la pierre de construction principale de la cathédrale de Strasbourg à l'exception de la crypte, essentiel vestige du XI<sup>e</sup> siècle, érigée en grès Vosgien ou en grès des couches intermédiaires (Millot et al., 1967 ; Rapp, 2007).

Les grès Vosgien constituent la formation la plus importante du Buntsandstein Moyen (figure I-4) (-245 MA) dont l'épaisseur des bancs peut atteindre 350 à 400 mètres. Au sein de cette formation, on distingue deux types de grès Vosgien :

- les "grès tigrés" parsemés de petites taches noires d'oxyde de manganèse qui forment les niveaux inférieurs bien représentés dans le nord de l'Alsace ;
- les grès des niveaux supérieurs qui affleurent dans la région de Lichtenberg et qui présentent des teintes rose-claire à rouge-brun assez uniformes (Jeannette, 1980).

Ces grès présentent des grains assez grossiers, des galets quartzeux centimétriques et des nodules d'argiles ("galets mous") qui perturbent l'homogénéité macroscopique du faciès. La dimension plus grossière des grains rend leur utilisation peu propice à la réalisation de fines sculptures. Sur la cathédrale, la pierre de construction de la crypte semble appartenir à l'horizon inférieur tandis que les restaurations les plus récentes sont réalisées avec les grès des horizons supérieurs.

Les grès à Meules appartiennent à la formation des grès à Voltzia qui constituent la partie sommitale du Buntsandstein Supérieur (-225 MA) (figure I-4). Ce sont des grès à grains fins, de couleurs variées et dont l'épaisseur des bancs en carrière est comprise entre 5 et 15 mètres (Perriaux, 1961 ; Gall, 1971 ; Gross, 1978 ; Jeannette, 1981 et 1997 ; Mertz, 1991 ; Thomachot, 2002). La diversité des couleurs d'une carrière à l'autre ou au sein d'un même banc ainsi que la présence d'"anneaux de Liesegang" génèrent des veinages et impriment des marbrures qui justifient leur appellation plus commune de grès Bigarrés.

BUNTSANDSTEIN SUPÉRIEUR	Grès à Voltzia	Grès Argileux
		Grès à Meules
		Horizon à Plantes
Couches Intermédiaires		
BUNTSANDSTEIN MOYEN	Zone Limite-Violette	
	Conglomérat Principal	
	Grès Vosgien	
	Conglomérat Inférieur	
BUNTSANDSTEIN INFÉRIEUR	Grès d'Anweiler	
GRÈS PERMIEN		

Figure I-4 : Subdivisions stratigraphiques du Buntsandstein (d'après Perriaux, 1961).

En raison d'une dynamique de sédimentation différente des dépôts deltaïques (Gall, 1971 ; Jeannette, 2004 ; Gall, 2005), les grès à Meules montrent une stratification mieux marquée et une matrice argilo-micacée plus abondante que les grès Vosgiens (Jeannette et Mertz, 1984 ; Thomachot, 2002). Dans les localités où ces deux types de grès affleurent, les grès à Meules ont été préférentiellement sélectionnés comme pierre de construction (Jeannette, 1982).

Dès le XIX<sup>e</sup> siècle, les architectes montrent un intérêt croissant pour l'utilisation de matériaux de bonne qualité, notion qu'ils imposent aux conditions de livraison comme le fit G. Klotz : *"Les pierres à livrer doivent être tirées des couches les plus fines et les plus solides des carrières. Elles doivent également n'offrir aucune imperfection ni impureté, et doivent être de couleur rouge, uniforme, semblables aux pierres de taille de la cathédrale"* (archives de l'OND, 1888). C'est à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle que F. Schmitz met en exergue le rôle du matériau dans la pérennité des interventions et déplore des livraisons de pierres *"à gros grains, inappropriées pour la taille et dont la propension à absorber de l'eau n'amène aucune garantie sur la résistance du matériau aux conditions climatiques"* (archives de l'OND, 1890). Il lance alors une campagne de prospection de carrières potentiellement exploitables que poursuivra L. Arntz avec plus de 65 sites étudiés. Ce dernier préconise le stockage préalable des blocs afin d'évaluer leur propension à résister aux intempéries.

La sélection des matériaux à utiliser lors des restaurations n'est donc pas une préoccupation contemporaine, les critères de sélection antérieurs demeurent cependant assez vagues bien que les différents architectes aient affirmé leur préférence pour telle ou telle carrière. Ainsi, G. Klotz prêtait une attention particulière au grès de Wasselonne qu'il considérait comme le meilleur, tandis que F. Schmitz semblait privilégier le grès de Niederhaslach (Benech, 2009).

En 1967, Millot et al. constatent une accélération des dégradations d'éléments exposés depuis une trentaine d'année à tel point que l'intensité des altérations nécessite leur remplacement. En se basant sur la teneur en carbonate de différents faciès gréseux (grès à Meules, grès Vosgien et grès des couches intermédiaires), ils préconisent l'utilisation du grès Vosgien pour les travaux de restauration. Le grès idéal est alors défini comme un grès modérément lité ayant une porosité "suffisante", une granulométrie homogène, et présentant des consolidations secondaires post-sédimentation qui assurent une bonne cohésion.

La notion de qualité du matériau fait appel à sa capacité de résistance aux conditions d'exposition et à sa propension à ne pas développer d'altération. Avec l'évolution des connaissances et la volonté de plus en plus affirmée de favoriser la conservation au détriment de la substitution, on comprend aisément tant d'un point de vue économique qu'éthique, que le remplacement d'éléments tous les trente ans n'est plus envisageable.

### **3. Carrières d'origine de la cathédrale**

Certains faciès de grès en œuvre sur la cathédrale sont estimés pour leur remarquable résistance à l'altération ce qui justifie l'intérêt d'identifier les carrières d'origine et de prospecter des grès développant des caractéristiques semblables. Les critères pétrographiques traditionnellement pris en compte par les géologues pour identifier les sites d'extraction d'origine sont difficilement applicables aux grès lorsqu'il s'agit des grès à Meules. La superposition de lentilles d'extension latérale, métrique à pluri-decamétrique, l'imbrication des chenaux et les stratifications entrecroisées visibles dans les carrières, rendent compte de la difficulté de la tâche. Outre les écrits qui sont relativement peu nombreux sur les carrières d'origine (Rapp, 2007), d'autres critères doivent être considérés pour valider une origine possible, comme l'importance des fronts de taille anciens ou la puissance des bancs.

Dans son article de synthèse, Jeannette (1982) retrace en croisant les écrits d'architectes, d'historiens et de géologues, l'évolution du savoir sur les carrières d'origine de la cathédrale depuis le début du XIX<sup>e</sup> siècle, mettant au jour plusieurs incohérences. Ainsi, bien qu'il soit difficile d'évaluer l'étendue de la région citée, les carrières dites du Kronthal sont maintes fois mentionnées bien que ces carrières exploitent des niveaux de grès Vosgiens. Comme le spécifie Daubrée (1852), ce matériau aurait pu être utilisé dans la construction de la crypte et la partie byzantine mais pas pour les parties moins anciennes érigées en grès Bigarrés.

Les anciens sites d'extractions semblent se situer dans les régions de Dinsheim, Gresswiller, Brechlingen et Wasselonne (carrière de la Papeterie), consignées dans les archives de l'Œuvre Notre-Dame dès 1414. La proximité de ces carrières avec les rivières de la Bruche et de la Mossig ont pu permettre l'acheminement des blocs par voie d'eau jusqu'à Strasbourg. Néanmoins, le nombre restreint de sites paraît surprenant au regard de la diversité des teintes chromatiques et des volumes nécessaires. D'autres sites mal identifiés ont pu contribuer à l'édification de la cathédrale.

### **4. Principales formes d'altérations des grès**

Les désordres liés à la cristallisation des sels et en particulier au gypse en subsurface des pierres, ont été largement décrits (Arnold, 1976) de même que le rôle des apports atmosphériques et les mécanismes impliqués dans la cinétique des altérations (Winkler, 1987). Sur les grès des monuments alsaciens, l'altération par les sels constitue une problématique majeure au même titre que le gel.

#### **4.1. Encrassement gypseux et patine vernissée**

Les croûtes gypseuses se forment par réaction du dioxyde de soufre contenu dans l'air avec les particules de calcium véhiculées par l'atmosphère ou présentes dans le matériau. Ces pellicules pouvant évoluer vers des croûtes épaisses (figure I-5), se localisent dans les zones

humides non soumises aux pluies battantes et mènent à la fragilisation du grès par dessertissage des grains. Depuis la fin des années 1960, la diminution continue de la pollution atmosphérique soufrée en milieu urbain permet de relativiser l'importance de ces processus.

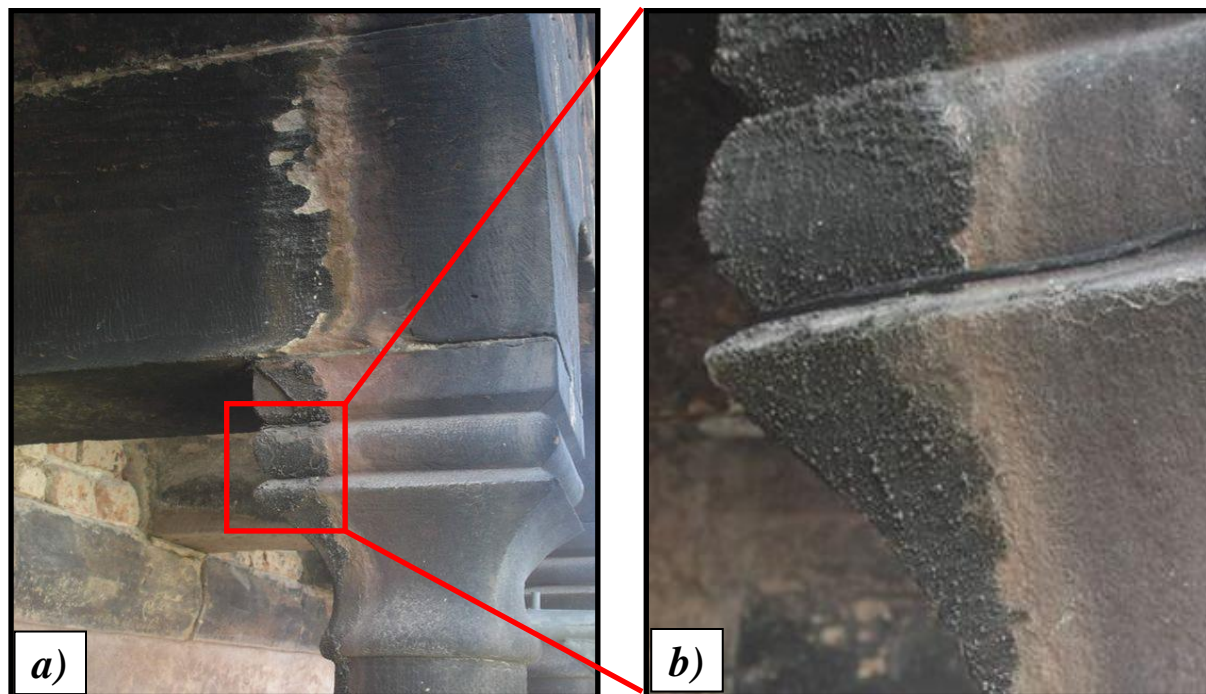


Figure I-5 : Chapiteaux des colonnes de la tour de Croisée (restauration 2007-2009). La formation de croûtes gypseuses scoriacées dans la partie abritée (coté gauche) contraste avec la finesse de la patine noire vernissée développée sur la partie exposée aux pluies (Cliché J-D Mertz, 2010).

Les patines vernissées (Jeannette, 1979 ; Thomachot, 2002 ; Thomachot et Jeannette, 2004 ; Thomachot-Schneider et al., 2008) qui se développent sur les grès affectent des surfaces exposées aux intempéries mais ne sont observées que sur des blocs non remaniés depuis plusieurs décades (Fritz et Jeannette, 1981). Cette patine se présente sous la forme d'un film enrichi en oxydes et hydroxydes de fer de 10 à 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, résultant d'une probable remobilisation d'éléments préexistants dispersés dans la roche. Sur une profondeur pouvant aller de 1 à 3 mm, les oxydes et hydroxydes de fer se concentrent vers la surface, réduisant par colmatage la porosité superficielle (Jeannette, 1980, 1981 ; Thomachot et Jeannette, 2004).

Ces zones enrichies en hématite pourraient résulter de l'altération des minéraux détritiques (biotites) ou de l'action des solutions réductrices qui percolent dans la roche (Fritz et Jeannette, 1981). On considère que les cycles d'imbibition-séchage sont responsables de la formation progressive de la patine qui entraîne une diminution de la capacité d'absorption d'eau, de la perméabilité et des propriétés d'évaporation des grès sur lesquels elle se développe (Thomachot-Schneider et al, 2008). Le caractère altérant de cette patine n'est pas clairement établi ; au contraire, Prosper Mérimée (1836) la considérait davantage comme une couche protectrice naturelle et mentionnait : "*Le munster est bâti d'un grès compact et très*

*fin, de couleur rose lorsqu'il vient d'être taillé, mais qui prend avec le temps une teinte foncée comme celle du fer exposé à l'air.[.../...]Sa couleur sombre ne nuit pas à l'effet de l'ornementation".*

Les patines vernissées affectent surtout les grès à Meules tandis qu'elles sont plus discrètes ou plus discontinues sur les grès Vosgien. Malgré quelques similitudes morphologiques lorsque la croûte gypseuse est fine, la formation de la patine (figure I-5) s'en éloigne puisqu'elle résulte de remobilisations de matières inhérentes au grès. Son éventuelle préservation fait encore débat du point de vue de la conservation de la pierre.

#### 4.2. Désagrégation granulaire, délitage et altération en plaque

Ces formes d'altération résultent de la réponse du grès aux sollicitations environnementales et climatiques. Agissant de manière combinée ou non aux variations de température comme dans le cas du gel, l'eau imprime des tensions dans les structures poreuses. Cet état de contrainte est susceptible de fragiliser le matériau et d'initier sa dégradation. Sur la cathédrale, les grès exposés au sud présentent des altérations plus rapides liées aux variations journalières de température plus importantes et à l'accélération des cinétiques de séchage (Millot et al., 1967), comme le révèlent les plans de restauration des colonnettes de la tour de Croisée (figure I-6).

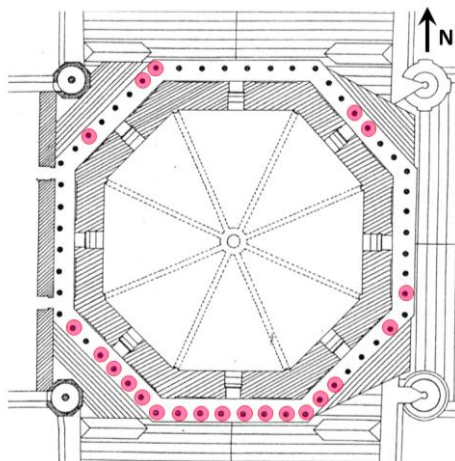


Figure I-6 : Plan de restauration de la tour de Croisée : les colonnettes encadrées correspondent aux éléments déposés puis remplacés lors de la campagne 2007-2009 (document fourni par l'Œuvre Notre-Dame).

Dès 1880, les archives photographiques successives des mêmes sculptures révèlent que des dégradations peuvent être imputées à la présence de sel et que certaines pièces ont pu être changées 2 à 3 fois au cours du siècle écoulé (Jeannette, 1979). L'altération par les sels est donc une problématique récurrente qui reste une des causes principales de détérioration des grès (figure I-7).





Figure I-7 : Différentes morphologies d'altérations liées à la présence des sels sur les grès de la cathédrale.

La désagrégation granulaire (Glossaire ICOMOS, 2008) correspond au dessertissage progressif des grains entraînant une perte irrémédiable de substance, une augmentation de la macrorugosité de surface et d'un point de vue patrimonial, une perte de lisibilité des éléments sculptés. Cette forme d'altération peut être due à de multiples mécanismes. Sur les grès à Meules, elle s'exprime souvent par la mise en évidence du litage et une accentuation des pertes de matière dans ces plans. Ces zones plus vulnérables apparaissent ainsi rongées au profit de zones plus dures et plus saillantes (figure I-8).

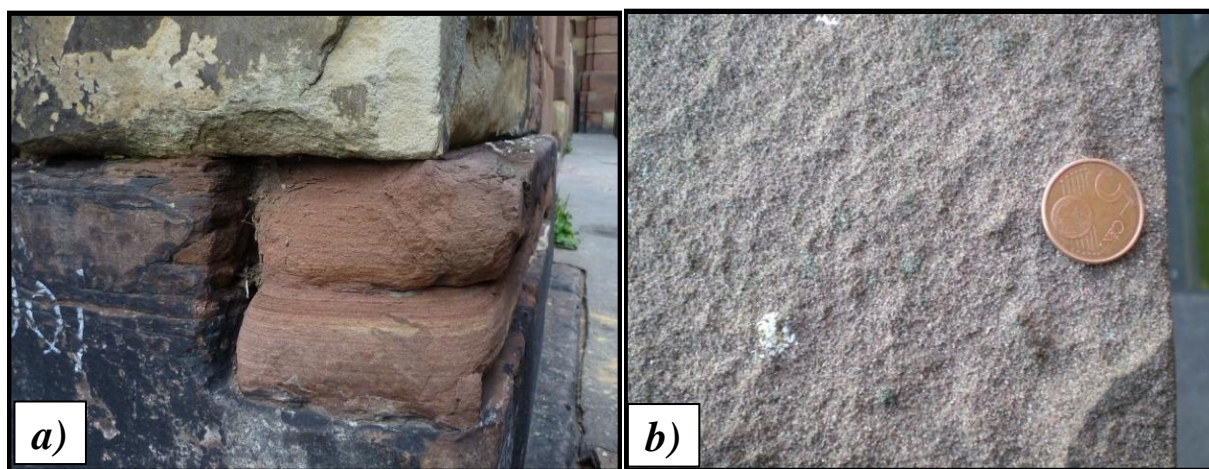


Figure I-8 : Formes d'altération des grès de la cathédrale de Strasbourg. *a*) désagrégation sableuse du grès situé dans la zone de remontées capillaires ; *b*) désagrégation granulaire superficielle due au gel (grès Vosgien, balustrades restaurées dans les années 1970).

L'altération en plaque s'exerce parallèlement à la surface exposée, de manière indépendante de la stratification, et se caractérise par trois zones distinctes : la plaque superficielle qui peut atteindre plusieurs millimètres voire 1 à 2 cm d'épaisseur, la zone médiane fragile constituée de cupules en voie de détachement et la zone non affectée plus en profondeur (Wendler et al., 1990).

Cette forme d'altération est imputée pour partie aux cycles répétés d'imbibition et de séchage des surfaces exposées aux pluies et aux forts contrastes d'humidité. Fréquemment

rencontrée sur les grès à Meules, elle serait favorisée par l'ensoleillement et l'effet du vent, en accentuant l'intensité des cycles. Le délitage est une altération en plaque qui s'exprime parallèlement au litage stratigraphique. Il affecte plus particulièrement les grès posés en délit comme les balustrades, les colonnettes, les pinacles et les statues (figure I-9).

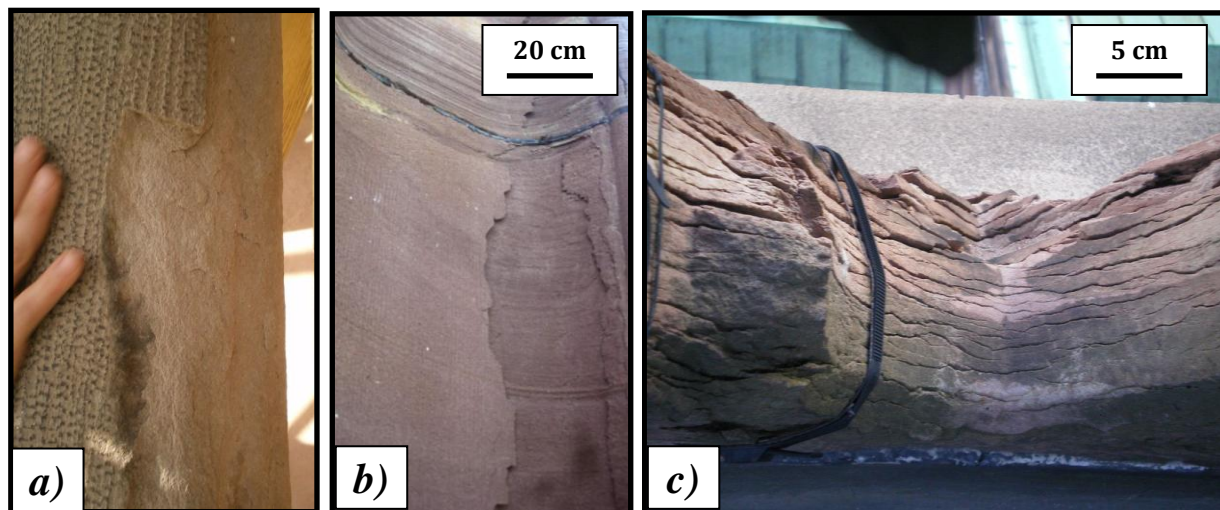


Figure I-9 : Illustration sur la cathédrale de Strasbourg du délitage et de la desquamation des grès à Meules. *a)* altération de l'épiderme bouchardé d'une colonne d'origine de la tour de Croisée ; *b)* déplaçage le long d'un parement courbe collectant les eaux de ruissellement ; *c)* délitage d'un élément sculpté de balustrade, nef sud.

## 5. Vers une recherche de faciès de substitution

L'évolution d'un édifice doit être appréciée à l'échelle des temps historiques. Chaque remplacement d'une pierre ancienne enlève une parcelle d'authenticité à l'édifice (Millot et al., 1967). L'emploi régulier du grès Vosgien pour les besoins des restaurations depuis les années 70, justifié en partie par sa plus grande disponibilité, a modifié la perception de l'édifice d'autant plus que la formation de la patine vernissée naturelle semble plus réduite.

Le choix des matériaux utilisés lors des restaurations actuelles est gouverné entre autres par des facteurs esthétiques qui tendent à recouvrir la multiplicité des couleurs originelles. La cathédrale étant principalement édifée en grès à Meules, la diversité des teintes qui caractérise ces grès, est un critère de sélection à prendre en considération afin de préserver la "merveilleuse diversité" (Bengel, 2007). Depuis plus de trois décennies, les maîtres d'œuvre qui se sont succédés ont alerté les autorités responsables non seulement sur le déficit de teinte des grès actuels mais aussi sur les disponibilités de plus en plus réduites de grès de qualité des carrières régionales. Les critères qui prévalent à la définition d'un grès dit de "bonne qualité" sont encore ouverts et divergent selon que l'on s'adresse à un architecte, un historien de l'art, un théoricien de la restauration ou un tailleur de pierre et ce, malgré l'intérêt croissant marqué pour la recherche de grès de qualité depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle.

La prospection et la sélection de pierres de restauration plus durables et compatibles avec les grès en œuvre fut et demeure une préoccupation constante. La présente recherche s'inscrit dans cette lignée d'investigations en tentant de préciser l'influence des paramètres les plus discriminants sur la résistance de plusieurs faciès gréseux afin de contribuer aux choix des matériaux les plus pertinents.

L'évaluation du remplacement durable des grès en œuvre trop dégradés n'est pas seulement appliquée aux restaurations de la cathédrale de Strasbourg. Elle constitue une problématique générale qui s'étend aux autres monuments alsaciens ou construits en grès à Meules.

## **II. COMPORTEMENT PETROPHYSIQUE EN PRESENCE D'EAU**

L'altération des pierres résulte de la combinaison de facteurs météorologiques, architecturaux et intrinsèques aux matériaux (Thomas, 1938 ; Camuffo et Bernardi, 1990 ; Dessandier, 1995). Bien que les roches dans le milieu naturel et les pierres en œuvre soient soumis aux mêmes facteurs d'altérations et développent des formes de détérioration similaires, les cinétiques d'altération des pierres en œuvre sont accélérées sur les édifices (Jeannette, 2004). Elles résultent de conditions d'exposition particulières : la pose en délit, la juxtaposition de pierres de qualité différente ou encore l'intercalation de mortiers entre les blocs pouvant eux-mêmes être source de sels.

### **1. Mécanisme de dilatation hydrique différentielle**

#### **1.1. Considérations macroscopiques**

En climat tempéré, les dégradations causées par le gel et le transfert de solutions sont très importantes (Niesel, 1981 ; Camuffo et Bernardi, 1990). L'eau participe aux processus de dégradation des pierres de manière directe ou indirecte en favorisant le développement biologique, l'accrochage des particules atmosphériques mais également en jouant le rôle de vecteur d'introduction et de transport des sels.

Les processus de dégradation qui en découlent sont régis par le type d'interaction qu'ils présentent : antagoniste, indépendante ou synergétique (Group report, 1996). Le premier cas fait référence à une association négative, les processus indépendants ne développent pas d'interaction tandis que le phénomène de synergie implique leur action mutuelle. Dans ce dernier cas, non seulement les processus impliqués s'additionnent mais ils peuvent en outre renforcer le caractère altérant. C'est typiquement le cas du processus de dilatation par imbibition d'une solution aqueuse, où il existe une contrainte exercée par la pression capillaire mais également une contrainte thermique due à la modification de température propre du matériau au cours de l'ascension de la solution.



Le matériau est ainsi en perpétuelle recherche d'un équilibre avec l'environnement extérieur, ce qui se traduit toujours par des variations dimensionnelles. Les roches magmatiques, souvent peu poreuses (< 1%), sont sensibles à la température tandis que les variations hydriques prédominent dans l'expansion des roches sédimentaires, souvent plus poreuses (jusqu'à 45%) (Weiss et al., 2004) bien que tous les types de roches soient affectés à différents degrés par les dilatations hydriques (Felix, 1983). D'une manière générale, l'augmentation de l'humidité et/ou de la température conduit à une expansion tandis qu'une diminution de ces mêmes facteurs se traduit par une contraction. La répétition des cycles climatiques entraîne ainsi l'apparition de contraintes résiduelles. Leur accumulation génère la création de microfissures le long des joints de grains qui correspondent aux premiers stades d'altération non visible (Felix, 1983 ; Hall et Hall, 1996 ; Snethlage et Wendler, 1996 ; Siegesmund et al, 2000 ; Koch et Siegesmund, 2004 ; Weiss et al., 2004 ; Warke et al., 2006 ). Les désordres occasionnés lors des premiers cycles sont d'autant plus importants qu'ils conditionnent l'évolution dans le temps de la réponse du matériau (Péjon et Zuquette, 2002 ; Scherer et Jimenez-Gonzalez, 2008).

Parce que les contraintes d'origine externe (température, humidité, pression du vent, etc...) s'amortissent avec la profondeur, une dilatation différentielle se développe entre la partie superficielle du matériau directement exposée et celle plus interne, non affectée (Millot et al., 1967 ; Wendler et al., 1990 ; Jimenez-Gonzalez et al, 2004 ; Mertz et Jeannette, 2004 ; Jimenez-Gonzalez et al., 2008). Cette différence de déformation au sein des pierres génère des contraintes en compression, en tension et de cisaillement le long des joints de grains. La répétition des cycles de déformation conduit à une fatigue suite à l'accumulation des contraintes. La dégradation peut alors s'exprimer si cet état de concentration-relaxation atteint un seuil critique propre au matériau (Weiss et al., 2004 ; Warke et al., 2006).

## 1.2. Expression de la contrainte et de la déformation

Par analogie avec les effets thermiques et en considérant les propriétés élastiques de la partie humide et de la partie sèche comme équivalentes, Jimenez-Gonzalez et al. (2002) ont proposé que la contrainte  $\sigma$  générée par un apport d'eau, se développe parallèlement à la surface et s'exprime selon l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{E\varepsilon}{1-\nu} \quad (I-1)$$

avec :  $E$ ,  $\varepsilon$  et  $\nu$  représentent respectivement le module d'élasticité (GPa), le coefficient de dilatation linéaire ( $10^{-4}$ ) et le coefficient de Poisson adimensionnel et qui, pour les roches, est généralement compris entre 0,25 et 0,3 (Mestat, 1993).

Considérant cette équation, Jimenez-Gonzalez et Scherer (2004) ont développé un modèle de répartition des déformations et des contraintes induit par une circulation de fluide à

l'échelle d'un bloc (figure I-10). La contrainte est d'autant plus importante que la différence d'épaisseur entre les deux régions du matériau est plus grande. En période de mouillage, la contrainte au sein de la partie superficielle qui se dilate est compressive. *A contrario*, lors du séchage du bloc, la partie superficielle en voie d'assèchement se contracte et génère une contrainte en traction qui peut excéder la résistance en traction de la pierre. Ces auteurs en concluent que l'altération lors des cycles imbibition-séchage se produit au cours du séchage, de manière d'autant plus efficace que la résistance en traction est plus faible que la résistance à la compression.

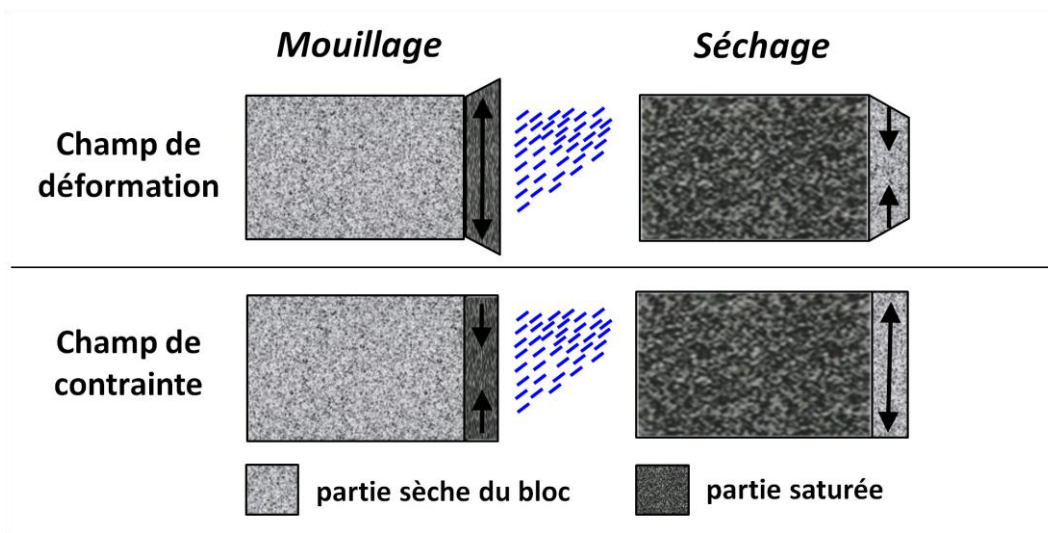


Figure I-10 : Modèle de répartition des déformations et des contraintes associées lors des phases de mouillage et de séchage (d'après Jimenez-Gonzalez et Scherer, 2004).

Cependant, les propriétés élastiques étant fonction de la saturation en eau, la contrainte en tension dans la partie superficielle sèche est amortie par les propriétés mécaniques de la partie saturée dont la masse est bien plus importante. De plus, le modèle considère un matériau entièrement saturé avant que n'intervienne le séchage, ce qui dans les conditions naturelles se restreint au cas des éléments sculptés. Il pourrait, en revanche, expliquer la différence souvent observée des formes de dégradation entre les parements droits et les sculptures (Jimenez-Gonzalez et al., 2008 ; Scherer, 2008).

Pendant la phase de mouillage, la compression de la partie superficielle humide qui se dilate, provoque une déformation courbe à l'interface entre les zones sèche et humide et génère des forces de cisaillement. Jimenez-Gonzalez et al. (2002, 2008), Jimenez-Gonzalez et Scherer (2004, 2006), Scherer et Jimenez-Gonzalez (2005) ont étudié cet effet et ont développé une méthode expérimentale de la mesure de la déformation courbe d'une plaque poreuse libre de contrainte lors d'un apport d'eau : le "warping". L'eau est amenée sur la partie supérieure de la plaque qui adopte une forme convexe en s'étirant tandis que la partie concave est comprimée (figure I-11).

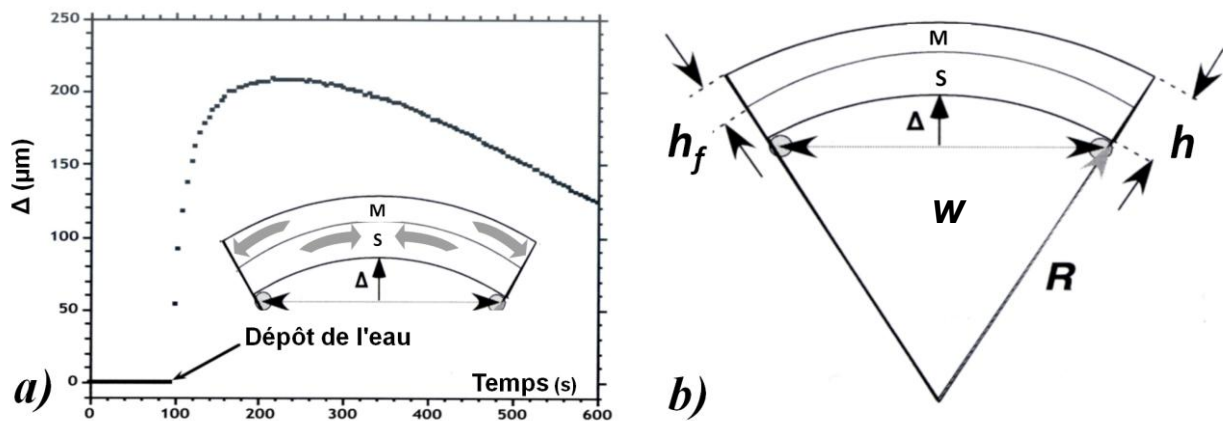


Figure I-11 : Déformation courbe d'une plaque de pierre (Brownstone) sans contrainte et soumise à un apport d'eau : le warping. a) : représentation de la déformation  $\Delta$  entre la partie mouillée  $M$  et la partie sèche  $S$  et mesure de la flèche  $\Delta$  en fonction du temps ; b) géométrie du système :  $R$ , le rayon de courbure,  $w$ , la distance entre les supports,  $h$  et  $h_f$ , les épaisseurs de la plaque et de la partie imbibée (d'après Scherer et Jimenez-Gonzalez, 2005).

La déformation verticale de la plaque est entièrement caractérisée par sa flèche  $\Delta$ . En se basant sur le modèle bicouche de Timoshenko (1925), l'expression de la déformation  $\Delta$  est fonction de la dilatation  $\varepsilon$ , du rapport des modules d'élasticité et du rapport  $z$  entre les épaisseurs de la zone humide  $h_f$  et de la plaque  $h$  du matériau considéré.

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

avec :  $w$  la contraction horizontale de la plaque ;  $c = E_{SAT} / E_{SEC}$  est le rapport des modules d'élasticité entre la partie saturée  $M$  et la partie sèche  $S$  ;  $z = h_f / h$  avec  $h_f$  l'épaisseur du front de pénétration d'eau normalisée et  $h$  l'épaisseur de la plaque.

La déformation courbe maximale  $\Delta_0$ , en se soustrayant des paramètres géométriques et dynamiques, est fonction de la dilatation et s'écrit (équation I-3) :

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

Plus la plaque poreuse est mince, plus la flèche  $\Delta$  est importante. La superposition des courbes modélisées et expérimentales ne coïncide que sur la première partie de la courbe (figure I-12).

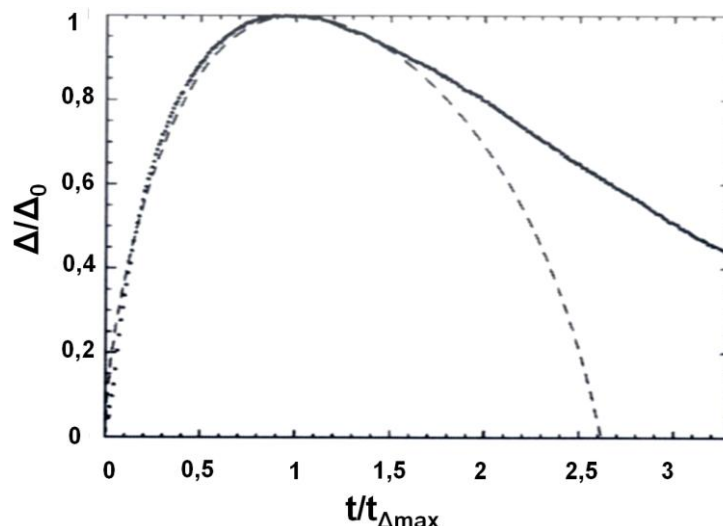


Figure I-12 : Courbes modélisée (en pointillé) et mesurée (en trait plein) du warping pour des valeurs de déformation courbe  $\Delta$  et de temps  $t$  normalisées par leurs valeurs maximales  $\Delta_0$  et  $t_{\Delta_{max}}$  (d'après Scherer et Jimenez-Gonzalez, 2005).

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 la relaxation mesurée et les paramètres calculés ( $\varepsilon$  et  $E_{SAT}/E_{SEC}$ ) à partir de la courbe modélisée diffèrent des valeurs expérimentales. La théorie élastique ne permet qu'une évaluation partielle et incomplète de la dynamique de la déformation courbe car elle s'affranchit des spécificités microstructurales et minéralogiques qui régissent les propriétés hydrodynamiques et mécaniques. Par exemple, la géométrie des structures de pores détermine la "force" des pressions capillaires. De même que la présence de minéraux argileux promeut des pressions de gonflement et des propriétés viscoélastiques aux pierres ; ces deux phénomènes interviennent de manière conjointe dans la déformation des matériaux lors de l'imbibition capillaire.

### 1.3. Distribution de l'eau lors d'un cycle imbibition-séchage

Lors d'un épisode de pluie sur un mur, la percolation de l'eau puis le séchage se produisent par la même surface. Jimenez-Gonzalez et al. (2008) prennent en compte cette réalité en introduisant dans les équations d'état des contraintes, une partie saturée, le front de mouillage, prise en sandwich entre deux zones sèches, la zone profonde non affectée et la zone superficielle qui a séché. En considérant des propriétés élastiques équivalentes et des limites de zone rectilignes, le front de mouillage calculé doit se situer très en profondeur pour que la contrainte générée dépasse la résistance en traction de la pierre, ce qui n'est pas conforme aux observations *in-situ*. Ces auteurs en déduisent que les contraintes mécaniques amenant à l'altération d'un bloc de pierre, s'exercent à l'échelle du millimètre.

Wendler et al. (1990) se sont intéressés à la répartition de l'eau lors d'un cycle imbibition-séchage et concluent à une redistribution Gaussienne de la teneur en eau dans un volume considéré en fonction de l'état de saturation (figure I-13). La variation du profil de

saturation en eau affecte plus particulièrement la partie située juste sous la surface (Hall et Hall, 1996), ce qui permet de repérer une "zone limite" en profondeur caractérisée par une teneur en eau à peu près constante au cours du cycle. C'est en deçà ou au voisinage de cette zone que la probabilité de générer des champs locaux de contraintes multiples (compression, tension, cisaillement) est la plus élevée.

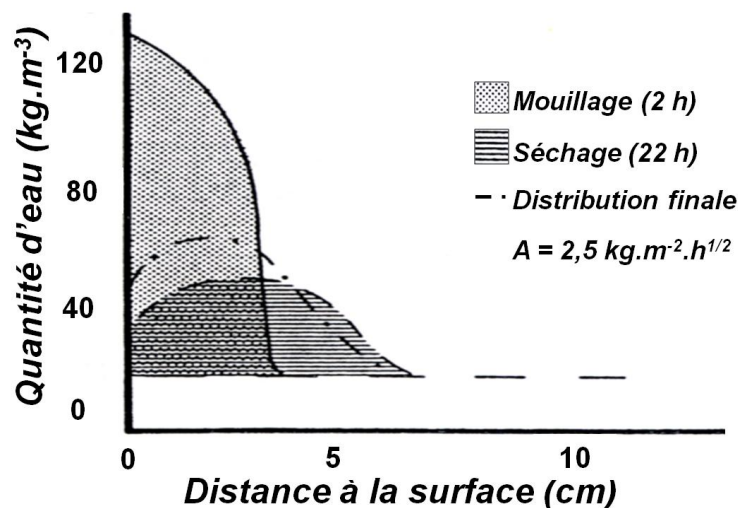


Figure I-13 : Modélisation de la distribution de l'eau dans les grès Sander Schilf, de coefficient de capillarité  $A$ , lors d'un cycle d'imbibition/séchage respectivement après 2 et 22 heures (d'après Wendler et al., 1990).

#### 1.4. Incidence de la microstructure et de la minéralogie sur la dilatation hydrique

La dilatation hydrique d'une pierre n'est pas strictement reliée à la porosité ou à la quantité d'eau absorbée (Felix, 1983, 1995 ; Mertz, 2006). Les structures de porosité (forme et répartition des pores, connectivité, tortuosité du réseau), la minéralogie et la fabrique (agencement et contacts des grains) interviennent dans la réponse dilatométrique mettant avant tout en jeu les forces capillaires (Olivier, 1979 ; Felix et Furlan, 1982 ; Mertz et Roumegoux, 2007 ; Ruedrich et al., 2011a). En raison des propriétés physico-chimiques particulières de nombreux phyllosilicates, Weiss et al. (2004) soulignent l'incidence des minéraux argileux et des micas bien que leurs cinétiques d'interactions avec l'eau ne soient pas du même ordre de grandeur. En ce sens, les minéraux argileux hygroscopiques développent des interactions fortes avec les molécules d'eau et les ions contenus dans les solutions de percolation (Van Olphen, 1977) ce qui entraîne leurs gonflements en fonction de leurs propriétés structurales ou morphologiques. Ces propriétés de gonflement influencent les propriétés dilatométriques des roches (Taylor and Smith, 1986 ; Delgado-Rodrigues, 2001 ; Weiss et al. 2004 ; Franzini et al., 2007 ; Benavente et al., 2008 ; Scherer, 2008 ; Wangler et Scherer, 2008 ; Ruedrich et al., 2011a) au même titre que les propriétés plastiques confèrent aux pierres des comportements viscoélastiques (Delgado-Rodrigues, 2001 ; Jimenez-Gonzalez et Scherer, 2004).

Scherer (2008) traduit sous une forme mathématique l'impact du gonflement des minéraux argileux sur la dilatation globale en fonction de leur localisation (figure I-14).

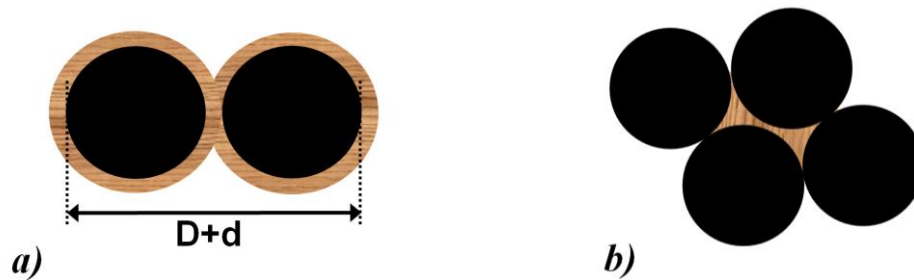


Figure I-14 : Schéma de principe de la localisation des minéraux argileux dans un assemblage de sphères isogranulaires. a) Enrobage continu et uniforme entre les grains ; b) Comblement des espaces intergranulaires (d'après Scherer, 2008).

Lorsque les argiles sont réparties sous forme de films ou de liserés autour des grains (figure I-14a), le gonflement de la roche  $\varepsilon_r$  est fonction du gonflement des argiles  $\varepsilon_a$  du rapport de taille entre l'épaisseur du film d'argile et la taille des grains (équation I-4).

$$\varepsilon_r = \frac{d\varepsilon_a}{D + d} \quad (I-4)$$

avec :  $d$  l'épaisseur du film d'argile et  $D$  paramètre de taille de grain.

En considérant le modèle d'inclusion où un minéral peut en contenir un autre de volume négligeable, l'impact des amas argileux concentrés dans les pores sur le gonflement des roches s'exprime de la manière suivante :

$$\varepsilon_r = \frac{2\nu_a\varepsilon_a}{1 + K_r/K_a} \quad (I-5)$$

avec :  $\nu_a$  la fraction volumique des argiles et  $K_r/K_a$  le rapport des modules de compression de la roche et des argiles. Les argiles étant très compressibles :  $K_r \gg K_a$ .

La réalité est sans doute plus complexe car cette formulation purement géométrique ne prend en compte ni le caractère hétérogène de la répartition des argiles (anisotropie minéralogique) ni les interactions entre les argiles et les grains. Elle permet néanmoins de percevoir le lien entre les propriétés de gonflement des argiles et de la roche. Ainsi, pour les grès, l'anisotropie dilatométrique est interprétée comme le reflet de la concentration préférentielle des argiles dans les plans du litage (Rodriguez-Navarro et al, 1997, 1998 ; Sebastian et al., 2008), favorisant l'expression de contraintes locales dans la pierre (Benavente et al., 2008 ; Jimenez-Gonzalez et al., 2008).

Lors d'une imbibition capillaire, la dilatation est proportionnelle à l'accroissement du degré de saturation en eau de la porosité accessible (Mertz et Jeannette, 2004). Lors du séchage, la cinétique de contraction diffère de celle de l'expansion et dépend de la continuité hydraulique de l'eau résiduelle dans le réseau poreux. Les paramètres cinétiques interviennent donc dans l'application des déformations et des contraintes. Cet état de fait amène Jimenez-Gonzalez et Scherer (2004) à considérer que des cinétiques d'évaporation lentes sont plus propices à l'expression d'une contrainte plus modérée.

Il semble ainsi que les altérations liées aux dilatations différentielles soient initiées par des précurseurs microstructuraux qui conditionnent l'apparition et la propagation des contraintes (Weiss et al., 2004) tels que les joints de grains, les plans de clivage, les microfissures ou le facteur d'anisotropie. La profondeur des défauts pourrait dépendre des propriétés d'absorption, de la dilatation et du taux de ramollissement des pierres qui décrit la perte des propriétés mécaniques avec la saturation en eau (Wangler et al., 2011).

Toutefois, le nombre limité d'études ne permet pas d'intégrer plus finement le degré d'implication réelle des structures de pores, des facteurs hydrodynamiques et des minéraux argileux (quantité, nature, morphologie, distribution et propriétés de surface) dans les phénomènes de dilatation et dans le développement des contraintes associées. Le suivi dilatométrique apparaît ainsi comme un outil de choix dans l'examen dynamique de la déformation et dans l'évaluation des paramètres qui déterminent sa sensibilité aux sollicitations externes.

Les contraintes mécaniques sont dépendantes du degré de saturation en eau des structures poreuses dont les géométries déterminent les propriétés hydrodynamiques des pierres.

## **2. Interactions eau-roche**

Un réseau poreux peut être représenté comme la succession de pores (évasements) reliés entre eux par des tubes capillaires plus fins (étranglements).

En 1963, Rose développe un modèle descriptif d'interaction et de transfert de l'eau au sein d'un pore en fonction de l'augmentation de la saturation (figure I-15). Dans ce modèle en deux dimensions, les parois des pores sont lisses et inertes de sorte que l'on ne considère que l'espace poral intergranulaire. C'est une simplification puisque les propriétés surfaciques des pores ainsi que les propriétés hygroscopiques de certains minéraux ne sont pas considérés. Néanmoins, il permet une description de l'évolution de la distribution d'eau au sein des pores avec l'augmentation du degré de saturation, et du type d'interaction entre l'eau et la paroi du pore.



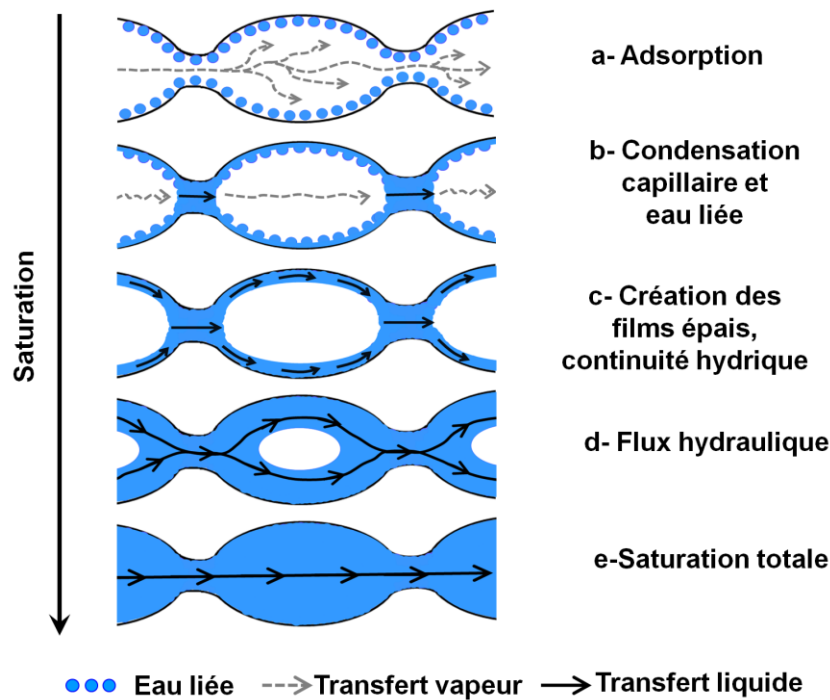


Figure I-15 : Schéma de principe du transfert de l'eau dans un pore avec l'augmentation de la saturation (d'après Rose, 1963).

### 2.1. Interaction hygrique (figure I-15, étapes a et b)

La quantité de molécules d'eau contenue dans l'air est généralement mesurée à l'aide d'une échelle relative dont la valeur maximale est définie par la pression de vapeur d'eau saturante  $P_{v_{sat}}$  déterminant le point de condensation, pour les conditions locales de pression et de température. L'humidité relative de l'atmosphère (HR) s'exprime selon la relation suivante :

$$\frac{P_v}{P_{v_{sat}}} = HR (\%) \quad (I-6)$$

avec :  $P_v$  la pression de vapeur d'eau dans l'air,  $P_{v_{sat}}$  la pression de vapeur saturante d'eau dans l'air.

L'humidité absolue correspond à la quantité d'eau contenue dans l'air, exprimée en masse d'eau par volume d'air sec. Cette quantité est fonction de la température du volume unitaire considéré. Le diagramme de Mollier (figure I-16) fournit une lecture directe de l'humidité absolue et de l'humidité relative en fonction de la température.



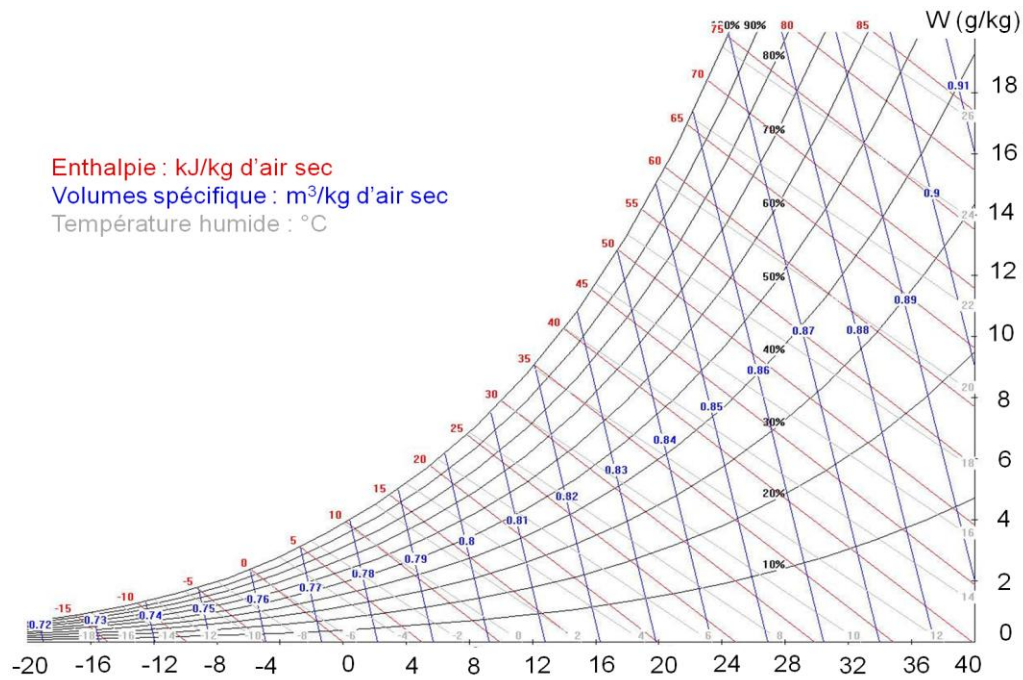


Figure I-16 : Diagramme de Mollier ou diagramme enthalpique. W : l'humidité absolue. (Fort, 2011)

Ainsi un volume d'air peut contenir d'autant plus de vapeur d'eau que sa température est plus élevée. Par conséquent, toute augmentation de la température diminue l'humidité relative.

L'adsorption de gaz sur un solide est une réaction spontanée (Fripiat et al., 1971). Sur une surface plane, l'adsorption de molécules d'eau est d'abord monomoléculaire puis devient plurimoléculaire avec l'augmentation de l'humidité relative. Les forces d'interactions impliquées dans ces deux processus sont de nature différente :

- l'adsorption chimique est responsable de l'adsorption monomoléculaire. Elle implique la formation de liaisons ioniques stables, d'énergie importante ( $>100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), jusqu'à saturation des sites d'adsorption ;
- la physisorption correspond à l'accrétion de couches successives de molécules d'eau sur la surface par le biais de liaisons de Van Der Waals (1873) ( $\approx 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Ainsi, l'augmentation des films d'eau aux parois des pores avec l'augmentation de l'humidité relative correspond au recouvrement progressif de l'eau liée par des films d'eau capillaire libre de circuler. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est peu influencée par la nature et l'état de la surface.

La présence de minéraux hygroscopiques dans un matériau favorise l'adsorption chimique tandis que la microrugosité des surfaces modifie l'adsorption plurimoléculaire. La cinétique d'adsorption et la quantité d'eau adsorbée sont donc fonction de l'état physico-chimique du solide et de l'aire de la surface disponible.

A l'échelle d'une pierre, la présence de rétrécissements dans la structure du réseau de pores est responsable de la condensation capillaire.

Lord Kelvin Thomson (1870) a montré que la pression de vapeur d'équilibre au dessus d'une surface courbe n'est pas la même qu'au dessus d'une surface plane. Il en a déduit une relation (équation I-7) entre l'humidité relative de l'atmosphère et la taille des pores dans lesquels l'eau peut condenser (figure I-17).

$$\frac{Pv}{Pv_{sat}} = \exp\left(\frac{-2\gamma V_M \cos\theta}{rRT}\right) \quad (I-7)$$

avec :  $\gamma$  la tension interfaciale (liquide-gaz),  $r$  le rayon de pore,  $\theta$  l'angle de contact et  $V_M$  le volume molaire.

De cette expression découle la valeur du "rayon de Kelvin"  $r_K$  qui correspond à la taille du plus grand rayon de pore dans lequel la condensation peut se produire (équation I-8).

$$r_K = \frac{-2\gamma V_M \cos\theta}{RT} * \frac{1}{\ln HR} \quad (I-8)$$

Pour des conditions normales de pression et de température,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , pour l'eau,  $\gamma = 71,99.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ,  $\theta = 0^\circ$  et  $V_M = 1,807.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ , il vient :

$$r_K = \frac{-1,05007.10^{-3}}{\ln HR} [\mu\text{m}] \quad (I-9)$$

En pratique, l'effet Kelvin commence à être perceptible dans un matériau si une fraction de sa porosité devient accessible pour des rayons de pores plus petits que  $0,1 \mu\text{m}$ . En d'autres termes, des condensations "endogènes" peuvent se produire pour des valeurs d'humidité relative inférieures à 100%. Dans les milieux poreux naturels, les mécanismes d'adsorption et de condensation capillaire sont conjoints mais la condensation capillaire devient dominante pour des valeurs élevées d'humidité relative ( $> 90 \%$ ) (Camuffo, 1998) (figure I-17).

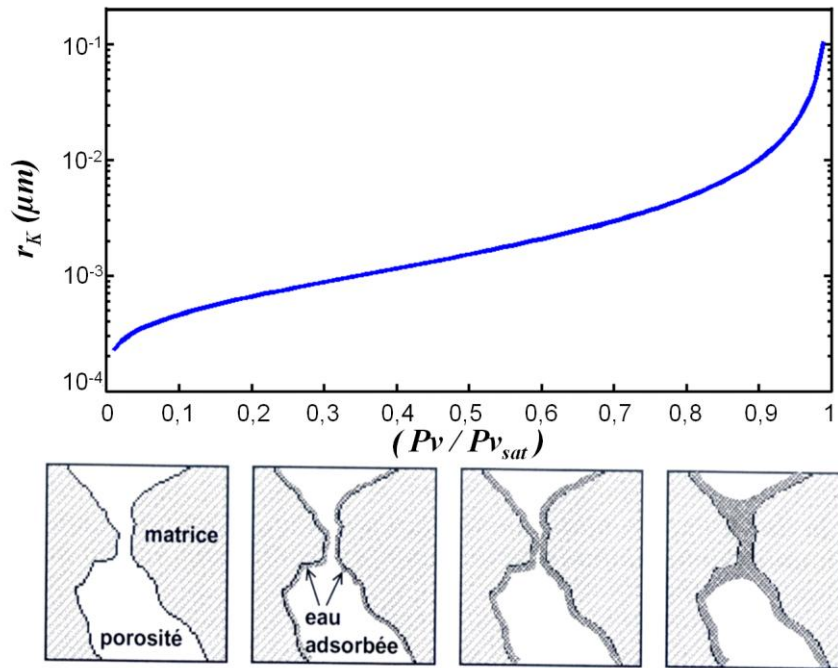


Figure I-17 : Evolution du rayon de Kelvin  $r_K$  et représentation schématique de la répartition de l'eau dans les réseaux poreux naturel avec l'augmentation de l'humidité relative  $(P_v / P_{v_{sat}})$  (d'après Rousset-Tournier, 2001).

La condensation capillaire dans la roche participe à l'accélération de la cinétique de transport des molécules d'eau dans la structure (Meng, 1992 ; Rousset-Tournier, 2001). Deux explications de ce phénomène sont avancées :

- le « site hopping » : les gradients de pression à faible distance entre les ménisques d'eau présents aux étranglements des pores et l'air en son centre, favorisent la diffusion des molécules d'eau dans l'air ;
- selon le modèle hydrodynamique, avec l'augmentation de l'épaisseur des films d'eau sur les parois, les molécules les plus distantes de la paroi ont une plus grande liberté de circulation.

Lors des cycles d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, on observe une hystérésis liée à la condensation capillaire, la masse du matériau en phase de désorption étant plus importante que sa masse lors de l'adsorption. Deux causes à ce phénomène d'hystérésis sont évoquées (Fripiat et al., 1971) :

- la différence d'angle de contact entre l'adsorption et la désorption lors de laquelle la surface peut être considérée comme totalement mouillante (Zsigmondy, 1911) ;
- la présence de microcavités dont les accès sont saturés (phénomène de bouteille d'encre). Ce cas décrit la situation où le pore ne peut se vider que si son ouverture est libre (Fitzner, 1993 ; Camuffo, 1998).

Pour que les sites condensés puissent se désorber, le rayon des étranglements doit être supérieur à la taille du rayon de Kelvin. Cette condition n'est vérifiée que lorsque la pression partielle de vapeur d'eau dans l'étranglement considéré devient suffisamment faible.

La distribution des accès aux pores et l'aire des surfaces disponibles jouent aussi un rôle primordial dans les phénomènes de sorption.

L'implication des phénomènes d'interactions hygriques dans l'altération des grès est souvent négligée (Camuffo et Bernardi, 1990) en raison des quantités réduites d'eau engagées par comparaison aux interactions hydriques. Dans les grès, les volumes d'eau mis en jeu par sorption ne sont pas très élevés. Pour une atmosphère de 95% d'humidité relative, Thomachot (2002) montre que la saturation en eau du grès Vosgien et du grès à Meules ne représente respectivement que 1,5 et 2,3%. Ces différences se justifient par la plus grande surface spécifique du grès à Meules.

## 2.2. Imbibition capillaire (figure I-15, étapes c, d et e)

L'invasion du réseau poreux par l'eau liquide se produit essentiellement par des remontées capillaires depuis le sol, des infiltrations ou lors des épisodes de pluie.

### 2.2.1. Force motrice de l'ascension capillaire

Lorsque l'on introduit la base d'un capillaire dans l'eau, la migration est spontanée. Un ménisque se forme à l'interface entre le fluide mouillant et le fluide non-mouillant, respectivement l'eau et l'air. De part et d'autre du 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-10 (figure I-18) :

$$P_C = P_0 - P_l \quad ( I-10 )$$

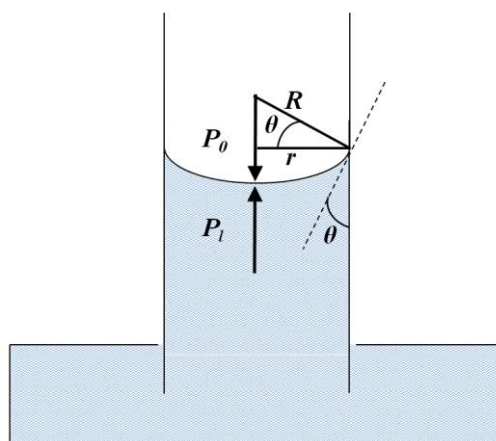


Figure I-18 : Représentation schématique des pressions à l'interface eau-air lors de l'ascension capillaire de l'eau dans un tube cylindrique en verre de section circulaire,  $r$  : rayon du capillaire,  $\theta$ , l'angle de contact eau-verre,  $P_0$ , pression de l'air atmosphérique,  $P_l$ , pression de l'eau et  $R$ , rayon de courbure du ménisque.

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. Il s'établit donc un équilibre entre ces deux pressions en fonction de la hauteur de la colonne d'eau (équation I-11).

$$P_C = gh_C \Delta\rho \quad (I-11)$$

avec :  $h_C$  la hauteur d'ascension capillaire (m),  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ) et  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre les deux fluides ( $\Delta\rho \approx \rho_{eau} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

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 négligeables les effets de la gravité à l'interface (équation I-12).

$$P_C = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (I-12)$$

En considérant un capillaire cylindrique de petit diamètre et de section circulaire, le ménisque prend une forme quasiment sphérique ( $R=R_1=R_2=r / \cos \theta$ ). L'équation de Laplace (équation I-13) s'écrit :

$$P_C = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (I-13)$$

avec :  $\gamma$  la tension superficielle de l'eau ( $72,8 \text{ mN/m}$  à  $20^\circ\text{C}$ ),  $\theta$  l'angle de contact de l'eau ( $\theta = 0^\circ$ ) et  $r$  le rayon du capillaire considéré.

En combinant l'équation (I-11) et l'équation de Laplace, il en découle la loi de Jurin qui établit la relation entre la hauteur maximale d'ascension capillaire  $h_C$  et le rayon  $r$  du capillaire (équation I-14).

$$h_C = \frac{2\gamma \cos \theta}{gr\Delta\rho} \quad (I-14)$$

Il existe donc une relation inversement proportionnelle entre ces deux grandeurs : plus un capillaire sera fin, plus la hauteur atteinte sera importante.

Outre ces considérations, cette relation intègre plusieurs simplifications (Mertz, 1991) :

- les approximations de Rayleigh (1925) sur les rayons de courbure du ménisque montrent que les corrections relatives à l'écart de sphéricité sont importantes pour des

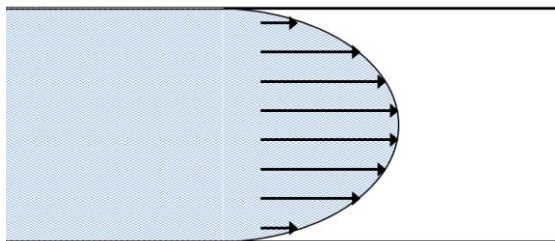
rayons capillaires supérieurs à 1 mm mais négligeables pour des rayons inférieurs à 100  $\mu\text{m}$  ;

- l'angle de contact  $\theta$  entre l'eau et le tube est considéré égal à  $0^\circ$ . En réalité, la valeur de l'angle de contact est modifiée 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 l'angle de contact n'est une constante que pour un équilibre hydrostatique donné.

### 2.2.2. Equation de Washburn

L'imbibition capillaire dépend des caractéristiques dimensionnelles du milieu, de la nature et des propriétés physico-chimiques du liquide d'imbibition. Le drainage correspond au contraire, au déplacement du fluide le plus mouillant par le fluide le moins mouillant, et nécessite par conséquent l'application d'une force externe.

La loi de Hagen-Poiseuille décrit le débit 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 (figure I-19). La vitesse maximale  $v_{max}$  atteinte par le liquide en mouvement au centre du tube cylindrique s'exprime selon l'équation I-15 et le débit  $Q$  selon l'équation I-16.



$$v_{max} = \frac{r^2 \Delta P}{4\eta L} \quad (I-15)$$

$$Q = \frac{\pi r^2 \Delta P}{8\eta L} \quad (I-16)$$

Figure I-19 : Profil des vitesses s'exerçant à l'interface lors de l'écoulement de l'eau dans un tube cylindrique selon Hagen-Poiseuille.

avec :  $\Delta P$  le gradient de pression,  $r$  le rayon du tube cylindrique,  $L$  la longueur du tube et  $\eta$  la viscosité dynamique ( $\eta_{eau} = 1,079 \cdot 10^{-2}$  Pa·s).

Dans les conditions naturelles d'imbibition et en considérant qu'un milieu poreux puisse être représenté par une succession de tubes capillaires droits, le débit d'eau suit la loi de Hagen-Poiseuille en assimilant la longueur du tube à la hauteur d'ascension capillaire ( $L=h_C$ ) et en considérant le gradient de pression comme exclusivement imputé à la pression capillaire ( $\Delta P=P_C$ ).

Au cours de la pénétration 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 la valeur de la pression capillaire dans l'équation de Hagen-Poiseuille, il en



découle la formulation de Washburn (1921). Elle permet de définir deux paramètres cinétiques A et B caractéristiques de la prise de masse en eau et de l'ascension de la frange capillaire d'un milieu poreux soumis à une imbibition (équation I-17, I-18 et I-19).

$$Q = \frac{\pi r \gamma \cos \theta}{4 \eta h_c} = \frac{dV}{dt} = \pi r^2 \frac{dh_c}{dt} \quad (I-17) \quad \left\{ \begin{array}{l} V = A\sqrt{t} \quad \text{avec} \quad A = \pi \sqrt{\frac{r^5 \gamma \cos \theta}{2 \eta}} \quad (I-18) \\ h_c = B\sqrt{t} \quad \text{avec} \quad B = \sqrt{\frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta}} \quad (I-19) \end{array} \right.$$

Lors d'une imbibition par capillarité 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 qui se produit lors de l'écoulement dans un tube cylindrique (Mertz, 1991). Malgré ces différences hydrodynamiques, Dussan et Davis (1974) ont montré que l'emploi des équations (I-18 et I-19) était justifié pour caractériser les phénomènes de capillarité dans les milieux poreux naturels.

La cinétique d'absorption capillaire est donc directement liée aux dimensions des pores et de leurs accès, représentés par un rayon moyen équivalent  $r$ . Les rayons de courbure des ménisques varient avec 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 modifie localement les pressions capillaires. Ainsi, pour des tailles de capillaire inférieures à  $0,1 \mu\text{m}$ , l'absorption capillaire est pratiquement inefficace (Winkler, 1994).

### 2.2.3. Mécanismes de piégeage d'air par ascension capillaire

Les pierres soumises à une imbibition d'eau dans les conditions naturelles sont très rarement saturées. Avec la pénétration du front d'eau, des volumes d'air peuvent être piégés dans le réseau ; ils ne participent pas aux mécanismes de transport liquide et sont localisés dans la partie centrale des plus grands pores.

Dès 1979, Bousquié a proposé deux mécanismes de piégeage d'une bulle d'air lors d'un phénomène de succion capillaire (figure I-20). Lors du cheminement de l'eau dans le réseau de pores, le court-circuitage de certains macropores par des capillaires plus fins est possible du fait de la différence de vitesse du fluide selon la taille des interconnexions. Pavone (1982) puis Mertz (1991) ont montré que la porosité piégée est d'autant plus importante que le rapport de taille entre les pores et leurs accès est grand. Le second mécanisme de piégeage est déterminé par la rugosité des surfaces de pores qui favorise la circulation de l'eau dans ces réseaux microporeux ; ce mécanisme est donc fortement influencé par les caractéristiques minéralogiques des pierres.

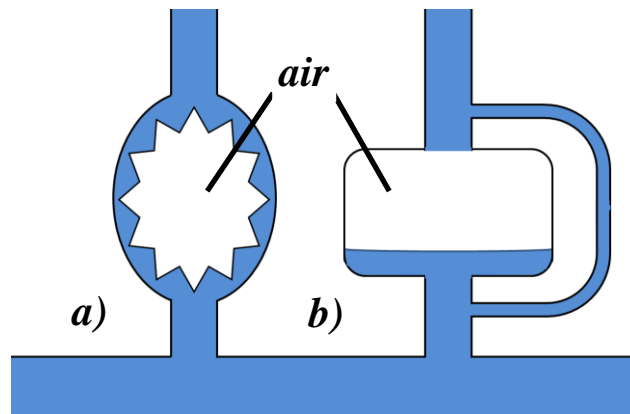


Figure I-20 : Mécanismes de piégeage d'air dans la porosité : a) par microrugosité ; b) par dérivation ou "by pass" (d'après Bousquié, 1979).

### 2.3. Séchage des roches

Les mécanismes mis en jeu lors de la désaturation en eau des roches ont fait l'objet de nombreuses recherches (Hammecker, 1993 ; Rousset-Tournier, 2001 ; Sghaier-Ben Chiekh, 2006).

#### 2.3.1. Concepts théoriques

L'évaporation des solutions correspond à la diffusion des molécules de vapeur d'eau dans l'air. La diffusion simple est définie comme un mécanisme de transfert d'entités élémentaires dans un milieu immobile (Cranck, 1975). Les équations qui régissent les transferts par diffusion ont été établies par Fick (1855) et sont analogues au transfert de chaleur ou de quantité de mouvement.

La première loi de Fick (équation I-20) traduit la vitesse de déplacement des molécules de vapeur d'eau lorsque deux masses de vapeur d'eau de pressions partielles différentes tendent à l'équilibre du système :

$$Q_d = -D\nabla C \quad (I-20)$$

Pour un flux unidirectionnel, l'équation se simplifie ainsi (équation I-21) :

$$Q_d = -D \frac{dC}{dx} \quad (I-21)$$



avec :  $Q_d$  densité massique du flux ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $x$  la distance séparant deux points (m) et  $C$  la concentration massique de vapeur d'eau dans l'air ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

Cette équation (équation I-21) n'est vérifiée que pour des valeurs d'humidité relative faibles. Avec l'augmentation de la concentration de 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 et Mazur (1962) et de De Vries et Kruger (1967), le coefficient de diffusion  $D'$  s'écrit (équation I-22) :

$$D' = D \frac{18 P_{\text{atm}}}{RT p_a} \quad (I-22)$$

avec :  $p_a$  la pression partielle d'air dans le mélange.

De manière simplifiée, l'expression du flux devient alors (équation I-23) :

$$Q_d = -D' \frac{dp_v}{dx} \quad (I-23)$$

avec :  $p_v$  pression partielle de vapeur d'eau.

Afin d'évaluer la répartition des molécules de vapeur d'eau dans le temps, il faut appliquer la deuxième expression de la loi de Fick (équation I-24) qui pour un flux unidirectionnel s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I-24)$$

En fonction des pressions partielles, cette équation devient l'équation I-25 :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = k \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (I-25)$$

avec :  $k = D / RT$

Pour une surface d'eau libre, la vitesse d'évaporation dépend uniquement des facteurs externes contrôlant les phénomènes de diffusion : température, humidité relative et agitation de l'air.

Dès 1993, Hammecker utilise un modèle de tubes capillaires pour simuler l'évaporation dans les roches et distingue deux cas de figures. 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 carrée du temps.

Ce modèle de tubes capillaires apparaît trop restrictif pour représenter de façon fidèle le séchage des roches car il occulte la géométrie des réseaux poreux et les interactions fluide-minéraux qui s'y produisent. Outre l'effet des facteurs environnementaux, l'évaporation est conditionnée par les paramètres de structure du matériau. En milieu insaturé, les transports dépendent de l'angle de contact solide/solution/air qui varie avec l'état de désaturation.

Dans les roches, 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 et Collis-George, 1950). Les cinétiques de transport en milieu insaturé intègrent deux notions fondamentales, la conductivité hydraulique et le potentiel matriciel (Buckingham, 1970 ; Hillel, 1971) :

- la conductivité hydraulique est maximale lorsque la structure est saturée, tous les pores participent aux phénomènes de circulation (Hillel, 1971) ;
- le potentiel matriciel reflète les forces motrices (d'origine interne) dues aux pressions capillaires qui s'ajoutent au gradient de pressions partielles de vapeur d'eau. La "magnitude" des pressions capillaires est liée à la courbure des ménisques d'eau qui fluctue avec la géométrie des structures de pore et l'état de saturation. Les rayons de courbure des ménisques diminuent avec la désaturation en eau du réseau augmentant les pressions capillaires dans les films d'eau résiduels.

Swartzendruber (1969) expose un modèle décrivant en trois classes le rôle des pores dans les processus de désaturation en fonction de leurs dimensions et des pressions capillaires qui s'y exercent :

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

### *2.3.2. Représentation macroscopique*

La répartition de l'eau dans un réseau composé de billes de verres a pu être observée au cours du drainage. Trois états de distribution de l'eau en fonction des pressions capillaires peuvent être distingués (Haines, 1927 ; Cealgske et Hougen, 1937 ; Pearse et al., 1949) (figure I-21).

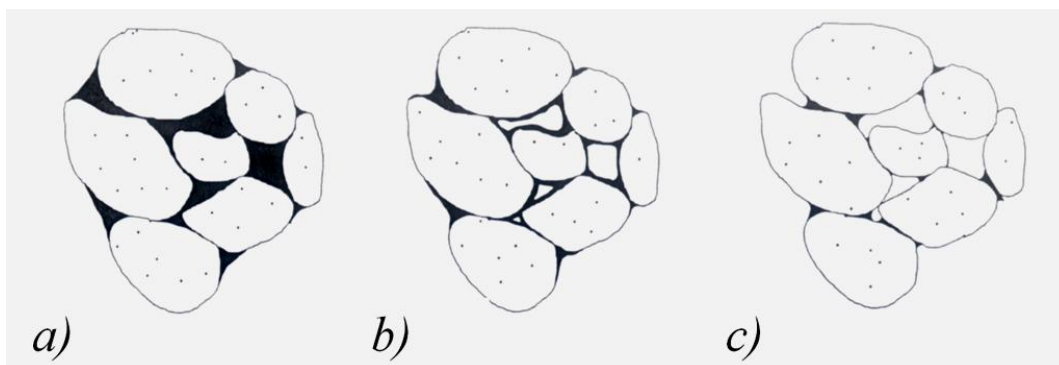


Figure I-21 : Distribution de l'eau au cours d'un séchage : a) stade capillaire ; b) stade funiculaire ; c) stade pendulaire (d'après Rousset-Tournier, 2001).

Le stade capillaire correspond à la saturation maximale des espaces intergranulaires pendant lequel l'eau ne présente pas d'interaction spécifique avec le matériau. Le stade funiculaire est marqué par la coalescence d'eau et sa persistance sur les bordures des grains tandis que la partie centrale des macropores intergranulaires est vidangée. Enfin, durant le stade pendulaire, 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.

Le séchage des matériaux poreux fondé sur ce modèle se décrit en deux phases principales.

La première phase I, la phase capillaire (figure I-22), se traduit par la circulation de l'eau liquide qui approvisionne la surface où l'évaporation se produit. Au cours de cette première phase, la réserve en eau dans le réseau est suffisante de sorte que le flux d'évaporation est constant ce qui permet ainsi de définir une vitesse d'évaporation, notée  $F$  (Rousset-Tournier, 2001). La désaturation est essentiellement gouvernée par des facteurs externes (température, humidité relative, vitesse du vent). Le débit d'eau constant incarne la continuité capillaire, processus qui traduit l'équilibre entre la diminution de la conductivité hydraulique et l'augmentation des pressions capillaires définies par le potentiel matriciel.

Lorsque débute le séchage des pierres, la saturation totale en eau est rarement atteinte de sorte que le stade capillaire 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 (cas d'une pluie). La répartition de l'eau s'apparente alors davantage à un état pendulaire, voire funiculaire pour les zones les plus profondes du matériau.

Avec la diminution 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. Les interconnexions entre les pores ne sont plus totalement assurées. La continuité capillaire se rompt progressivement même s'il peut persister des îlots de solution dans le réseau. Le flux d'évaporation commence à ralentir et la quantité d'eau résiduelle dans le réseau correspond à la saturation hydrique critique ( $S_c$ ), caractéristique du milieu (figure I-22a).

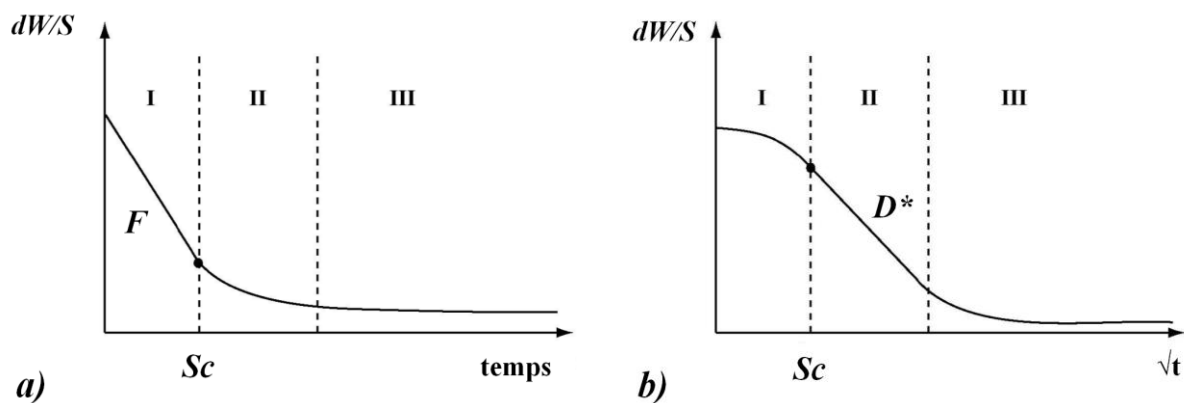


Figure I-22 : Caractéristiques du séchage dans les milieux poreux : a) en fonction du temps ; b) en fonction de la racine carrée du temps (d'après Hammecker, 1993). I : stade capillaire ; II : stade funiculaire ; III : stade pendulaire ;  $Sc$  : saturation hydrique critique ;  $F$  : le flux capillaire ;  $D^*$  : le coefficient de diffusion et  $dW/S$  : la perte de masse en fonction de l'aire de la surface évaporante.

$Sc$  marque le début de la deuxième phase de séchage II. C'est une phase de désaturation à flux décroissant (figure I-22a) 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 sur le transfert liquide, ce dernier devenant le mécanisme mineur. Cette désaturation caractéristique des transferts de fluide marque un flux constant en fonction de la racine carré du temps (figure I-22b). Cela permet de déterminer un coefficient de diffusion  $D^*$ , fortement influencée par les structures de porosité.

Certains auteurs (Hammecker, 1993 ; Rousset-Tournier, 2001) considèrent une troisième phase car des amas d'eau isolés peuvent subsister au sein de la structure. La dynamique des transferts est néanmoins drastiquement réduite en comparaison des deux premières phases de séchage. Elle correspond à la quantité d'eau résiduelle adsorbée à l'équilibre avec les conditions d'humidité ambiante. En 1937, Cealgske et Hougen définissent une saturation irréductible égale à 6% pour un empilement de particules isogranulaires le plus compact.

L'évaluation des phénomènes de transport mixte dans l'évaporation des matériaux poreux reste délicate car elle est perturbée non seulement par la présence de minéraux hygroscopiques qui entretiennent des interactions fortes avec les molécules d'eau, mais aussi par la localisation et l'agencement de ces phases dans le réseau ouvert.

### III. ALTERATION PAR LES SELS

L'altération par les sels est une des principales causes de dégradation des pierres en œuvre (Arnold et Zehnder, 1990 ; Camuffo, 1998). De nombreux auteurs considèrent que les contraintes générées par la croissance des cristaux de sel dans les milieux poreux peuvent

dépasser leur résistance mécanique. L'obtention de ces conditions propices à l'altération dépend de multiples facteurs (cinétique et amplitude des température et humidité relative, état de la solution interstitielle, nature des sels, connectivité du réseau poreux, résistance à la traction,...) qui interviennent tous de manière combinée. L'état actuel des connaissances s'appuie sur des travaux récents (Rijners, 2004 ; Lubelli , 2006 ; Bourguignon, 2009 ; Desarnaud, 2010) qui soulignent la complexité des phénomènes mis en jeu dans les processus de cristallisation et des différentes théories associées.

## 1. Cristallisation et croissance cristalline

La précipitation d'un sel résulte de la mise en contact de deux espèces solubles qui réagissent entre elles pour former un solide de structure organisée et régulière appelé cristal. C'est un processus complexe qui fait intervenir (Pacary, 2008) :

- la force motrice de cristallisation, relative à l'écart entre la concentration et la solubilité d'un composé ;
- la nucléation, c'est-à-dire la phase de formation de microcristallites thermodynamiquement stables nommées germes ou nucléi ;
- la croissance *sensu stricto*, qui correspond à un état de plus grande stabilité dès que le germe a atteint une taille critique.

### 1.1. Croissance cristalline en solution

La solution liquide représente un système binaire soluté-solvant où la croissance d'une phase stable, le sel, se produit au détriment de la phase instable, le soluté. La croissance cristalline est un exemple de transition de phase, l'équilibre thermodynamique entre la fraction molaire du soluté et le solvant est déterminé par la solubilité  $S$  de l'espèce cristalline considérée (équation I-26) :

$$S(T) = \exp \left[ \left( \frac{-\Delta H_{diss}}{RT} \right) + \left( \frac{\Delta S_{diss}}{R} \right) \right] \quad (I-26)$$

avec :  $\Delta H_{diss}$ , la variation d'enthalpie de dissolution et  $\Delta S_{diss}$ , la variation d'entropie de dissolution

Selon l'équation de Gibbs-Duheim (équation I-27), l'équilibre thermodynamique entre la solution et le cristal ionique reflète la différence de potentiel chimique, c'est-à-dire la force motrice responsable de la cristallisation ou de la dissolution du cristal.

$$\Delta\mu = \left[ \left( \frac{d\Delta G}{dn} \right) \right]_{T,P} \quad (I-27)$$

avec :  $\Delta\mu$ , la variation de potentiel chimique,  $\Delta G$ , la variation d'enthalpie libre et  $n$ , le nombre de molécule du soluté.

Lorsque le système abaisse son énergie libre ( $\Delta G > 0$ ), la réaction de cristallisation est spontanée. Il vient :

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_{eq} > 0 \quad (I-28)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT_0 \ln a_i \quad (I-29)$$

avec :  $\mu_l$ , le potentiel chimique de la solution,  $\mu_{eq}$ , le potentiel chimique pour une situation d'équilibre,  $\mu_i^0$ , le potentiel chimique standard et  $a$  l'activité.

En assimilant l'activité des solutions à leur concentration, la différence de potentiel chimique  $\Delta\mu$  est une fonction du degré de sursaturation de la solution  $C/C_{eq}$ .

$$\Delta\mu = RT_0 \ln \left( \frac{C}{C_{eq}} \right) \quad (I-30)$$

avec :  $C$  la concentration de la solution et  $C_{eq}$  la concentration à l'équilibre.

La croissance cristalline traduit donc la réaction spontanée se produisant lorsque la concentration de la solution est supérieure à la concentration à l'équilibre de l'espèce cristalline. La cristallisation est initiée par la formation de nucléi stables au sein de la solution. La croissance cristalline se poursuit ensuite par apport de matière à la surface du cristal : le soluté brise alors ses liaisons avec le solvant pour former de nouvelles liaisons avec le cristal entraînant son augmentation de volume.

## 1.2. Influence des paramètres externes sur la croissance cristalline

La transition de phase régissant l'équilibre entre le soluté et le solvant lors de la cristallisation dépend de la concentration et de la température (figure I-23). L'espèce ionique passe progressivement du domaine de stabilité sous sa forme dissoute en solution où la cristallisation est impossible, au domaine de cristallisation spontanée. La transition passe par une région métastable où la solution est saturée. Bien que l'état de sursaturation critique ne soit pas atteint, une croissance lente est possible. De plus, l'humidité relative contrôle l'évaporation de la solution, entraînant l'augmentation de sa concentration. L'équilibre thermodynamique est alors déplacé et favorise la croissance cristalline.

La présence d'impuretés en solution stimule la réaction de cristallisation par nucléation hétérogène et permet la formation des cristaux dans la zone métastable.

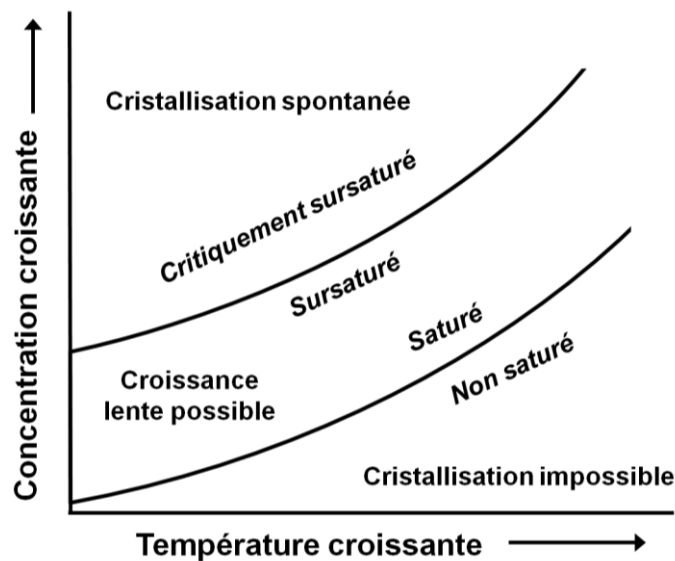


Figure I-23 : Domaines de stabilité d'un sel en solution en fonction de la concentration et de la température (d'après Winkler, 1994).

La présence d'une contrainte limite la croissance d'un cristal car elle diminue la surface d'échange entre le cristal et la solution restreint l'accessibilité des faces et réduit la diffusion des ions en solution. Selon le principe de Riecke (1894), un cristal contraint présente une solubilité plus élevée qu'un cristal non contraint. Dès 1977, De Boer puis Steiger (2005a) ont établi une corrélation entre l'application d'une contrainte et l'augmentation de la solubilité du cristal. La vitesse de croissance et en corollaire la morphologie des cristallites, sont subordonnées à l'application d'une contrainte plus élevée et anisotrope.

Par conséquent, l'aspect cinétique intervient dans la croissance cristalline en favorisant l'apparition de défauts cristallins et la modification des symétries de cristallisation. La morphologie d'équilibre des cristaux est obtenue à faible sursaturation (Sunagawa, 1981).

### 1.3. Hygroscopicité des sels

Les cristaux de sel présentent un caractère hygroscopique qui résulte des interactions positives entre les espèces ioniques et les molécules de vapeur d'eau de l'atmosphère.

Dans un système fermé, il s'établit un équilibre entre un solvant et sa phase vapeur. La masse d'air étant négligeable par rapport à la masse du solvant, un changement de la phase vapeur n'aura que peu d'influence sur la phase liquide. A l'inverse, une solution sursaturée en sel au sein d'un système fermé influence l'humidité relative du volume d'air considéré ce qui justifie l'utilisation des solutions sursaturées en sel pour fixer l'humidité relative de l'air lors d'essai en chambre climatique (Tableau I-1).

Sel	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
LiCl	11,3±0,4	11,3±0,4	11,3±0,3	11,3±0,3	11,3±0,2	11,3±0,2	11,2±0,2
MgCl <sub>2</sub>	33,5±0,2	33,3±0,2	33,1±0,2	32,8±0,3	32,4±0,1	32,1±0,1	31,6±0,1
MgNO <sub>3</sub>	57,4±0,3	55,9±0,3	54,4±0,2	52,9±0,2	51,4±0,2	49,9±0,3	48,4±0,4
NaCl	75,7±0,2	75,6±0,1	75,5±0,1	75,3±0,1	75,1±0,1	74,9±0,1	74,7±0,1
KCl	86,8±0,4	85,9±0,3	85,1±0,3	84,3±0,3	83,6±0,3	83,0±0,3	82,3±0,3
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,2±0,8	97,9±0,6	97,6±0,5	97,3±0,5	97,0±0,4	96,7±0,4	96,4±0,5

Tableau I-1 : Valeurs de l'humidité relative de l'air (%) au contact de solutions sursaturées de sel en milieu fermé (d'après Greenspan, 1977).

Dans un système ouvert, le volume d'air est considéré comme infini. L'équilibre entre le solvant et l'air est contrôlé par l'air ambiant et l'état du sel dépend alors de l'humidité relative. L'hygroscopicité d'un sel correspond à son pouvoir d'adsorption de molécule d'eau et à la formation de liaison hydrogène à la surface du sel. Si la quantité d'eau apportée par l'atmosphère est suffisante, il se produit un phénomène de déliquescence. L'humidité relative à partir de laquelle le sel se transforme en solution ou sous une forme plus hydratée est définie comme l'humidité relative d'équilibre du sel considéré,  $HR_{eq}$ .

- si  $HR < HR_{eq}$ , le sel se trouve sous forme solide ou moins hydratée ;
- si  $HR > HR_{eq}$  le sel se dissout ou passe à un état d'hydratation supérieur.

L'hygroscopicité du sel est d'autant plus grande que son humidité relative d'équilibre est faible et que sa solubilité est grande. La pression et la température font varier la solubilité et influencent également l'humidité relative d'équilibre (Steiger, 2005c).

#### 1.4. Propriétés du chlorure de sodium et du sulfate de sodium

Le nombre de phases de cristallisation stables et métastables ainsi que les différentes propriétés des espèces cristallines dépendent de la nature du sel considéré. Deux sels, le NaCl et le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui sont des agents de contamination reconnus pour leur caractère nuisible et agressif vis-à-vis des matériaux de construction et fortement répandus dans le cas des monuments historiques (Projet UE SCOST, 2002), seront détaillés ici.

##### 1.4.1. NaCl

Le chlorure de sodium présente deux phases stables de cristallisation dont la phase dihydratée qui est souvent négligée dans les processus d'altération car sa formation n'est



possible que pour des températures inférieures à 0,1°C (Williams et Robinson, 1981). La solubilité de la phase anhydre, de cristallisation cubique, varie peu avec la température et son humidité relative d'équilibre fluctue autour de 75% (tableau I-1).

La morphologie des cristaux dépend des paramètres de transition de phase mais est peu affectée par les conditions environnementales (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). Lors du séchage, plus l'HR est faible, plus le nombre de cristaux est réduit et ils cristallisent sous la forme cubique (croissance à faible degré de sursaturation). En revanche, si l'HR est élevée, la cristallisation du sel se produit sous forme dendritique (croissance à fort degré de sursaturation).

#### 1.4.2. $Na_2SO_4$

Le sulfate de sodium est un sel beaucoup plus complexe qui présente cinq polymorphes anhydres, dont la thénardite (phase V de forme prismatique) stable à température ambiante, et la phase III métastable, qui cristallise en dendrites.

Ce sel présente également deux phases hydratées, le décahydrate (mirabilite) stable pour des températures inférieures à 32,4°C tandis que l'heptahydrate, métastable, est observé en dessous de 24°C (figure I-24a et b). Récemment, Genkinger et Putnis (2007) ont mis en évidence une nouvelle phase hydratée, l'hexahydrate, également métastable.

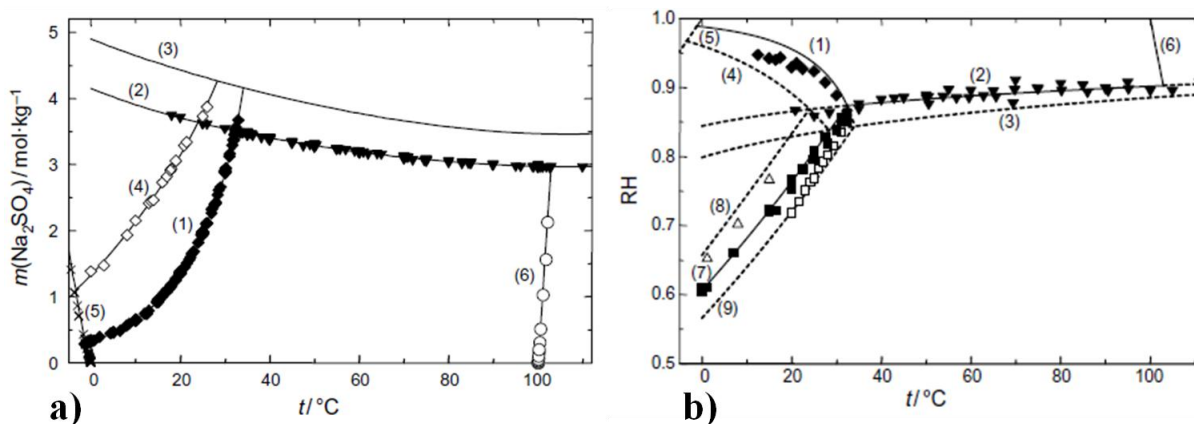


Figure I-24 : Diagramme d'équilibre du sulfate de sodium : a) diagramme de phase, molalité en fonction de la température ; b) Représentation des domaines de stabilité en fonction de la température et de l'humidité relative (RH) dans un système fermé à l'équilibre (d'après Steiger et Asmussen, 2008).

(1)  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (mirabilite) ; (2)  $Na_2SO_4$  (V) (thénardite) ; (3)  $Na_2SO_4$  (III) ; (4)  $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$  ; (5) température de gel ; (6) température d'ébullition ; (7)  $Na_2SO_4$  (V)- $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , (8)  $Na_2SO_4$  (V)- $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ , (9)  $Na_2SO_4$  (III)- $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .

La température influence fortement la solubilité du  $Na_2SO_4$  (figure I-25) et l'HR d'équilibre de ces différentes phases (figure I-24b).

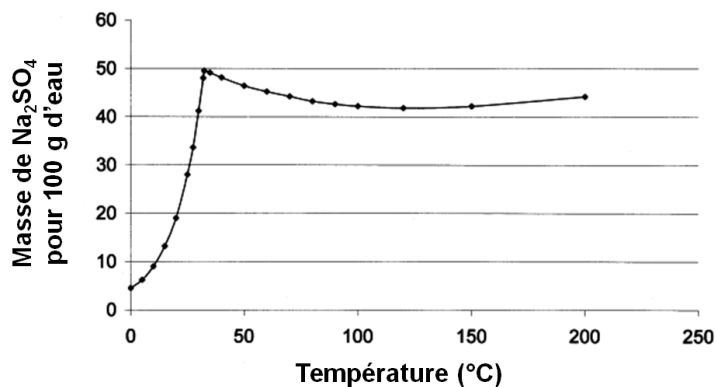


Figure I-25 : Evolution de la solubilité du sulfate de sodium avec la température (d'après Wikipedia).

Les phénomènes de transition de phase des polymorphes anhydres sont affectés par les chemins thermiques (chauffage et refroidissement) qui conditionnent les phases formées et leur stabilité (Bobade et al., 2009). D'autres observations ont été validées concernant les phénomènes d'hydratation. La formation de la mirabilite à partir de la thénardite ne se produit pas par insertion directe de molécules d'eau dans le réseau cristallin. Il y a dissolution de la thénardite formant une solution sursaturée à partir de laquelle la mirabilite cristallise pour des HR > 50% (Doehne et al. 1999 ; Rodriguez-Navarro et al., 2000). Pour des valeurs d'humidité relative plus faibles, la thénardite ou un mélange thénardite-phase métastable est mis en évidence. L'augmentation de la vitesse de sursaturation s'accompagne d'une augmentation du ratio thénardite/mirabilite.

En ne considérant que les phases stables, l'effet destructif du sulfate de sodium est attribué à la sursaturation de la solution par rapport à la mirabilite par dissolution de la thénardite (Flatt, 2002 ; Tsui et al., 2003). Actuellement, un intérêt croissant est porté sur le rôle des phases métastables, et notamment sur les relations entre l'heptahydrate et la mirabilite. Des études récentes sur la cristallisation du sulfate de sodium à partir d'une solution de thénardite au sein d'un matériau poreux (Rijniers, 2004 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008a ; Hamilton et Hall, 2008 ; Saidov et Pel, 2008) démontrent que l'heptahydrate est préférentiellement formé et que la mirabilite n'apparaît que pour des températures inférieures à 0°C. Puisque plusieurs phases peuvent coexister, on ne peut exclure qu'un degré de sursaturation différent d'une phase par rapport à l'autre, favorise la croissance cristalline mais cette hypothèse n'est pas confirmée (Steiger et Asmussen, 2008). Tous ces auteurs s'accordent cependant sur le fait que les contraintes induites par la cristallisation du sulfate de sodium se produisent lors de la phase de mouillage avec la dissolution de la thénardite.

Les propriétés des sels sont également influencées par la présence d'autres sels. Price et Brimblecombe (1994) constatent un changement de l'humidité relative d'équilibre d'un sel en présence d'un autre sel et considèrent que le mélange ainsi formé peut avoir un pouvoir altérant renforcé (Robinson et Williams, 2000). Sawdy et Heritage (2007) confirment qu'un mélange de plusieurs sels entraîne une modification de leurs humidités relatives d'équilibre respectives.

## 2. Théories sur l'altération par les sels

Les mécanismes impliqués dans l'altération par les sels sont de nature chimique et physique. La différence de cinétique entre ces deux mécanismes étant importante, l'aspect chimique est souvent négligé (Benavente et al., 1999) au profit de la contribution purement physique et mécanique.

### 2.1. Pression de cristallisation

#### 2.1.1. Expérimentations et équation de Correns

Les expériences anciennes de cristallisation sous contrainte en solution sont à la base de la théorie de la pression de cristallisation.

En 1853, Lavalle fut le premier à évoquer la possibilité qu'un sel puisse croître sous son propre poids (figure I-26). Becker et Day (1905) ont montré qu'avec l'évaporation de la solution, un cristal sous contrainte peut croître dans la direction de la contrainte, jusqu'à 1 cm pour des masses jusqu'à 1 kg (figure I-27).

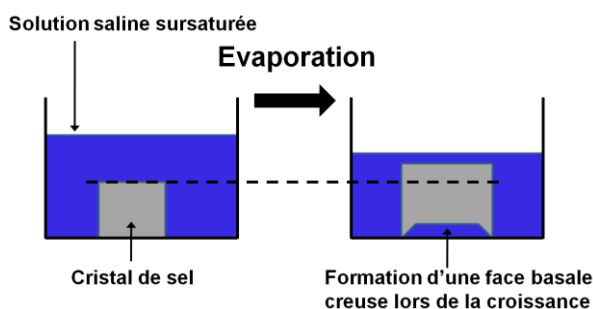


Figure I-26 : Représentation schématique de l'expérience réalisée par Lavalle 1853 (d'après Desarnaud, 2010).

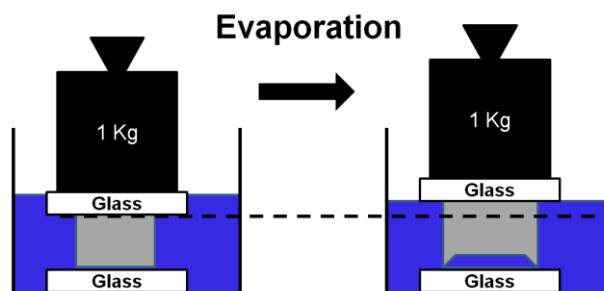


Figure I-27 : Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day (1905) avec une charge de 1 Kg (d'après Desarnaud, 2010).

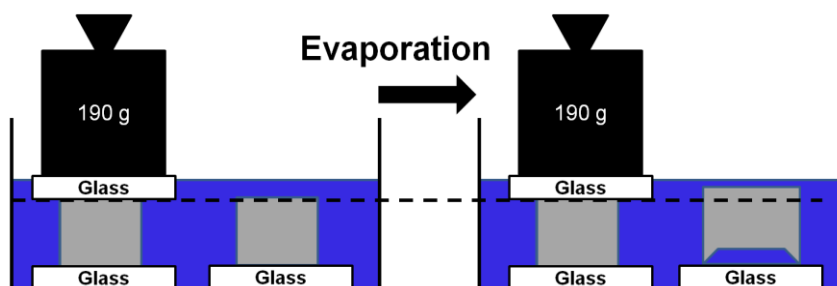


Figure I-28 : Représentation schématique de l'expérience de Becker & Day (1916) avec une charge de 190 g (d'après Desarnaud, 2010).

Ces expériences ont été confirmées par Taber (1916) lors d'expérimentations en laboratoire. Les faces contraintes d'un cristal sont donc capables de croître au détriment des faces non contraintes bien que les déplacements soient limités par l'importance des charges appliquées et par la croissance des autres faces. Il conclut que la croissance cristalline ne peut se produire que si un film de solution est en contact permanent avec le cristal, permettant la

diffusion des ions. Lors de l'expérience, la gravité impose un gradient de concentration au sein de la solution. La concentration plus forte à la base du cristal ainsi que la faible accessibilité de la face inférieure du cristal réduisent la diffusion qui se localise sur les arrêtes, justifiant la création d'une cavité creuse sur la face basale du cristal au contact avec le fond du bûcher. Cependant, dans la configuration où des cristaux contraints et non contraints sont en solution, l'augmentation de volume n'affecte que les cristaux non-contraints au détriment du cristal contraint qui lui, peut même présenter des dissolutions (figure I-28).

Thomson (1862) exprime thermodynamiquement que la solubilité d'un cristal augmente lorsqu'il est soumis à une pression linéaire ; ainsi, pour une solution de même concentration, un cristal non contraint est en solution sursaturée. En se basant sur ces travaux, Correns et Steinborn (1939) puis Correns (1949) proposent une équation, l'équation de Correns, dans laquelle la pression de cristallisation est fonction du degré de sursaturation de la solution (équation I-31), en considérant comme négligeable l'augmentation du volume du cristal avec l'augmentation de la contrainte  $P$ .

$$P = \frac{RT}{V} * \ln\left(\frac{C}{C_{eq}}\right) \quad (I-31)$$

avec :  $P$ , la pression qui contraint le cristal.

L'équation de Correns suggère que la croissance d'un cristal contraint est proportionnelle au degré de sursaturation sous réserve de :

- la présence d'un film fin de solution sur les faces du cristal ;
- l'absence de cristaux non contraints en solution.

C'est à partir de cette équation que Winkler et Singer (1972) considèrent que la cristallisation des sels à partir d'une solution sursaturée pourrait générer des pressions supérieures à la résistance mécanique *en traction* des matériaux.

La formule de Correns a cependant été mise en défaut expérimentalement puisqu'au delà d'une valeur de sursaturation  $C/C_{eq}=1,3$ , la corrélation présente une déviation significative entre les valeurs mesurées et calculées qui atteint 25% pour un degré de sursaturation  $C/C_{eq}=2$  (figure I-29). Cette divergence est attribuée à l'écart croissant entre les concentrations et les activités avec l'augmentation de la saturation.

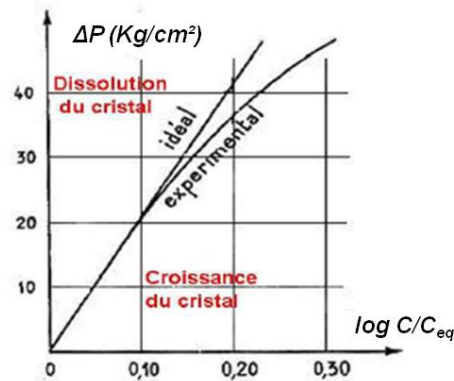


Figure I-29 : Etat d'un cristal sous contrainte en solution en fonction du degré de sursaturation (d'après Désarnaud, 2010).

Correns et Steinborn (1939) avaient montré que d'autres facteurs peuvent influencer la croissance du cristal contraint, en particulier le mode de cristallisation du cristal, l'orientation des faces cristallines soumises à la contrainte ou encore la nature minéralogique du matériau-support par lequel la contrainte s'applique (Désarnaud, 2010).

### 2.1.2 Sur l'applicabilité de la formule de Correns

L'équation de Correns reste controversée dans son application directe pour justifier les altérations observées. En 1993, Duttlinger et Knöfel ont émis des réserves sur sa validité pour des degrés de sursaturation élevés, les solutions étant considérées comme idéales et diluées et les cristaux comme anhydres et monomoléculaires. Ainsi, les corrections apportées en intégrant la variation de volume molaire des sels (Benavente et al., 1999) et l'activité des solutions (Flatt, 2002 ; Steiger, 2005b ; Flatt et al., 2007) modifient l'état du champs de contrainte calculé avec la formule initiale de Correns (figure I-30 et I-31).

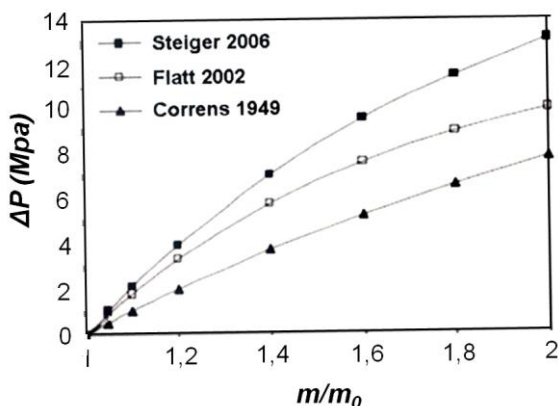


Figure I-30 : Evolution de la pression de cristallisation du sulfate de sodium en fonction de la sursaturation relative (d'après Flatt et al., 2007).

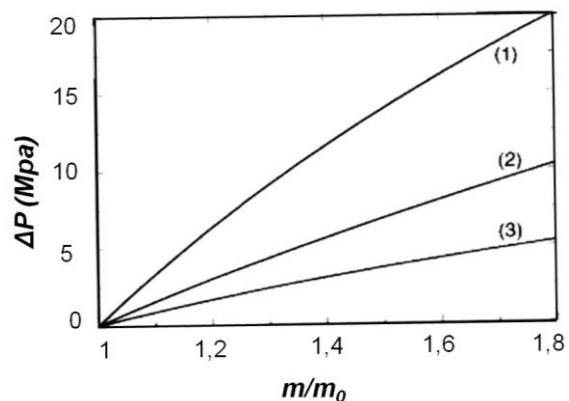


Figure I-31 : Pression de cristallisation de l'alun de potassium calculée pour une solution idéale (1), pour une solution où l'activité est calculée selon l'approche de Pitzner (2), et selon Correns (3) (d'après Flatt et al., 2007).

Selon le principe de Le Chatelier, avec l'augmentation de la pression appliquée sur le cristal, la solubilité augmente et le rapport de sursaturation diminue. La possibilité pour une solution, d'atteindre des degrés de sursaturation suffisamment élevés pour engendrer des dégradations a ainsi été remise en cause.

D'autres paramètres importants et non pris en compte dans l'équation peuvent être avancés : c'est le cas de la nature du sel et des propriétés de tensions interfaciales qui déterminent l'état d'équilibre du système cristal/solution/paroi du pore (Shahidzadeh, 2008). Les expérimentations récentes visant à reproduire un état de contrainte (Desarnaud, 2010) remettent également en cause les conditions expérimentales pour lesquelles l'équation de Correns a été établie. Toutes les faces contraintes d'un cristal de KCl évoluent vers une dissolution tandis qu'une croissance cristalline n'est observée que sur ses faces libres de toute contrainte.

### 2.1.3. Equation de Wellman et Wilson

Le modèle de pression de cristallisation proposé par Wellman et Wilson (1965, 1968) reprend celui d'Everett (1961) développé pour appréhender la détérioration des matériaux par le gel. Plusieurs études expérimentales (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Putnis et Mauthe, 2001 ; Benavente et al., 2004b) ont montré que le ratio de sursaturation dépend de la taille des pores. L'influence du milieu et de la taille des pores est ainsi introduite dans le modèle d'altération par les sels.

Lors de la croissance d'un cristal, l'énergie libre augmente avec l'accroissement de sa surface. Or, l'enthalpie libre d'un système devant diminuer pour exister, l'énergie libre de ses interfaces va chercher à se minimiser. Le travail nécessaire à la croissance du cristal par une de ses faces,  $(P_L - P_S)$ , doit être égal au travail demandé pour augmenter sa surface,  $\gamma_{CL} dA$ .

$$P_L - P_S = \gamma_{CL} * \frac{dA}{dV} \quad ( I-32 )$$

avec :  $P_L$ , la pression dans le liquide,  $P_S$ , la pression dans le solide,  $\gamma_{CL}$ , la tension interfaciale entre la face du cristal et la solution,  $A$  la surface du cristal et  $V$  le volume du cristal.

La cristallisation est donc thermodynamiquement plus favorable au sein des grands pores. La croissance des cristaux dans les pores les plus petits apparaît moins propice car l'accroissement de l'aire du cristal est trop important au regard du petit accroissement de son volume. Ainsi, en considérant un réseau connecté constitué de petits pores  $r$  et de grands pores  $R$ , l'excès de pression générée par la croissance du cristal s'exprime selon la relation :

$$\Delta P = 2\gamma_{CL} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (I-33)$$

Cette formulation est souvent préférée pour comparer les résultats expérimentaux à ceux déduits de l'équation de Correns. Fitzner et Snethlage (1982) l'ont utilisée pour l'évaluation prédictive du comportement de quatre grès, en introduisant un facteur correctif afin d'accroître arbitrairement l'importance des petits pores. En revanche, Rodriguez-Navarro et Doehne (1999) considèrent que le modèle de Wellman et Wilson est moins proche de la vérité expérimentale que l'approche de Correns.

#### 2.1.4. Les théories récentes

Les théories actuelles s'appuient sur la combinaison de l'équation de Correns et de celle Wellman et Wilson en intégrant le degré de sursaturation de la solution saline et les tensions à l'interface cristal-solution (Flatt, 2002 ; Scherer, 1999 et 2004 ; Steiger, 2005).

##### 2.1.4.1. Situation d'équilibre mécanique

Dans ces modèles, on considère un cristal cylindrique qui croît librement dans un pore jusqu'à une distance finie de la paroi du pore. Les forces intermoléculaires vont agir à travers les films de solution dont l'épaisseur est estimée à quelques nanomètres (Scherer, 1999).

A l'équilibre, la variation de tension interfaciale  $\Delta\gamma$  s'écrit :

$$\Delta\gamma = \gamma_{CP} - \gamma_{CS} - \gamma_{PS} \quad (I-34)$$

avec :  $\gamma_{CP}$  tension interfaciale cristal/paroi du pore,  $\gamma_{CS}$  tension interfaciale cristal/solution et  $\gamma_{PS}$  tension d'interface paroi du pore/solution.

Si  $\Delta\gamma > 0$ , la force résultante est attractive et le cristal entre en contact avec la paroi du pore et plus aucune pression ne pourra être générée.

Dans le modèle de Scherer, la résultante des forces est répulsive ( $\Delta\gamma < 0$ ) et l'ensemble de ces forces constitue la pression de disjonction. Si la pression engendrée par la croissance du cristal atteint la valeur de la pression de disjonction, le film de solution interfaciale est éjecté et le cristal entre en contact avec la paroi. La pression de disjonction constitue donc la limite supérieure de la pression de cristallisation.



L'élément clé du modèle est de considérer que les extrémités libres et non contraintes ainsi que les bords contraints du cristal, sont en contact avec une solution de concentration homogène due au phénomène de diffusion. La concentration saline sur les bords du cristal devient alors supérieure à ce que demande la courbure locale, ce qui favorise la croissance du cristal vers la paroi du pore (Freundlich, 1909). La croissance du cristal induit alors une contrainte radiale en compression  $\sigma_r$  sur la paroi du pore (Scherer, 2000), définie par :

$$\sigma_r = -P_L - P_d + \frac{\gamma_{ps}}{r_p} \quad (I-35)$$

avec :  $P_L$  la pression du liquide,  $P_d$  la pression de disjonction,  $\gamma_{ps}$  la tension interfaciale paroi du pore/solution et  $r_p$  le rayon du pore.

Cette contrainte radiale génère sur la paroi du pore une contrainte tangentielle en traction  $\sigma_\theta$  supérieure à la résistance mécanique des matériaux, entraînant leur dégradation (figure I-32).

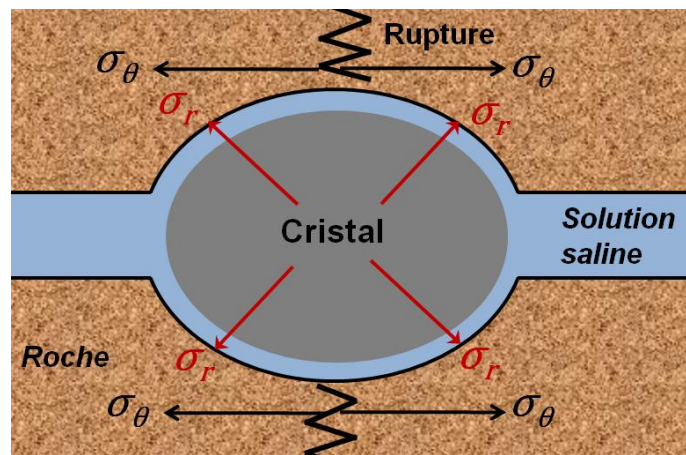


Figure I-32 : Schéma de principe des contraintes radiale  $\sigma_r$  et tangentielle  $\sigma_\theta$  provoquant la rupture (d'après Desarnaud, 2010).

En considérant un degré de sursaturation de la halite égal à 2 et  $\gamma_{ps} = 0,1 \text{ J.m}^{-2}$ , Scherer (1999) démontre que pour atteindre une contrainte mécanique de 30 MPa, la cristallisation doit se produire dans les pores inférieurs à 7 nm. Flatt (2002) améliore le modèle et y intègre la variation d'activité de la solution saline. Dans ces conditions, une pression de 41 MPa est calculée pour des tailles de pores inférieures à 4 nm et une pression de 19 MPa est générée par la croissance de la mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) dans un pore de taille inférieure à 8 nm. Pour des degrés de sursaturation maximum, les pressions exercées par la croissance des cristaux sont plus importantes pour le chlorure de sodium que pour le sulfate de sodium et sont, dans les deux cas, suffisamment élevées pour entraîner la détérioration du matériau si l'on considère sa résistance en traction (Steiger, 2005a).



Ces développements suggèrent que la contrainte générée par la croissance d'un cristal est inversement proportionnelle à la taille du pore, et qu'elle doit s'exercer de manière hétérogène pour engendrer des dommages.

#### 2.1.4.2. Situation de non-équilibre

Afin d'expliquer la dégradation des matériaux présentant de grands pores, Scherer (2004) évoque la possibilité qu'une fraction de la solution interstitielle soit piégée. Cette configuration où les extrémités des cristaux ne sont pas en contact avec la solution, traduit une situation de non-équilibre (figure I-33). La solution subsiste au sein du pore sous forme d'îlots entre la paroi du pore et le cristal de sel. Avec l'évaporation de ces îlots de solution, le degré de sursaturation peut atteindre une valeur suffisamment élevée pour induire des pressions importantes. L'importance du piégeage des solutions et de leur degré de sursaturation dépend du taux d'évaporation et de refroidissement (Steiger, 2005a).

La croissance d'un cristal est ainsi déterminée par la capacité de diffusion des ions en solution et l'accessibilité de ses faces.

Dans les milieux poreux naturels, les cristaux de sel ne sont ni réguliers ni uniformément répartis ; lorsqu'un cristal est soumis à une contrainte, le potentiel chimique de ses faces contraintes diffère de celui de ses faces non contraintes (Steiger, 2005b). L'amplitude et la durée d'application de la contrainte apparaissent donc comme une conséquence directe de l'évolution du degré de sursaturation de la solution (Steiger et Asmussen, 2008).

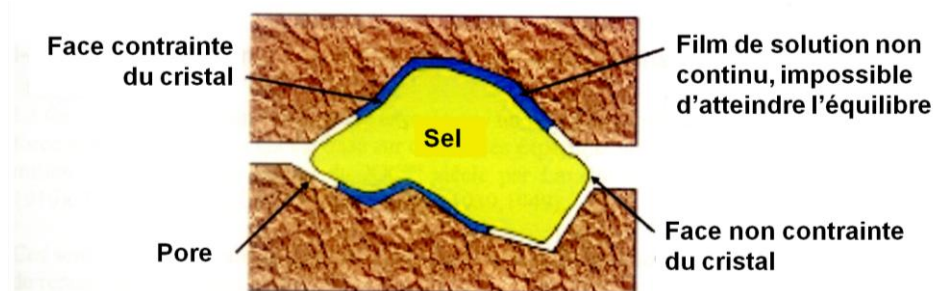


Figure I-33 : Représentation schématique d'un cristal confiné pendant l'évaporation où seules les faces contraintes du cristal sont en contact avec la solution (d'après Scherer, 2004).

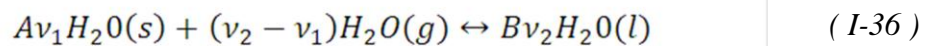
Ces modèles sont encore perfectibles. C'est la position de Chatterji (2000) qui remet en cause la base de la théorie de la pression de cristallisation par les sels par analogie avec le gel, considérant que les formes d'altérations induites par ces deux processus sont très différentes *in-situ*.

Les modèles de calcul ne considèrent pas l'impact de l'interface solide/pore/air ni le cas particulier des sels hydratés (Rijniers, 2004). A l'échelle microscopique, l'évolution des

propriétés du fluide avec le degré de sursaturation ainsi que la compressibilité du cristal lui-même ne sont également pas prises en compte.

## 2.2. Pression d'hydratation

Se basant sur les théories du gel, Mortensen (1933) constate que sous l'effet d'un gradient d'humidité relative dans des conditions désertiques, le volume des cristaux formés est inférieur au volume initial de la solution saturée et en déduit que la pression de cristallisation ne peut pas générer de contrainte. Ainsi, dans un pore confiné, l'augmentation de volume est attribuée à la transition de l'état anhydre  $A$  à l'état hydraté  $B$  d'un cristal :



$$P_{hyd} = \frac{(v_2 - v_1)RT}{V_B - V_A} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (I-37)$$

avec :  $V_B$  le volume molaire de l'hydrate,  $V_A$  le volume molaire du sel anhydre et  $v$  le nombre de mole.

Différentes études expérimentales amènent à penser que la pression d'hydratation combinée à la pression de cristallisation, ne produit pas de contraintes plus intenses que celles liées à la seule pression de cristallisation (Sperling et Cooke, 1985 ; Duttlinger et Knöfel, 1993). La pression d'hydratation serait ainsi un processus mineur dans la dégradation causée par les sels. L'augmentation importante de volume molaire liée au passage de la thénardite ( $53,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à la mirabilite ( $217,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) a longtemps été considérée comme le mécanisme justifiant le fort pouvoir dégradant du sulfate de sodium. Mais Rodriguez-Navarro et Doehne (1999) ont confirmé l'hypothèse émise par Charola et Weber (1992) à l'aide d'observations effectuées au MEB environnemental : la transition de la thénardite à la mirabilite se fait par dissolution du cristal.

Bien que Flatt et Scherer (2002) considèrent le phénomène d'hydratation comme un cas particulier de la cristallisation, Steiger (2003) calcule des pressions d'hydratation et fournit pour la thénardite et la mirabilite des valeurs respectivement de l'ordre de 10 et 25 MPa.

## 2.3. Modèle de Purhinger

Purhinger (1983, 1996) et Purhinger et al. (1985) proposent un modèle qui se fonde sur le transport de la solution après la cristallisation du sel au sein du matériau s'appuyant sur le phénomène de sel "grimant".

Le phénomène de sel grim pant ou "Salt Creeping" correspond à la création d'une structure microporeuse de sel dans laquelle la solution saline migre par capillarité. Ce phénomène de "reptation", difficile à modéliser et rarement pris en considération, modifie le lieu et les sites de cristallisation des solutions salines à la surface des solides minéraux (Hazlehurst et al., 1936).

Au cours de la cristallisation progressive des cristaux, il se crée une pression hydraulique croissante qui résulte de la transformation volumique de la solution saline au cristal en solution. La cristallisation des sels débute au niveau des films de solution présents dans les coins et les angles dièdres des pores. Les sels ainsi formés constituent une structure microporeuse qui participe au transport en augmentant le flux capillaire dans ces films. Le modèle de Purhinger résulte directement de l'observation du phénomène de "reptation", marqué par un changement continu de la structure pendant la phase de cristallisation.

Ce modèle suggère que l'altération est due à l'application périodiquement répétée des contraintes lors de cycles successifs d'adsorption/désorption, qui affectent préférentiellement les plus petits cristaux présentant les plus grandes surfaces spécifiques et une réactivité élevée aux variations d'hygrométrie. Contrairement aux modèles de la pression de cristallisation ou de la pression d'hydratation, il s'appuie sur l'adhésion du sel à la paroi des pores par l'intermédiaire d'un film précurseur sans que les cristaux de sels ne remplissent entièrement les pores.

#### 2.4. Dilatation en présence de sels

A l'occasion d'expérimentations en laboratoire, Snethlage et Wendler (1996) observent qu'une pierre se dilate davantage lors de l'imbibition d'une solution saturée de gypse qu'un matériau sain soumis à une percolation d'eau. Ils attribuent cet excès d'expansion à la cristallisation du sel dans les pores. Sur le long terme, le suivi dilatométrique mené lors de cycles d'imbibition-séchage avec cette solution saline suggère que la cristallisation du gypse induit en outre une dilatation non-réversible du matériau, confirmant les observations antérieures de Wendler et Ruckert-Thumling (1992).

Le mécanisme mis en jeu a été étudié par Lubelli (2006) lors de tests avec du chlorure de sodium. Il est attribué au changement d'état dû à la déliquescence du sel à humidité relative élevée puis à sa cristallisation au cours de la phase d'assèchement, provoquant dans ce dernier cas une expansion globale du matériau. Cette évolution est donc l'inverse de celle habituellement décrite où le matériau, non pollué en sel, se dilate lorsqu'il absorbe de l'humidité et se contracte en phase de désorption de vapeur d'eau. Dans cette configuration, le comportement dilatométrique est entièrement imputé aux variations d'humidité et la composante thermique est négligée.

Or, dès 1968, Cooke et Smalley considèrent qu'une différence de comportement entre un squelette granulaire et une espèce saline contaminante peut être à l'origine de contraintes

sous l'influence d'une variation de température. En effet, dans des conditions désertiques et pour une variation de température de 0 à 100°C, l'expansion volumique du NaCl est de 0,9 % contre 0,3 % pour le granite et la calcite (Goudies et Viles, 1997).

Ainsi, lorsque les matériaux contaminés par des sels sont soumis à des fluctuations de température, d'autres facteurs peuvent participer à l'expansion dilatométrique différentielle :

- le contraste des coefficients de dilatation thermique entre les minéraux constitutifs d'un matériau et les sels peut représenter un facteur aggravant responsable de contraintes locales ;
- le changement d'état périodique à chaque épisode de cristallisation-dissolution du sel s'accompagne d'une réaction endothermique ou exothermique dont l'incidence n'est pas prise en compte ;
- les sels n'étant ni concentrés, ni répartis de manière homogène dans les milieux poreux, la différence de dilatation entre le sel et la matrice solide ou entre la zone contaminée et la non-contaminée en sel, est de nature à générer des zones d'accumulation de contraintes.

Se fondant sur la forte anisotropie de dilatation thermique de la calcite ( $\epsilon = 25.10^{-6}K^{-1}$  selon l'axe c et  $-6.10^{-6}K^{-1}$  selon les directions perpendiculaires), Weiss et al. (2004) tendent à donner plus d'importance au modèle thermique bien qu'il nécessite que le sel adhère à la paroi. Ceci fait encore débat et ne peut expliquer les dégradations observées pour des conditions isothermes (Flatt et Scherer, 2002).

### 3. Dynamique de transport des sels

L'altération par les sels est un processus complexe dans lequel interviennent les caractéristiques physico-chimiques des solutions, les propriétés hydromécaniques des réseaux poreux-hôtes et les conditions extérieures (Lopez-Acevedo et al., 1997 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Steiger et Asmussen, 2008). Les circonstances qui déterminent la migration puis l'évaporation des solutions, gouvernent les cinétiques, la localisation et la morphologie des cristallisations (Hammecker, 1993 ; Rodriguez-Navarro, 1997 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Charola, 2000 ; Doehne, 2002 ; Benavente et al., 2003 ; Pel et al., 2004 ; Steiger, 2005c ; Sawdy et al., 2008).

#### 3.1. Advection et diffusion

Pour des conditions climatiques données, les propriétés physico-chimiques des solutions salines évoluent au cours de l'évaporation.

Dans un milieu poreux, les films de solutions en bordure des pores peuvent avoir des rôles distincts. Les films épais participent à la circulation des solutions et conditionnent la

pression capillaire, tandis que les films minces de quelques nanomètres d'épaisseur adsorbés à la surface participent à la pression de disjonction (Laurindo et Prat, 1998 ; Yiotis et al., 2004).

Pendant la phase d'évaporation à flux constant (F) (*cf* § II.2.3.2), la continuité hydraulique est maintenue et le transport des ions dans les films épais est garanti. En considérant les espèces ioniques dissoutes en solution, la distribution des ions est contrôlée par deux mécanismes contradictoires de transport. Le mécanisme d'advection correspond au transport des ions dans le sens du flux de solution vers la surface. En réponse au gradient de concentration créé, la diffusion des ions au sein de la solution tend à ré-homogénéiser la concentration dans le sens opposé. Le nombre de Peclet  $Pe$ , sans dimension, permet d'évaluer l'importance de ces deux mécanismes antagonistes (Dullien, 1992 ; Huinink et al., 2002 ; Pel et al., 2002) :

$$Pe = \frac{|U| \times L}{D''} \quad (I-38)$$

avec :  $[U]$ , la vitesse du flux de solution ( $m.s^{-1}$ ),  $L$  la longueur du système (m) et  $D''$  la diffusivité du sel ( $m^2.s^{-1}$ ).

Si le nombre de Peclet est supérieur à 1, le mécanisme d'advection constitue le moteur principal du transport des sels. Plus la désaturation du réseau est rapide, plus le mécanisme d'advection est important et favorise la cristallisation des sels près de la surface. *A contrario*, si  $Pe \ll 1$ , le mécanisme de diffusion est majoritaire.

Or,

$$U = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A} \quad (I-39)$$

avec :  $V$  le volume d'eau ( $m^3$ ) et  $A$  l'aire de la section ( $m^2$ ).

Et,

$$V = \delta \times \pi R^2 L \Leftrightarrow \frac{dV}{dt} = \frac{d\delta}{dt} \pi R^2 L \quad (I-40)$$

avec :  $\delta$  la teneur en eau et  $R$  le rayon de la section (m).

D'où,

$$U = \frac{d\delta}{dt} L \quad (I-41)$$

Soit,

$$Pe = |U| \times \frac{L}{D} = \left| \frac{d\delta}{dt} L \right| \frac{L}{D} \quad (I-42)$$

Il devient alors possible de calculer un nombre de Peclet moyen ( $Pe_{moy}$ ) sur toute la hauteur  $L$  de l'échantillon au temps  $t_n$  comme étant :

$$Pe_{moy} = |U_{moy}(t_n)| \times \frac{L}{D} = \left| \frac{\delta_{moy}(t_{n+1}) - \delta_{moy}(t_n)}{t_{n+1} - t_n} \right| \times \frac{L^2}{D} \quad (I-43)$$

Lors de cette phase capillaire d'évaporation, les propriétés des sels sont modifiées avec l'augmentation de la concentration. La densité et la viscosité augmentent avec la molalité : l'épaisseur des films épais et la facilité du sel à s'extruder diminuent, ce qui modifie la localisation des cristallisations (Ruiz-Aguido et al., 2007 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008b).

Avec l'évaporation des films épais, la tortuosité du réseau poreux s'exprime davantage restreignant le mécanisme d'advection jusqu'à atteindre l'angle de contact critique entre la solution et le substrat et entraîner la rupture de la conductivité hydraulique. Les pores ne sont plus interconnectés et le transport des sels en solution devient négligeable ou ne s'exprime plus que de manière locale dans les amas isolés de solution. La diffusion du liquide dans le réseau devient alors prédominante selon la géométrie et la connectivité des pores (Sghaier-Ben Chiekh, 2006 ; Shahidzadeh et al., 2008). A ce stade, les cristaux sont formés et la situation correspond alors au modèle de pression de cristallisation en situation de non-équilibre (cf § III. 2.1.4.2.). Les contraintes précurseurs à l'altération débuteraient ainsi lors de la phase de séchage à flux variable (phase II).

Rodriguez-Navarro et al. (2002) considèrent que la formation de nouvelles cristallites de sel favorise le mouvement des solutions, promouvant l'effet prédominant de la pression capillaire. Cette vision est aujourd'hui discutée car l'apparition des cristaux de sel dans le réseau perturbe l'évaporation "normale" des solutions : les vitesses d'évaporation diminuent au fur et à mesure de l'apparition de cristaux de sels en surface sous forme d'efflorescences (Shahidzadeh et al., 2006 ; Bourguignon, 2010) ou dans les pores, entraînant au moins partiellement leur blocage (Diaz Goncalvez et al., 2007 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008b).

### 3.2. Influence des propriétés interfaciales

Considérant la loi d'équilibre des énergies de surfaces de Young-Dupré (1805) appliquée à l'échelle des films interstitiels de solutions, la tension interfaciale solide/solution  $\gamma_{PS}$  tend à croître (figure I-34) avec l'augmentation de la concentration de la solution (Rijniers, 2004). A l'inverse, l'angle de contact  $\theta$ , caractéristique du mouillage, augmente

avec la concentration de sorte que le produit de ces deux grandeurs  $\gamma_{PS} \cdot \cos\theta$  reste ainsi relativement stable (Sghaier-Ben Chiekh, 2006).

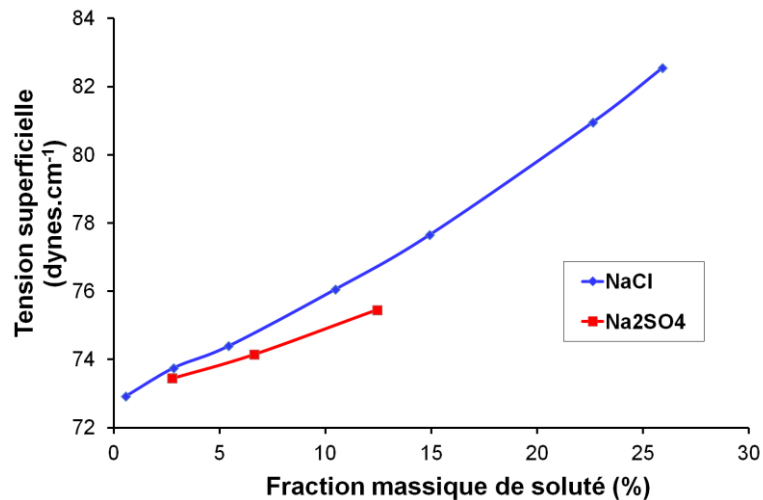


Figure I-34 : Evolution de la tension superficielle d'une solution aqueuse en fonction de la concentration massique du sel (d'après Handbook of physics and chemistry, 1980).

La pression capillaire  $P_C$  étant proportionnelle au produit  $\gamma_{PS} \cdot \cos\theta$  (équation I-11), elle ne serait par conséquent que peu influencée par la variation de concentration en sel, contrairement aux pressions de cristallisation qui sont directement dépendantes du degré de sursaturation.

D'autres expériences ont été réalisées à l'aide de fins tubes capillaires en verre afin de vérifier l'influence des propriétés interfaciales des sels sur la localisation des cristallisations (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Benavente et al., 2004a ; Shahidzadeh et al., 2008). Les épisodes de cristallisation révèlent que la nucléation du chlorure de sodium se produit toujours à l'interface air/solution/tube capillaire tandis que le sulfate de sodium cristallise soit à la même interface soit directement dans la solution. Cette différence dans les sites de cristallisation est invoquée pour justifier la présence de sel dans différentes gammes de pores selon la nature des sels considérés.

Ainsi, les propriétés de mouillabilité et de rugosité des parois des pores influent sur la distribution des solutions et sur la localisation des sites préférentiels de cristallisation dans les milieux poreux. D'autres auteurs (Sghaier-Ben Chiekh, 2006) relient la morphologie des cristallites de sel aux caractéristiques de microrugosité de surface.

La prise en compte conjointe de tous ces facteurs intervenant dans la croissance cristalline en milieu poreux fait encore l'objet de nombreuses recherches.

Au-delà des interactions que développent l'eau et les solutions salines avec les pierres, la présence de minéraux argileux en leur sein est un axe de recherche primordial dans l'évaluation prédictive de la sensibilité des faciès gréseux à l'altération. La présence d'argiles

réparties dans les pores et aux joints de grains modifie les propriétés de surface des pores, leurs interactions avec l'eau et les sels ainsi que la déformation totale des pierres selon les conditions externes. L'implication réelle de ces minéraux dans la durabilité des matériaux, généralement appréhendée de manière négative, est un axe privilégié que la présente recherche, expérimentale, tente d'approfondir.



**PARTIE II :**

**DESCRIPTION DES FACIES GRESEUX ET  
INCIDENCE DE LA MATRICE SUR LES PROPRIETES  
HYDRODYNAMIQUES**



Cette partie est consacrée à la détermination des méthodes puis des mesures adaptées pour différencier les grès et mettre en exergue les paramètres les plus discriminants. Lorsqu'un grès est soumis à une variation d'humidité, les interactions de l'eau avec les minéraux constitutifs sont de nature et d'intensité différentes selon la "réceptivité" des minéraux, leur quantité et leur répartition. Deux facteurs interviennent conjointement : la charpente granulaire qui détermine macroscopiquement la structure géométrique du réseau et la phase matricielle, dont les propriétés intrinsèques jouent un rôle essentiel. S'agissant d'évaluer une altération précoce ou encore les premiers stades de cette altération dans un contexte de remplacement, les faciès gréseux sélectionnés doivent répondre aux exigences préalables suivantes :

- satisfaire une diversité de teintes conforme à l'esthétique générale des édifices du nord-est de la France ;
- présenter une texture superficielle similaire à celles des matériaux d'origine en œuvre. Ce second caractère oblige d'un point de vue pratique, à choisir des grès issus du même bassin de sédimentation.

## **I. ORIGINE ET CARACTERISATION DES FACIES GRESEUX**

### **1. Conditions de formation des grès du Buntsandstein**

A l'époque du Trias inférieur, le nord-est de la France fait partie du bassin germanique où durant près de 20 MA, la chaîne Hercynienne située à l'emplacement actuel du Bassin de Paris, est soumise à l'érosion. En fonction des climats et de l'importance des reliefs (Gall, 2005), les matériaux sont pris en charge par un réseau de cours d'eau et sont charriés vers la mer d'Europe orientale où ils se déposent dans les bassins formant des séries détritiques. La dynamique de transport des éléments arrachés s'inscrit dans un contexte de sédimentation fluvio-deltaïque (lentilles).

Au Buntsandstein moyen (-245 MA), les apports détritiques sont issus d'une érosion assez intense, synchrone de l'affaissement de la plaine germanique. Ce contexte a favorisé la formation de puissantes séries et de bancs épais, de l'ordre de 300 m en Alsace jusqu'à 1000 m en Allemagne. Elles résultent de l'alternance d'épisodes riches en galets et sables grossiers et de phases moins mouvementées où des sables plus fins prédominent.

Au Buntsandstein supérieur (-225 MA), le paysage des grès à Meules s'inscrit dans la continuité de la plaine alluviale avec son enchevêtrement de chenaux et d'étendues d'eau temporaire. Le nivellement du massif hercynien ayant considérablement diminué, la capacité de transport des cours d'eau se réduit. Tandis que la mer avance vers l'ouest, la proximité des rivages marins modifie la plaine alluviale en un vaste delta où s'accumulent des sables et des sédiments fins. Cette plus faible activité des apports détritiques les plus grossiers justifie la faible puissance des bancs de grès à Meules qui n'excèdent pas 10 à 15 m.

Ces différences de conditions de dépôts justifient la diversité des grès formés qui malgré leur origine commune, développent des propriétés qui varient avec la géographie du bassin Rhénan et leur position stratigraphique (Jeannette, 2004). Après les premiers épisodes

transgressifs au Trias moyen et supérieur, les sédiments détritiques du Buntsandstein ont été compactés et indurés, entraînant la formation des grès. Au cours de la diagénèse, les conditions d'évolution des grains primaires varient entre les grès Vosgien et les grès à Meules car les transformations dépendent de la composition minéralogique initiale et des conditions de température, de pression et de pH des solutions qui transitent. La différenciation ultérieure entre ces grès est encore accentuée selon la localisation des carrières et leur proximité par rapport aux failles. Des circulations de fluides qui percolent à travers ces fractures participent donc à modifier les propriétés des grès lors des événements post-diagénétiques.

## 2. Justification des faciès d'étude

La réalité des chantiers de restauration oblige à une certaine continuité dans le choix des matériaux. Bien que cette sélection revête un certain empirisme, les grès issus de deux carrières régionales ont été privilégiés. Ces matériaux traditionnels ont été complétés par des faciès provenant des carrières en Allemagne (figure II-1), dont les réserves sont plus importantes et les couleurs plus diversifiées, et dont certains types font l'objet d'un regain d'intérêt depuis le milieu des années 2000.

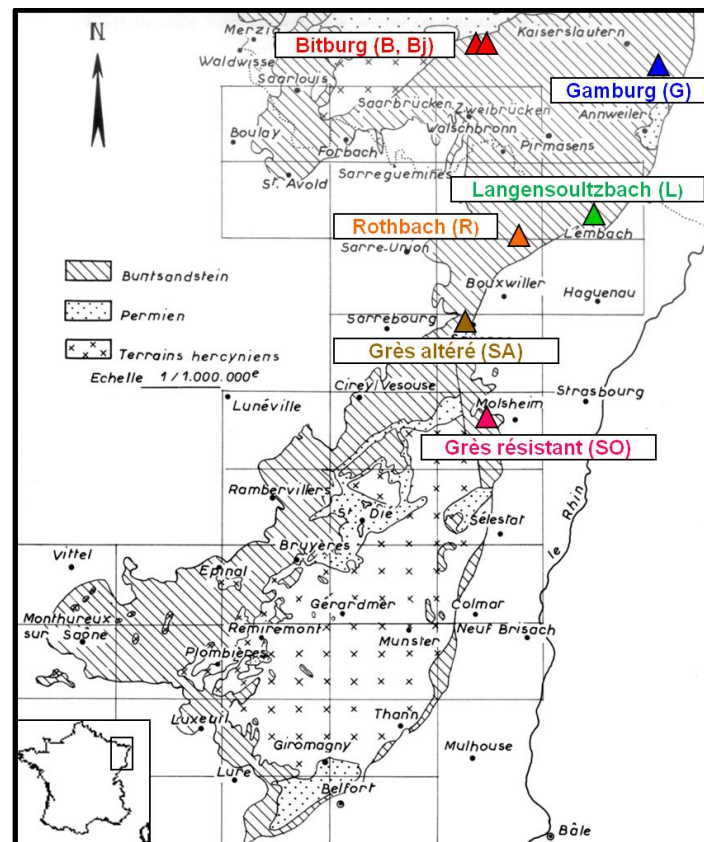


Figure II-1 : Localisation géographique des sites d'extraction des faciès actuels (R, L, G, B et Bj) des grès du Buntsandstein et localisation présumée des carrières des éléments exposés sur la cathédrale de Strasbourg (SO et SA).

La recherche de faciès de substitution durable et compatible est toujours abordée par la recherche de similitudes de leurs propriétés. Le lot sélectionné ayant une origine sédimentaire commune, les différences sont ténues. C'est la raison pour laquelle deux faciès supplémentaires, tous deux issus de la cathédrale de Strasbourg ont complété l'échantillonnage. Ils constituent des garde-fous absolus dont l'état actuel témoigne de leur résistance différente à l'épreuve du temps.

## 2.1. Faciès de carrières régionales

### 2.1.1. *Le grès Vosgien de Rothbach (R)*

Le grès Vosgien de Rothbach est à l'œil nu, un grès "propre", rouge uniforme à grains grossiers qui peut présenter quelques galets centimétriques. Largement utilisé dans les restaurations depuis les années 1970, le choix de ce faciès s'est également justifié sur la cathédrale Notre Dame car sa moindre teneur en calcium réduisait le risque de formation de croûtes gypseuses (Millot et al., 1967). Mais son emploi pour les éléments sculptés reste moins approprié que les grès à Meules.

De nos jours, les balustrades en grès Vosgien montrent des désagréments granulaires superficielles attribuées à l'effet des cycles de gel-dégel lors des périodes hivernales (*Com. pers.* C. Kelhetter, OND).

### 2.1.2. *Le grès à Meules de Langensoultzbach (L)*

Le grès à Meules de la carrière de Langensoultzbach, localement dénommé grès "Staub" en référence au nom de l'exploitant de la carrière, est un grès fin de couleur rouge lie-de-vin avec des reflets orangés ténus. Utilisés pour les restaurations depuis plusieurs décennies, les volumes de grès de bonne qualité sont en voie d'épuisement.

## 2.2. Faciès de carrières Outre-Rhin

Le déficit de faciès gréseux régionaux de bonne qualité a nécessité la recherche de nouveaux grès à Meules dans des carrières situées en Allemagne.

### 2.2.1. *Le grès de Gamburg (G)*

Le grès de Gamburg, extrait dans un district carrier situé entre Werbach dans le Bade-Wurtemberg et Neubrunn en Bavières, est un faciès fin de teinte rouge-rosée, très homogène et micacé. Grimm (1990) offre une description précise des matériaux des carrières situées dans le prolongement nord de la Bavière, connu sous l'appellation commune de grès "Wüstenzeller". Ils présentent des variations importantes de leurs caractéristiques compte tenu de l'extension des sites d'extraction.

### 2.2.2 Les grès de Bitburg (B et Bj)

Ces deux faciès gréseux proviennent du champ carrier situé à Bitburg en Rhénanie-Palatinat : d'un côté, un faciès de couleur rouge violacé homogène (B), de l'autre un faciès plus clair jaune à brunâtre (Bj), plus hétérogène car parcouru de concentrations d'oxydes en bandes d'épaisseur centimétrique. Ces horizons sont caractéristiques d'apports ferrugineux au cours de la formation de la roche et sont sécantes par rapport au litage stratigraphique. Connus sous l'appellation "anneaux de Liesegang" (figure II-2), ils sont fréquents dans ce faciès jaune, mais également sur les grès blonds d'origine encore en œuvre sur la cathédrale de Strasbourg.



Figure II-2 : Anneaux de "Liesegang" centimétriques sur un bloc de grès à Meules en carrière (carrière d'Adamswiller, Alsace).

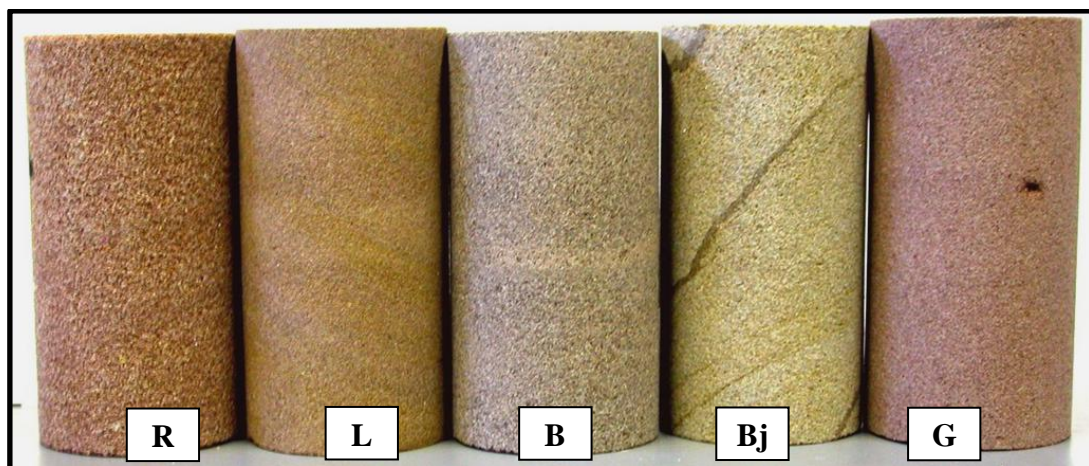


Figure II-3 : Aspect macroscopique des différents faciès gréseux extraits de carrières en Alsace (R et L) et Outre-Rhin (G, B et Bj).

### 2.3. Faciès de référence mis en œuvre

Les deux faciès de grès à Meules provenant de l'édifice sont des éléments de décor. Ils se distinguent par des dates de mise en œuvre, des aspects macroscopiques et des états d'altération différents.

### 2.3.1. Grès d'origine durable (SO)

Déposé lors de la dernière restauration de 1999-2004 et stocké dans les ateliers de la fondation de l'Œuvre Notre Dame, cet élément sculpté provient de la partie basse de la flèche et présente un bon état de conservation malgré une date de mise en œuvre ancienne, estimée à 1420 (*Com. pers.*, OND). La carrière d'origine est inconnue mais ce grès présente des analogies avec ceux des anciennes carrières de Gresswiller ou de la Papeterie à Wasselonne (Jeannette et Mertz, 1984). Recouvert d'une fine patine noire, ce bloc variant du jaune au brun (figure II-4) présente de nombreux "anneaux de Liesegang" qui ne semblent pas avoir été préjudiciables à sa bonne tenue dans le temps.



Figure II-4 : Aspect macroscopique de l'élément ancien et durable (SO) mis en œuvre sur la flèche depuis 1420. a) élément déposé ; b) détail de la bande centimétrique ou "anneaux de Liesegang".

### 2.3.2. Grès de restauration altéré (SA)

Le second bloc est un élément de balustrade exposé au niveau de la nef, coté nord. Mis en œuvre lors des restaurations dans les années 1900, ce grès gris et homogène à l'œil nu, provient du vaste champ carrier de Saverne. Posé en délit, un siècle d'exposition a suffi à développer des fissures et un important délitage (Glossaire ICOMOS, 2008) (figure II-5). Lors des campagnes récentes de restauration (1986-2003), ces grès gris sont progressivement déposés et remplacés (Schmückle-Mollard, 2004).

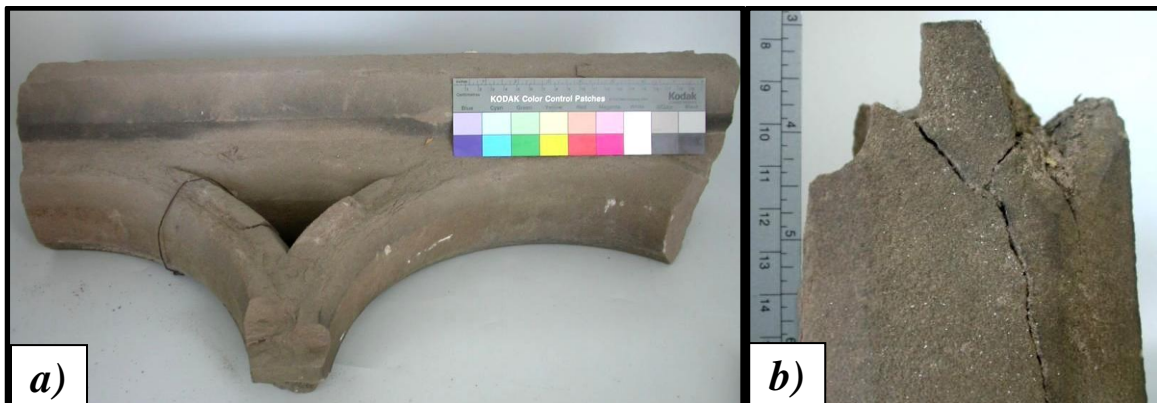


Figure II-5 : Aspect macroscopique de la partie "saine" étudiée de l'élément de balustrade. a) vue d'ensemble ; b) détail de la fissuration.



### 3. Nomenclature et échantillonnage

La nomenclature des échantillons de carrières fait référence au nom de la localité géographique du site d'extraction. Pour le cas particulier de Bitburg, on distingue le faciès rouge B du faciès jaune Bj. Les grès provenant de l'édifice sont décrits par les lettres "SO" pour l'élément d'origine, "SOBO" pour la bande de concentration d'oxyde et les lettres "SA" pour l'élément altéré.

<i>Faciès</i>	<b>Dénomination</b>	<b>Localité</b>	<b>Coordonnées</b>	<b>Teinte</b>	<b>Date de mise en œuvre</b>
<i>Vosgien</i>	R	Rotbach (F)	48°54'45"N 7°31'03"E	rouge	-
<i>Meules</i>	L	Langensoultzbach (L)	45°59'11"N 7°44'15"E	rouge lie-de-vin	-
<i>Meules</i>	G	Gamburg (D)	49°42'17"N 9°37'36"E	rouge-rosé	-
<i>Meules</i>	B	Bitburg (D)	50°06'05"N 6°32'26"E	rouge-violacé	-
<i>Meules</i>	Bj	Bitburg (D)	50°06'05"N 6°32'26"E	jaune	-
<i>Meules</i>	SO	Edifice	-	jaune-brun	1420
<i>Meules</i>	SA	Edifice	-	gris	1900
-	SOBO	-	-	oxydes	-

Tableau II-1 : Description des faciès d'étude, de carrière et de référence.

Afin de prendre en compte l'hétérogénéité de chaque faciès, trois blocs distincts de chaque carrière ont été fournis par l'Œuvre Notre-Dame. 20 échantillons cylindriques ont été taillés, tous perpendiculairement au litage et de manière à ne pas surreprésenter les caractéristiques des hétérogénéités ponctuelles type "anneaux de Liesegang". La largeur importante de cette hétérogénéité dans le cas du faciès d'origine a rendu possible son étude particulière (SOBO).

Concernant l'élément d'origine de la cathédrale, la bonne cohésion du bloc a permis de tailler quatre carottes cylindriques de grande dimension (8 cm de longueur ; 4 cm de diamètre). Ceci n'a pas été possible sur le faciès altéré SA d'où sont extraits des cylindres de plus petits volumes (6 cm de longueur ; 2 cm de diamètre). L'uniformisation des éprouvettes soumises aux tests est une nécessité afin de valider l'interprétation comparative des résultats d'analyse ; c'est pourquoi certaines procédures ont été conduites sur des éprouvettes de plus petites dimensions (6 cm de longueur ; 2 cm de diamètre).



## II. SQUELETTE GRANULAIRE

La phase granulaire est caractérisée de manière combinée par la détermination quantitative des proportions atomiques des minéraux (ICP), par la distribution des tailles de grains (granulométrie laser) ainsi que par des techniques classiques d'observations : microscope optique polarisant (MOP) et microscope électronique à balayage (MEB). Ce couplage d'informations permet d'approcher la texture des pierres qui peut être définie comme l'organisation structurale des différentes phases constitutives en fonction de leur nature, de leur état d'altération et de leur distribution interne (Le Roux, 1972).

### 1. Composition chimique globale

Les analyses chimiques des éléments majeurs par la méthode de la torche à plasma (ICP) ont été réalisées au service d'analyse des roches et des minéraux du CRPG de Nancy.

Les échantillons pierreux sont broyés ( $f < 80 \mu\text{m}$ ) puis un fondant est obtenu dans un creuset en platine par ajout de 900 mg de  $\text{LiBO}_2$  ultra-pur et passage dans un four à tunnel automatique (980°C, 60 min) (Carignan et al., 2001). Après refroidissement, le fondant est dissout dans une solution de  $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ -glycérol avant l'analyse, réalisée sur un appareil ICP-OES IRIS Advantage ERS à torche radiale. Les résultats se présentent sous forme de pourcentages des éléments oxydés (tableau II-2).

Les oxydes et hydroxydes de fer étant principalement composés de fer sous deux formes oxydées, l'oxyde ferreux ( $\text{FeO}$ ) et l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), leur quantification s'effectue séparément par titrage volumétrique au dichromate de potassium après attaque acide "rapide" à l'aide d'une solution composée d' $\text{HF}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  (tableau II-3).

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SA</b>	<b>SO</b>	<b>SOBO</b>
<i>SiO<sub>2</sub> (%)</i>	85,0	85,1	85,0	84,7	79,5	81,6	85,4	64,3
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</i>	6,9	7,0	6,9	7,2	9,6	8,5	7,6	5,7
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</i>	1,5	1,6	1,5	1,5	3,1	1,5	0,6	20,9
<i>MnO (%)</i>	0,1<	0,1<	0,1<	0,1<	0,1<	0,1<	0,1<	0,1<
<i>MgO (%)</i>	0,5	0,2	0,5	0,5	0,8	0,5	0,2	0,2
<i>CaO (%)</i>	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1
<i>Na<sub>2</sub>O (%)</i>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
<i>K<sub>2</sub>O (%)</i>	3,9	4,1	3,9	4,1	4,7	4,4	4,1	3,1
<i>TiO<sub>2</sub> (%)</i>	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,6	0,3	0,2
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</i>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,06	0,2
<i>Perte au feu</i>	1,1	1,2	1,1	1,1	1,9	2,0	1,3	4,2
<i>Total (%)</i>	99,8	100,0	99,8	99,8	100,4	99,9	99,6	98,9

Tableau II-2 : Composition chimique des éléments majeurs constitutifs des grès étudiés obtenue par analyse ICP.

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SA</b>	<b>SO</b>	<b>SOBO</b>
<i>Fe total (%)</i>	1,5	1,6	1,5	1,5	3,1	1,5	0,6	20,9
<i>Fe<sup>II</sup> (%)</i>	0,05	0,1	0,3	0,5	0,7	0,4	0,1	<0,05
<i>Fe<sup>III</sup> (%)</i>	1,4	1,5	1,2	1,0	2,4	1,1	0,5	20,8

Tableau II-3 : Quantité de fer et proportion des formes oxydées. La quantité de fer total est obtenue par ICP (tableau II-1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la quantité d'oxydes ferreux (FeO ou Fe<sup>II</sup>) est mesurée par titrage volumétrique et la quantité d'oxydes ferriques Fe<sup>III</sup> est déduite par soustraction.

Les pourcentages des éléments chimiques majeurs sont proches d'un échantillon à l'autre ce qui suggère une constitution minéralogique semblable. Les grès sont principalement composés de silicium. Les éléments chimiques majeurs sont ensuite, par ordre décroissant d'importance : l'aluminium, le potassium et le fer. Tous les autres éléments chimiques apparaissent comme peu représentés (< 1%).

Les mesures de différentes formes oxydées du fer révèlent que le fer est majoritairement présent sous sa forme ferrique. Le rapport entre les deux formes d'oxydes ne rend compte d'aucun lien direct avec les teintes macroscopiques des faciès.

L'analyse de la bande centimétrique d'oxydes du faciès durable (SOBO) montre une forte concentration en oxyde de fer (20,9 %) présent essentiellement sous forme ferrique.

## 2. Distribution granulométrique

### 2.1. Principe

L'analyse par granulométrie laser permet d'évaluer la taille des grains, indépendamment de leur nature, et d'en déterminer la distribution. La poudre de roche est mise en solution à laquelle un dispersant (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) est ajouté (Penner et Lagaly, 2001). La dispersion passe devant un faisceau laser qui permet de fixer, sur une cellule photosensible, une image de diffraction (tache) caractéristique de chaque grain. Après comptage informatique puis calcul de l'aire de chaque tache supposée circulaire, la technique renseigne sur le pourcentage de répartition des tailles en fonction des classes granulométriques considérées.

L'analyse est effectuée sur un appareil Malvern® Mastersizer IP. La lentille focale de 300 µm utilisée autorise une étendue de mesure de la taille des grains allant de 1-2 µm à 600 µm. Chaque taille correspond donc à une valeur calculée, équivalente au diamètre du cercle de même aire que la tache. La méthode ne fournit par conséquent aucune information sur la forme réelle à l'échelle du grain.

## 2.2. Résultats

Les distributions granulométriques sont marquées par la nette différence entre le grès Vosgien (R) et les grès à Meules (figure II-6 et Annexe 1).

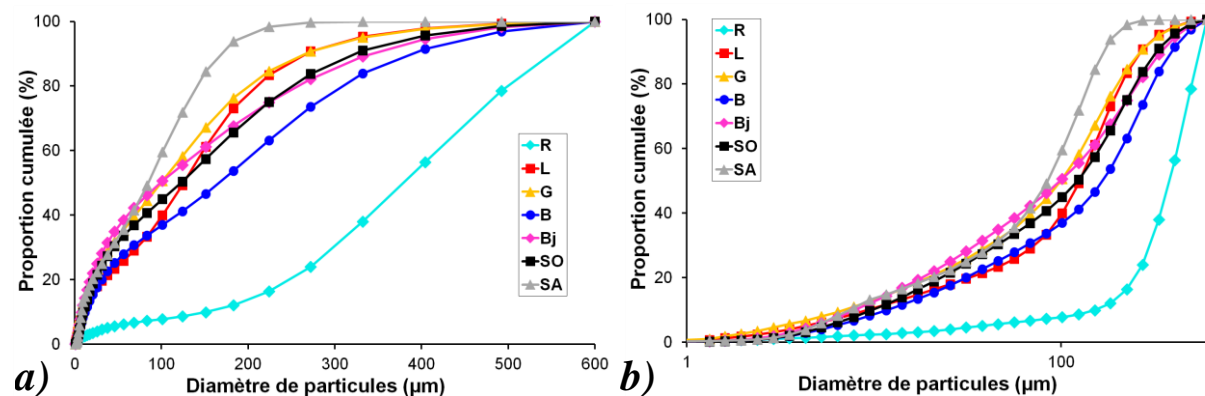


Figure II-6 : Distribution des tailles de grains représentée en proportion cumulée (%). a) : échelle normale ; b) échelle logarithmique.

Le grès Vosgien est essentiellement constitué de grains de grandes dimensions dont la taille médiane ( $d_{50}$ ) correspond à 380  $\mu\text{m}$  (tableau II-4). Les grès à Meules B, Bj et SO présentent une proportion de grains de taille supérieure à 300  $\mu\text{m}$  non négligeable (> 10%). Ces mêmes faciès possèdent des tailles médianes de grains respectivement égales à 167, 99 et 122  $\mu\text{m}$ . Les faciès G et L sont assez similaires et se caractérisent par une valeur médiane de taille de grains comprise entre 100 et 125  $\mu\text{m}$ . Bien que les distributions granulométriques des faciès Bj et SO soient différentes des faciès G et L, leurs tailles de grains médianes sont situées dans le même intervalle. L'échantillon altéré provenant de la cathédrale (SA) est le faciès le plus fin exclusivement constitué de grains inférieurs à 200  $\mu\text{m}$ .

Le coefficient de distribution granulométrique  $Cd_g$  des grès à Meules varie de 2 à 2,6 tandis que celui du grès Vosgien, égal à 1, révèle une plus grande homogénéité des grains. Seul, le faciès Bj montre un coefficient de distribution granulométrique significativement différent ( $Cd_g = 3,4$ ) ce qui traduit une forte dispersion de la taille de grains, c'est-à-dire une représentation de toutes les classes dans l'intervalle 1-600  $\mu\text{m}$ .

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
$d_{10}$	153	9	7	12	8	10	7
$d_{50}$	379	125	100	167	99	122	85
$d_{90}$	547	266	264	387	341	321	167
$Cd_g$	1,0	2,1	2,6	2,2	3,37	2,6	1,9

Tableau II-4 : Résultats des mesures par granulométrie laser.  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$ , la taille des particules représentant une proportion inférieure à, respectivement, 10, 50 et 90% de la distribution granulométrique ;  $Cd_g$  : coefficient de dispersion granulométrique égal à  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ .

### **3. Description pétrographique**

#### 3.1. Spécificité de la charpente granulaire

Ces techniques d'observation microscopiques (microscope optique polarisant et microscope électronique à balayage) apportent un recueil de données complémentaires dans l'étude texturale des grès, dans l'agencement des grains qui dérive de leurs tailles mais surtout de leurs formes et de la qualité des contacts qui les unissent. Lors des phénomènes diagénétiques et post-diagénétiques, les phases minérales vont en plus subir des transformations variables selon leur nature. Les quartz, minéraux résistants et prédominants dans les grès sont sujets à deux types d'évolution :

- la dissolution sous pression aux joints de grains qui modifie la forme extérieure et la longueur des contacts entre les grains (Robin, 1979 ; Bjorlikke, 1983) ;
- la libération de silice, en recristallisant sur les minéraux préexistants sous forme de silicification secondaire (auréole de nourrissage), réduit la porosité primaire et consolide les structures.

Les minéraux moins stables, comme les feldspaths ou les micas sont sensibles à l'altération physique et chimique et mènent à la néoformation de phases minérales argileuses. La nature et la concentration des fluides syn- et/ou post-diagénétiques qui percolent dans la porosité ainsi que les minéraux avec lesquels ils sont en contact, déterminent la nature et la morphologie des minéraux argileux néoformés. L'altération des feldspaths potassiques, prédominante dans les grès du Buntsandstein, conduit par dissolution à la création de cavités microporeuses dans lesquelles se mélangent des fragments du minéral parental et des kaolinites ou des illites pouvant aller jusqu'à la formation de smectites pour des degrés intenses d'altération (Eggleton et Busek, 1980 ; Banfield et Eggleton, 1990).

L'association conjointe des figures de dissolution des feldspaths potassiques et des auréoles de nourrissage de quartz suggère qu'une partie au moins du silicium provient de la dégradation des feldspaths (Velde, 1995). Ces figures sont un traceur de l'évolution des grès à l'échelle géologique. La genèse de telles microstructures dans les conditions de mise en œuvre sur un édifice est peu probable et n'est pas validée à l'heure actuelle.

Pour les micas, l'altération débute par le remplacement des ions potassium des feuillets par d'autres cations en modifiant la charge des feuillets. Généralement, les biotites s'altèrent en kaolinites et en hydroxydes de fer et dans un stade ultime par des séries plus ou moins interstratifiées de mica-vermiculite. Les muscovites peuvent se transformer en minéraux gonflants (vermiculites ou smectites) de même que les chlorites par la formation progressive de séries interstratifiées de chlorite/smectite.

La nature et la répartition de la matrice ou du coating matriciel entre les grains conditionnent au même titre que les contacts intergranulaires, les propriétés microstructurales des grès (Bell, 1992 ; Rodriguez-Navarro et al., 1997 ; Sebastian et al., 2007).

### 3.2. Différenciation des faciès en microscopie optique et électronique

Les grès à Meules sont composés majoritairement de quartz (70-80%) et de feldspaths potassiques de type orthose-microcline (10-20%). La différenciation plus précise des grès à Meules est délicate comme l'attestent leurs compositions chimiques globales très similaires (tableau II-2).

L'observation en contraste de phase fournit une cartographie des minéraux qui se distinguent selon leur teinte sur l'échelle des gris. La figure II-7 met ainsi en évidence le quartz (gris foncé) et les feldspaths (gris clair). L'analyse montre que les feldspaths ont des tailles similaires aux quartz. Ils sont distribués "au hasard" à l'échelle millimétrique, soit en grains isolés ou plus rarement, en amas de quelques grains. Le grès Vosgien présente une plus faible proportion de feldspaths que les grès à Meules.

La distinction des grès à Meules nécessite de prendre en compte d'autres critères fondés sur l'organisation des phases les unes par rapport aux autres et sur leur degré de maturité (figure II-7 et II-8). Ils se déclinent en quatre catégories (tableau II-5) :

- Hétérogénéité microscopique : cet état résulte à la fois de la composition initiale, et des conditions particulières de la diagenèse. Elle est abordée par la caractérisation du litage stratigraphique, plus ou moins souligné par les phyllites ou de l'agencement d'horizons superposés, de nature ou de tailles différentes ;
- Compacité et orientation des quartz : ce paramètre est fondamental car il détermine en partie les caractéristiques géométriques des réseaux poreux. Il s'intéresse à la forme extérieure des grains (anguleuse ou émoussée), à leur orientation stratigraphique par rapport au litage et à la qualité des contacts. Ces sutures peuvent être ponctuelles, longues et plates, et dans un cas d'évolution extrême, concavo-convexes. Dans ce dernier cas, elles traduisent des phénomènes de dissolution sous pression propices à la cohésion du matériau. Le développement d'auréoles de nourrissage siliceuses, issues des zones dissoutes ou de circulations hydrothermales plus tardives, participent également à l'accroissement de la cohésion ;
- Altération/transformation des feldspaths : l'état d'altération des feldspaths doit être considéré comme une phase évolutive du grès. Ils peuvent être sains, avec des faces cristallines franches, partiellement dissous, voire fortement corrodés et à l'origine d'une macroporosité secondaire induite ou encore d'une microporosité lorsqu'ils sont associés à des néoformations argileuses ;
- Qualité de la matrice : elle est entièrement caractérisée par l'abondance, la répartition et le degré de continuité des minéraux argileux en enrobage autour des grains du squelette. L'organisation de cette matrice intergranulaire, souvent associée aux oxydes et hydroxydes de fer est déterminante sur les propriétés dimensionnelles et de transferts des grès.

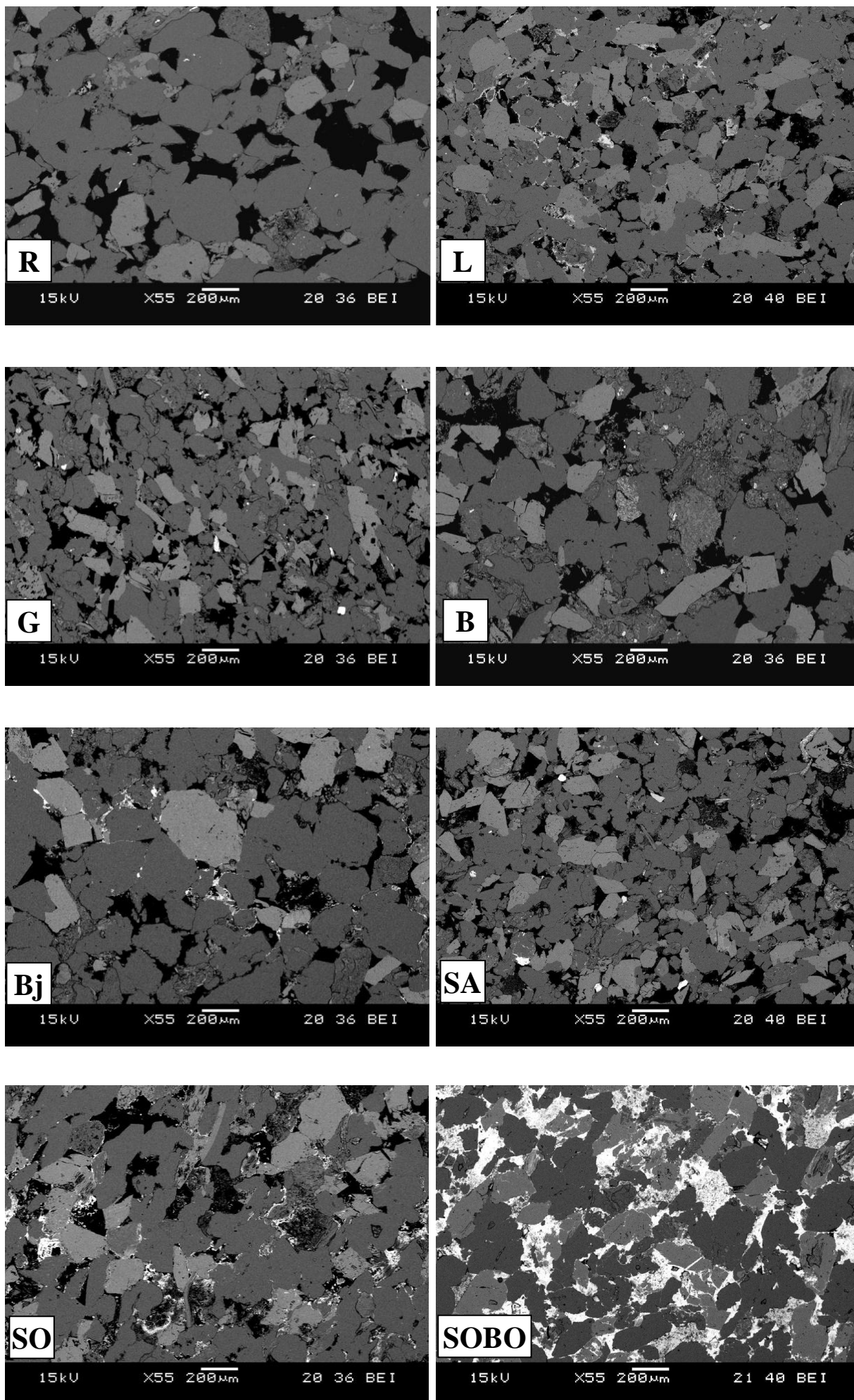


Figure II-7 : Photos MEB en électrons rétrodiffusés. La porosité apparaît en noir, les oxydes de fer de masse atomique élevée, apparaissent en blanc.



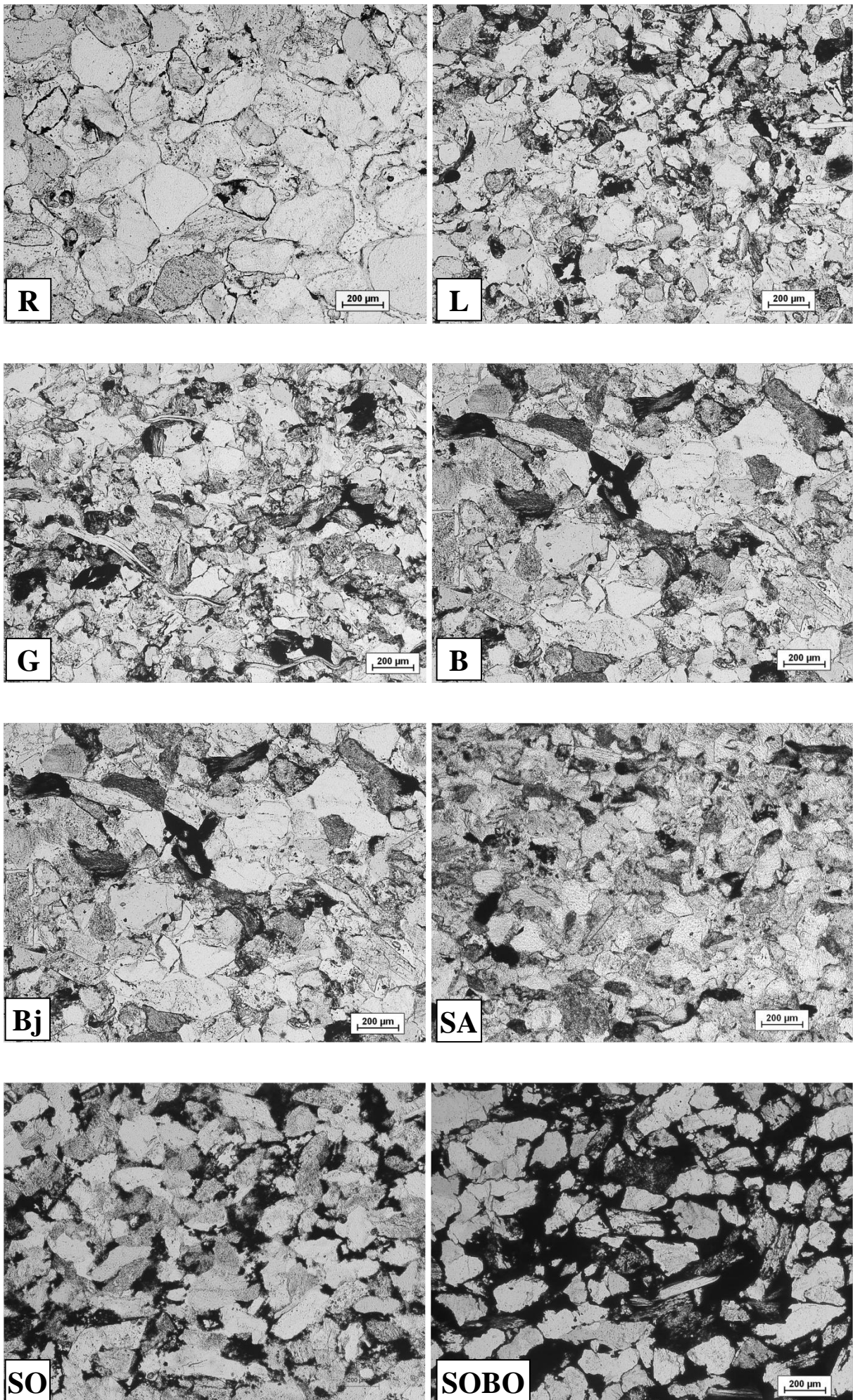


Figure II-8 : Aspect au microscope optique polarisant des différents faciès d'étude (lumière naturelle polarisée en Noir et Blanc).

	Taille de grain (µm)	Litage stratigraphique		Caractéristiques des quartz				Etat des feldspaths	Matrice / Coating argilo-ferrugineux
		Importance	Caractéristiques	Indice d'aplatissement	Forme	Contacts/sutures	Nourrissages siliceux		
<i>R</i>	50-500	faible	succession d'horizons millimétriques de tailles de grains différents ; micas rares	faible	arrondie à elliptique	ponctuel rarement par face	peu nombreux et fins	majoritairement sains	liséré très fin, assez continu
<i>L</i>	25-300	moyen	micas courts	moyen	anguleuse à émoussée	concavo-convexe, homogène	rare	dissous et altérés	abondant et discontinu
<i>G</i>	25-300	fort	micas longs et abondants	très fort	très variable	concavo-convexe, homogène	nombreux et fins	dissous et altérés	abondant, sous forme de liséré et d'amas
<i>B</i>	75-350	moyen	micas de tailles variées	fort	anguleuse et émoussée	concavo-convexe à ponctuel	nombreux et de taille importante	dissous et altérés	abondant concentré en amas, liséré peu prononcé
<i>Bj</i>	50-400	moyen	micas de tailles variées	fort	variable	concavo-convexe sutures plates et longues	très nombreux et de taille importante	dissous et altérés	abondant, en liséré discontinu et en amas entre les grains
<i>SO</i>	25-300	moyen	micas de tailles variées	très fort	variable	concavo-convexe, sutures plates et longues	nombreux et fins	variés à tendance saine	abondant, en amas irréguliers associés aux oxydes, répartition hétérogène, peu de liséré
<i>SA</i>	25-200	fort	micas longs et abondants	très fort	arrondie à très aplatie	concavo-convexe	nombreux et fins	dissous, altérés et épigénisés	concentré en amas ou en liséré, plages carbonatées résiduelles

Tableau II-5 : Caractères pétrographiques discriminants entre les faciès gréseux.



La description des caractères pétrographiques confirme les différences entre le grès Vosgien et les grès à Meules (tableau II-5).

Le grès Vosgien est un faciès grossier propre, essentiellement composé de quartz dont les contacts majoritairement ponctuels laissent présager une faible cohésion granulaire. Le taux d'aplatissement des quartz est faible malgré des formes émoussées et la faible teneur en phyllite témoignent d'un litage peu marqué. La matrice argilo-ferrugineuse se caractérise par un fin coating dessinant des liserés continus autour et (entre les joints) des grains.

Concernant les grès à Meules, le litage stratigraphique est plus prononcé. Il est souligné par la disposition à plat des muscovites ou par des niveaux pétrographiques de grains de différentes tailles. Cet étalement granulométrique se retrouve dans la détermination par granulométrie laser. Les contacts grain-grain sont intenses, les quartz présentent des formes elliptiques, des bordures anguleuses ou émoussées, perturbées par de nombreux nourrissages siliceux. La matrice argilo-ferrugineuse, plus abondante, se présente sous forme de coating discontinu, plus épais (10-15  $\mu\text{m}$ ), et/ou d'amas dispersés qui obstruent les pores.

Les faciès Bj et SO et dans une moindre mesure SA possèdent des contacts, longs et intenses ainsi que de nombreux nourrissages siliceux, répartis de manière hétérogène et créant des zones de colmatage de la porosité.

Les litages stratigraphiques sont plus fortement marqués sur les faciès G et SA qui présentent des phyllites abondantes, de grandes dimensions. Le faciès altéré SA présente en outre des reliques d'une matrice calcitique fortement dégradée par dissolution.

### **III. CARACTERISATION DU MILIEU POREUX**

#### **1. Classification hydrodynamique des types de pores**

Les réseaux poreux dans les grès sont idéalement représentés par la succession de pores sphériques reliés entre eux par des capillaires assimilés aux joints de grains. La géométrie des milieux poreux naturels dérive de cette description simplifiée qui fut nécessaire à la compréhension des mécanismes impliqués dans les propriétés de stockage et de transfert de fluide.

##### **1.1. Taille et géométrie des pores**

La porosité, grandeur sans dimension, est définie comme le volume de vides sur le volume total apparent. La complexité des structures de pores nécessite d'en définir les types et de les classer car tous les pores n'interviennent pas de la même manière dans les phénomènes de transport. Une première classification basée sur leur taille permet, de distinguer trois catégories :

- la macroporosité ;
- la mésoporosité ;
- la microporosité.

Traditionnellement, les géologues (Goni et al., 1968 ; Dessandier, 1995 ; Zinszner et Pellerin, 2007) admettent comme limite inférieure de macroporosité la valeur de 7,5  $\mu\text{m}$  (en rayon) qui correspond à la taille des pores accessibles en porosimétrie mercure à la pression atmosphérique. Cette classification ne fait pas l'unanimité.

Yu et Oguchi (2010) corroborent les affirmations de Nieminen et Uusinoka (1988) qui considèrent des limites de porosité micro/méso et méso/macro respectivement égales à 0,1 et 5  $\mu\text{m}$ . Selon ces auteurs, ces valeurs se justifient davantage car elles correspondent respectivement aux limites basses du transport liquide par capillarité et à la taille des pores qui participent de manière efficace à la dégradation des matériaux par les sels.

Les pores de taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$  participent à l'ascension capillaire des solutions et dans le cas de solutions salines, ils vont jouer un rôle essentiel dans la contamination du matériau. La seconde limite de 0,1  $\mu\text{m}$  est caractéristique des pores dans lesquels les phénomènes de condensation se produisent et sont également impliqués dans la génération d'une pression de cristallisation des sels (Rijners, 2004). Ces dernières valeurs diffèrent peu de celles définies par Arnold et Zehnder (1989) qui observent la cristallisation préférentielle des sels dans une gamme de pores comprise entre 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ . Par souci de cohérence, nous retiendrons les valeurs de 0,1 et 5  $\mu\text{m}$  comme limites micro/mésoporosité et méso/macroporosité, qui apparaissent déterminantes dans la résistance des pierres à l'altération météorique.

Dans les matériaux naturels, la forme des macropores s'écarte de la sphéricité utilisée dans le modèle numérique. Dès 1993, Fitzner a proposé une représentation "idéalisée" des formes de pores possibles qui est encore d'actualité à ce jour lors d'études strictement descriptives (figure II-9). Le développement de techniques actuelles d'acquisition d'images réduit l'intérêt de ces descriptions. C'est le cas de la microtomographie X qui permet d'accéder à des coupes radiologiques sériées (Bentz et al., 2000) pour lesquelles la connectivité entre les pores peut être "visualisée" et les relations porosité-perméabilité quantifiées.

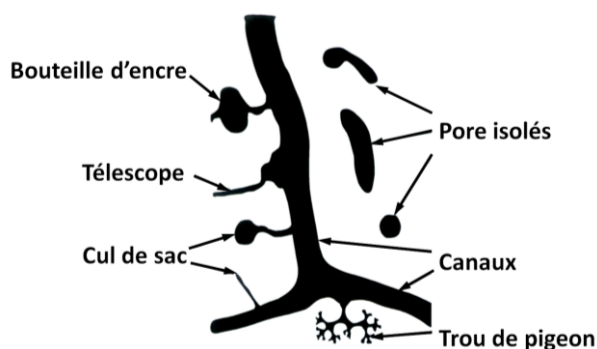


Figure II-9 : Représentation schématique des formes de pores dans un matériau poreux (d'après Fitzner, 1993).

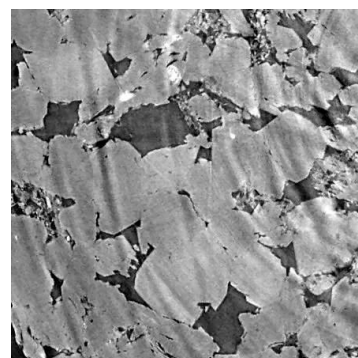


Figure II-10 : Image tomographique obtenue sur un grès à Meules (Synchrotron ESRF, ligne BM05, 17keV, résolution 1,4  $\mu\text{m}$ ) (d'après Mertz, 2006)

## 1.2. Porosité totale, porosité libre et coefficient de saturation d'Hirshwald

Tout le volume du réseau poreux ne participe pas de la même manière au transport de fluide. A l'échelle du pore et pour des conditions naturelles, les parois sont recouvertes d'un film d'eau liée quasi-permanent. Avec l'augmentation de la quantité d'eau dans le réseau poreux, les capillaires se saturent et permettent la circulation de l'eau dans les pores. Les fractions les plus resserrées de la porosité participent davantage au transfert que les espaces plus larges. En fonction de la géométrie et de la taille du pore, un volume d'air peut être préservé en position centrale et traduit le mécanisme de piégeage (figure II-11).

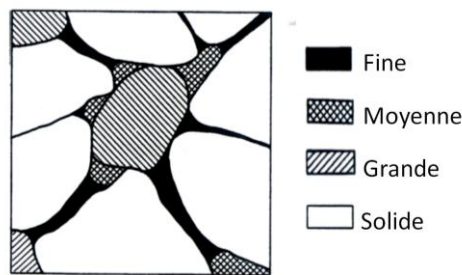


Figure II-11 : Description des fractions effectives de la porosité dans les pierres granulaires (d'après Meng, 1993).

La porosité connectée ou totale,  $N_t$  en absence de pores occlus, fermés ou isolés ce qui est le cas des grès, représente le volume total de vides accessible à l'eau. La porosité libre ou ouverte  $N_l$  correspond au volume maximal accessible à l'eau pour des conditions naturelles d'imbibition. La porosité piégée  $N_p$  correspond par déduction au volume d'air maintenu dans les plus grands pores lors d'une imbibition :  $N_t = N_l + N_p$ .

Hirshwald (1908) en se fondant sur l'expansion volumique de l'eau de 9% lors de la formation de glace dans l'appréhension des dégradations liées au gel, définit un coefficient de saturation  $S$  (ou  $S_{48}$ ) tel que :

$$S = N_l / N_t$$

Il établit expérimentalement qu'une pierre sera d'autant plus sensible aux effets du gel que son coefficient  $S$  sera élevé et supérieur à 80%.

## 2. Propriétés de stockage de fluide

L'étude des porosités est menée de manière indirecte par des mesures des porosités à l'eau et par injection de mercure, et de manière directe par observation en microscopie optique.

### 2.1. Mesure de la porosité à l'eau

Les mesures de porosité à l'eau réalisées sous vide et en régime diphasique eau-air donnent, respectivement accès à la porosité totale connectée  $N_t$  et à la porosité ouverte ou libre  $N_l$ . La porosité libre  $N_l$  est approchée pas la mesure de porosité dite à 48 heures ( $N_{48}$ ).

Les protocoles expérimentaux suivis dérivent des normes EN 1936. Ils correspondent à ceux décrits par Hammecker (1993), Rousset-Tournier (2001) et Thomachot (2002) auxquels on se reportera (Annexe 2).

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>
$N_t$ (%)	21,9 ± 0,4	22,0 ± 0,2	15,5 ± 0,1	18,0 ± 0,2	15,1 ± 0,2	20,0 ± 0,2
$N_{48}$ (%)	14,2 ± 0,2	14,5 ± 0,2	9,8 ± 0,1	11,3 ± 0,3	10,2 ± 0,1	11,7 ± 0,3
$S_{48}$	0,64 ± 0,02	0,66 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,63 ± 0,02	0,67 ± 0,01	0,58 ± 0,01
$D_{app.}$ (kg/m <sup>3</sup> )	2067 ± 12	2077 ± 4	2250 ± 3	2183 ± 4	2267 ± 5	2099 ± 7
$D_{réel}$ (kg/m <sup>3</sup> )	2650 ± 1	2663 ± 3	2664 ± 2	2661 ± 1	2671 ± 3	2625 ± 10

Tableau II-6 : Récapitulatif des mesures de porosité totale  $N_t$ , de la porosité libre  $N_{48}$ , du coefficient de saturation d'Hirschwald  $S_{48}$ , de la masse volumique apparente  $D_{app.}$ , et de la masse volumique réelle  $D_{réel}$ . Essais réalisés sur 8 carottes (h=80 mm ; diam.=40 mm) pour les faciès de carrière et 4 carottes pour le faciès exposé SO.  $S_{48} = N_{48} / N_t$

Les porosités totales varient de 15 à 22% et les porosités libres de 10 à 15%. Les grès des carrières régionales (R et L) ont des valeurs de porosité totale proches égales à 22% contrairement aux grès des carrières allemandes (G, B et Bj) dont la porosité totale ne dépasse pas 18%. Cette valeur limite de 18% témoigne en première approximation, des conditions de sédimentation différentes dans les aires de dépôt considérées. La différence de porosité des faciès B et Bj reflète les variations locales au sein d'une même carrière.

La dispersion des valeurs de porosité des grès souligne une certaine variabilité à l'échelle des sites d'extraction et une, plus faible, à l'échelle locale. Néanmoins tous ces faciès ont en commun des coefficients de saturation proches les uns des autres, compris entre 0,63 et 0,67 ce qui confirme les relations de structures de pores déjà décrites par Mertz (2006). Le faciès durable SO présente le coefficient de saturation le plus faible qui pourrait expliquer sa très grande résistance à l'altération.

Les valeurs de masse volumique apparente sont logiquement d'autant plus élevées que les porosités sont faibles. Pour les grès de carrières, les valeurs de masse volumique réelle sont comparables, révélant une composition minéralogique similaire. Les relations entre les masses volumiques réelles des grès sont ténues ; cependant, les faciès les moins denses et en particulier SO, correspondent aux grès pour lesquels la teneur en Si est la plus forte et celle en Fe est la plus faible. La plus faible proportion d'oxy/hydroxydes de fer ou de minéraux silicatés ferrifères constitue un facteur susceptible d'expliquer la variabilité des masses volumiques réelles des grès.

## 2.2. Observation microscopique des porosités

L'analyse du réseau poreux est rendue possible en microscopie optique par la fabrication de lames minces imprégnées de résines colorées.

### 2.2.1. *Principe des lames à double coloration*

Issue des travaux de Zinszner et Meynot (1982) pour localiser les sites de rétention des huiles dans les roches réservoirs, la technique d'imprégnation par des résines colorées (Sizun, 1995) permet la différenciation visuelle de la porosité libre en rouge, de la porosité piégée en bleu. L'imprégnation de la porosité libre par une résine colorée en rouge s'effectue par capillarité à 70°C, température pour laquelle la viscosité et la tension de surface de la résine sont proches de celles de l'eau liquide. Après polymérisation, la lame est ensuite rectifiée puis badigeonnée avec une résine de couleur bleu qui remplit alors la porosité piégée (d'air), c'est-à-dire la fraction de la porosité totale qui n'est pas accessible à l'eau dans les conditions normales d'imbibition.

Cette technique d'imprégnation permet donc de visualiser les espaces qui participent au transfert de l'eau liquide, d'apprécier leurs dimensions et leurs répartitions par rapport aux minéraux.

L'observation au microscope optique polarisant des lames minces à double coloration (figure II-12) met en évidence des différences significatives de taille et de répartition des pores entre les grès.

Le grès Vosgien présente une porosité principalement intergranulaire et macroporeuse. La taille des pores oscille entre 100 et 500  $\mu\text{m}$  pour les pores piégés et de 100 à 150  $\mu\text{m}$  pour les macropores libres.

Concernant les grès à Meules, les pores piégés sont de plus petites dimensions, compris entre 50 et 250  $\mu\text{m}$ . Les macropores libres intergranulaires ont une taille encore plus petite, voisine de 50  $\mu\text{m}$ .

A l'échelle de la lame mince, la répartition des plages colorées représentatives de ces porosités libre et piégée est assez homogène et ne permet pas d'individualiser des zones de densité ou de typologie porale différentes ; la distribution des macropores ne constitue pas un facteur discriminant de l'hétérogénéité pétrographique des faciès. Ces caractères ne sont pas totalement surprenants car l'observation au microscope se limite aux espaces vides intergranulaires et ne renseigne que très partiellement sur l'état des espaces poreux les plus fins, comme les joints de grains ou les plages microporeuses localisées dans les amas argilo-ferrugineux où se concentrent une fraction de la porosité libre.

### 2.2.2. Quantification des porosités par analyse d'image

Une évaluation surfacique de l'aire des plages macroporeuses a été menée à l'aide du logiciel de traitement Microvision Area®. A partir du cliché photographique obtenu en microscopie optique sur les lames à porosité colorée, on réalise un seuillage manuel des différentes phases permettant la détection et la quantification de la porosité libre et de la porosité piégée (figure II-13). La qualité de la photographie (luminosité, saturation,...) et la qualité de fabrication des lames sont d'une importance primordiale dans les résultats obtenus. La résolution est estimée pour un pixel à 2,8  $\mu\text{m}$ .

Tous les clichés photographiques ont été effectués pour un même grossissement x40. Chaque image représente une surface de 3 mm<sup>2</sup>. Le traitement d'image a été réalisé sur trente clichés afin d'obtenir une représentativité suffisante des champs de mesures des porosités. Les écart-types varient de 0,2 à 2,6% sur  $N_{I(A)}$  et de 0,9 à 2,0% sur  $N_{P(A)}$  (tableau II-7).

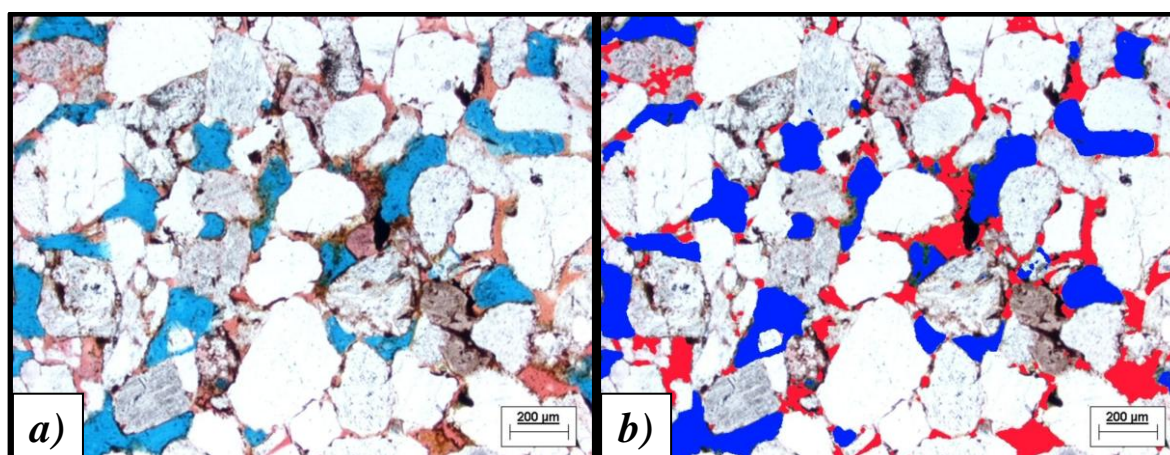


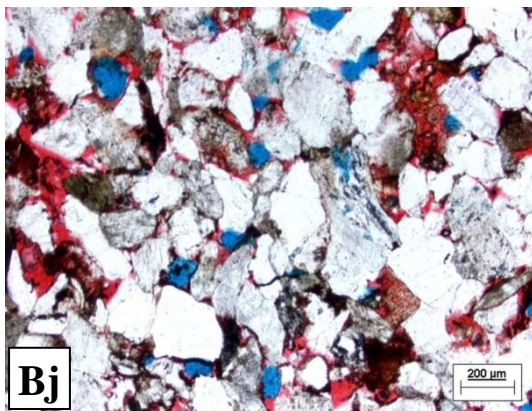
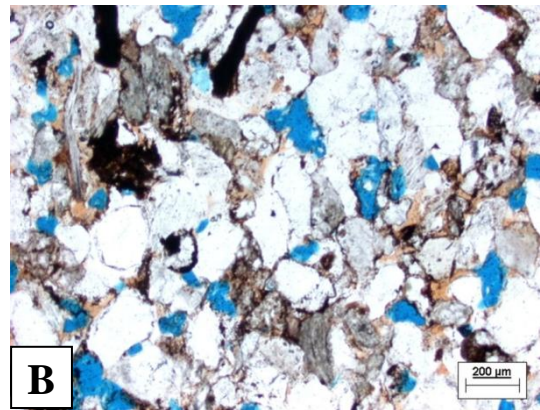
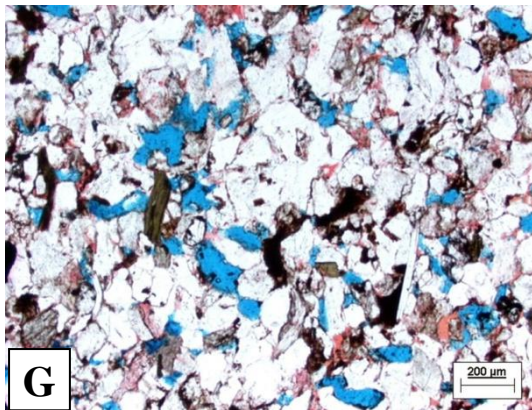
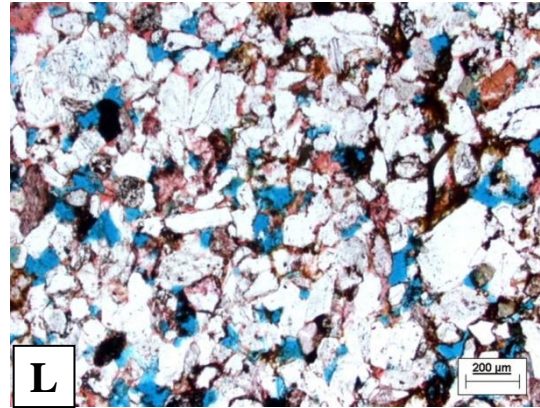
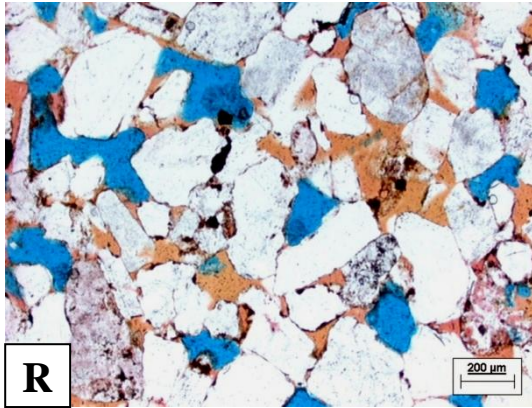
Figure II-13 : Exemple de traitement d'image et d'évaluation de la porosité libre rouge, et de la porosité piégée, en bleu, obtenu avec le logiciel Microvision Area®. a) photographie de la lame mince à porosité injectée par les résines ; b) le résultat du traitement. Faciès R.

	R	L	G	B	Bj	SO	SA
$N_{I(A)} (\%)$	8,9 $\pm$ 2,6	2,2 $\pm$ 0,6	1,0 $\pm$ 0,2	1,0 $\pm$ 0,6	3,0 $\pm$ 1,5	3,3 $\pm$ 1,8	2,3 $\pm$ 0,7
$N_{P(A)} (\%)$	10,0 $\pm$ 2,0	5,4 $\pm$ 1,3	4,8 $\pm$ 0,8	5,4 $\pm$ 0,9	2,0 $\pm$ 1,8	4,0 $\pm$ 1,1	5,3 $\pm$ 1,3
$N_{t_A} (\%)$	18,9	7,6	5,8	6,4	5,0	7,3	7,6

Tableau II-7 : Valeurs des porosités libres  $N_{I(A)}$  et piégée  $N_{P(A)}$  obtenues par analyse 2D sur lames minces. La porosité totale  $N_{t_A}$  est déduite des deux premières mesures ( $N_{t_A} = N_{I(A)} + N_{P(A)}$ ).



## FACIES DE CARRIERES



## FACIES EXPOSES DE LA CATHEDRALE

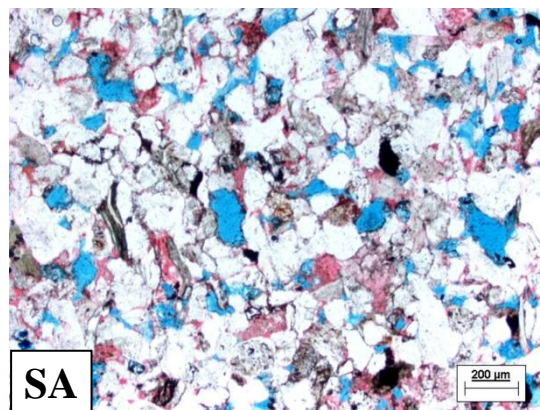
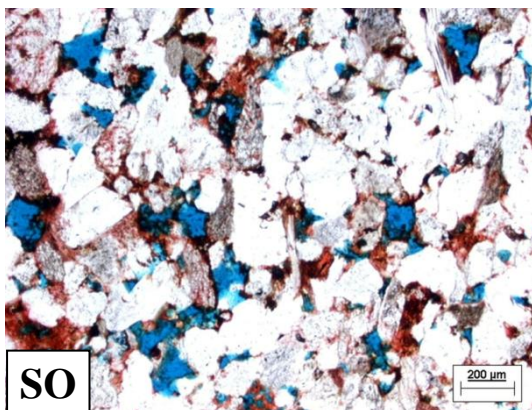


Figure II-12 : Photos MOP des grès sur lames minces à double coloration. La couleur rouge correspond à la porosité libre et le bleu, à la porosité piégée.

Les variations mesurées entre la porosité  $N_{tA}$  déduite de l'analyse d'image et la porosité  $N_t$  mesurée par imbibition d'eau sont très importantes (figure II-14). Plusieurs facteurs sont à l'origine de ces différences :

- la méthode d'évaluation : les résultats obtenus en 2D sur une surface réduite ne sont pas directement comparables à ceux d'une mesure physique sur échantillon massif (3D). Il s'agit non seulement d'une problématique récurrente liée à l'investigation d'éléments non comparables mais aussi d'un transfert d'échelle ;
- la discrimination des plages représentatives des porosités libre et piégée : en analyse d'images, la technique de reconnaissance des formes et de détection des contours est déterminante. Le problème se pose surtout pour la détermination des plages de porosité libre où la transition entre les pores *sensu stricto* et le grain passe par une zone floue. Cette zone à contours diffus et progressifs correspond aux zones microporeuses constituées par le coating argilo-ferrugineux. La résine rouge (porosité libre) qui imprègne les minéraux opaques et le cortège argileux rend sa détection difficile car l'ajustement manuel dans les teintes sombres entre le rouge et le marron (couleur dominante du coating) ne permet pas la reconnaissance d'un contour net. Cette difficulté pratique, inhérente à la méthode, conduit à une sous-estimation de la porosité libre et par conséquent de la porosité totale. Elle est d'autant plus importante que le matériau comprend une matrice plus abondante (figure II-14). L'erreur est ainsi logiquement plus faible pour le grès Vosgien R que pour les grès à Meules, pour lesquels le déficit de porosité libre est de l'ordre de 65% par rapport à celle déterminée sur échantillon massif.

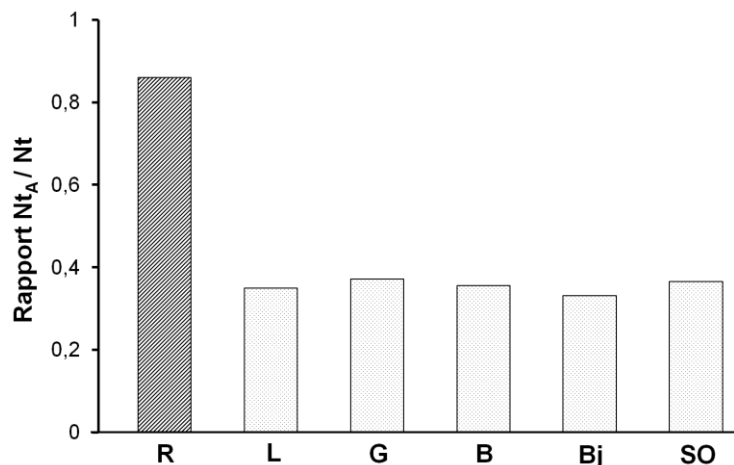


Figure II-14 : Evolution du rapport  $N_{tA} / N_t$ .  $N_{tA}$  : porosité totale déterminée par analyse d'image au microscope.  $N_t$  : porosité totale mesurée à l'eau.

La validation de la méthode de traitement d'images n'est applicable qu'aux roches macroporeuses. Pour les grès à Meules, cette technique mène à une sous-estimation systématique de la porosité libre liée à l'abondance de la microporosité concentrée dans les minéraux argileux et à l'opacité des oxy/hydroxydes de fer.



### 2.3. Distribution porale par injection de mercure

La porosimétrie mercure est une technique largement utilisée sur les matériaux poreux (Purcell, 1949 ; Dullien, 1992 ; Matthews et al., 1995). Elle renseigne sur différents paramètres microstructuraux dont la porosité totale et la distribution des accès aux pores. A la suite d'essais d'injection de mercure dans du bois par Smetana (1842), Washburn (1921) relie les pressions d'injection de mercure à une taille d'accès de pore (Van Brakel et al., 1981).

#### 2.3.1 Principe et conduite de l'essai

La porosimétrie mercure repose sur l'injection progressive de mercure soumis à l'application d'une pression croissante. Parce que le mercure est un liquide non mouillant à température et pression ambiantes, sa pénétration dans les réseaux poreux nécessite l'application d'une pression extérieure. Cette technique s'appuie sur :

- la loi de Young-Dupré (1805) qui relie l'angle de contact statique du mercure liquide selon les phases en présence (minéral solide/mercure liquide/vapeur de mercure) ;
- la loi des pressions capillaires de Laplace (1806) qui établit la relation à l'équilibre entre la pression capillaire assimilée à la pression appliquée sur le mercure et le rayon accessible au mercure selon l'équation I-11, rappelée ci-après.

$$P_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (I-11)$$

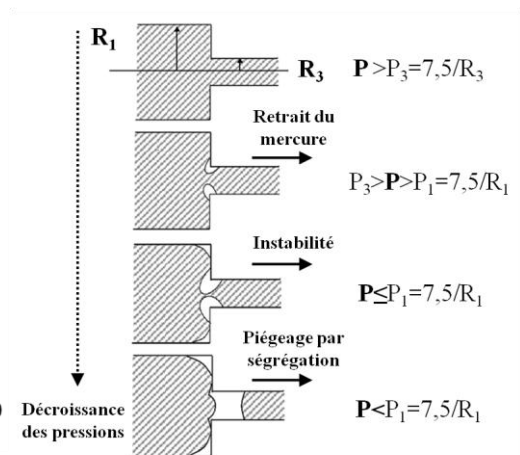
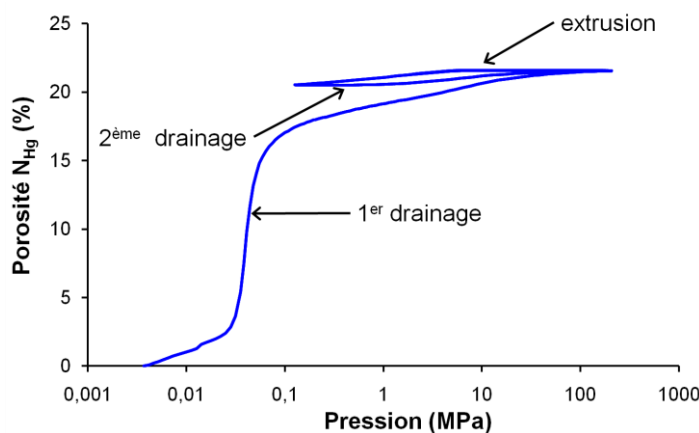
L'essai porosimétrique peut comporter jusqu'à trois phases (figure II-15) :

- La première phase correspond à une montée en pression et à l'invasion progressive du réseau poreux par le mercure liquide. C'est un drainage, c'est-à-dire le déplacement du fluide mouillant (vapeur de mercure) par le fluide non mouillant (mercure liquide). Le remplissage des pores s'effectue d'abord dans les accès aux pores les plus grands puis, avec l'augmentation de la pression, le mercure pénètre dans les accès aux pores de plus en plus petits ;
- La seconde phase correspond à l'extrusion du mercure liquide au fur et à mesure de la diminution de la pression appliquée sur le mercure jusqu'à une valeur proche de la pression atmosphérique. Lors du retrait du mercure, le rayon de courbure de l'interface mercure liquide/vapeur de mercure augmente. Lorsque le rayon de courbure devient plus important que le rayon d'étranglement du pore, la loi de Laplace n'est plus vérifiée et la continuité du mercure n'est plus assurée (figure II-16). A la fin de cette 2<sup>ème</sup> phase, il subsiste ainsi une certaine quantité de mercure liquide dans l'échantillon qui correspond à la porosité piégée mesurée en porosimétrie  $N_{P(Hg)}$ . Le piégeage du mercure liquide est favorisé par plusieurs facteurs (Wardlaw et McKellar, 1981) :
  - le rapport étranglement/évasement au sein du milieu poreux : plus la différence de rayon entre le pore et son accès est importante, plus le volume de mercure piégé sera élevé ;

- la présence d'hétérogénéité de distribution des pores qui peut créer des îlots de piégeage ;
- l'état lisse ou rugueux de la surface des pores : la rugosité amplifie la valeur du piégeage.

Le premier facteur est lié à la géométrie à l'échelle d'un pore, le second fait référence à l'hétérogénéité de répartition des pores dans l'échantillon, tandis que le dernier facteur témoigne de la qualité et de l'état de "propreté" des parois.

- La troisième phase de l'essai porosimétrique correspond au second drainage de mercure. Elle se caractérise par une hystérésis avec la courbe d'extrusion, attribuée à la variation de la valeur de l'angle de contact entre l'injection et la désorption du mercure (Klobek, 1981). Cette hystérésis n'est donc pas une caractéristique du matériau.



Plusieurs facteurs expérimentaux peuvent être à l'origine d'erreurs de mesures et d'interprétation des courbes porosimétriques :

- La qualité du vide :

Préalablement à l'injection du mercure, le système Autopore IV Micromeritics® utilisé génère un vide primaire ou secondaire qui détermine la validité de l'essai. La qualité de ce vide a pour objectif de désaérer totalement l'échantillon et de permettre la vaporisation de la première goutte de mercure liquide introduite afin de saturer le milieu en vapeur de mercure. Le vide initial doit être inférieur à 1,16 mm Hg, ce qui correspond à la pression de vapeur saturante du mercure à 20°C (figure II-17).

Dans les conditions standards, la vaporisation est réalisée pour une pression résiduelle de l'ordre de 50 µm Hg et le mercure liquide est introduit à partir de  $3,6 \cdot 10^{-3}$  MPa (27 mm Hg) puis par paliers successifs jusqu'à une pression maximale de 206 MPa. Cette gamme de pression donne théoriquement accès à tous les pores d'ouverture compris entre 190 µm et 3,4 nm.

- La durée entre chaque palier de pression :

Ce délai entre deux paliers de pression successifs permet de s'assurer qu'un équilibre de pression est effectivement atteint entre la valeur de consigne et la pression réelle dans le

système. En pratique, la différence entre ces deux pressions est d'autant plus faible que la durée est importante. Cependant, et en particulier pour les hautes pressions, une durée excessive peut induire une élévation de la température du mercure et donc de son volume (figure II-18). La réalisation des essais porosimétriques pour des conditions isothermes est une nécessité absolue.

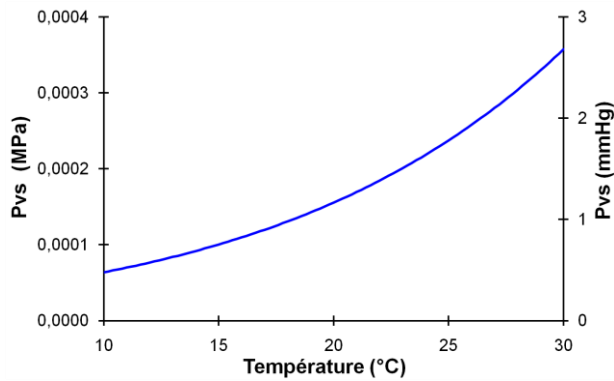


Figure II-17 : Evolution de la pression de vapeur saturante du mercure en fonction de la température.

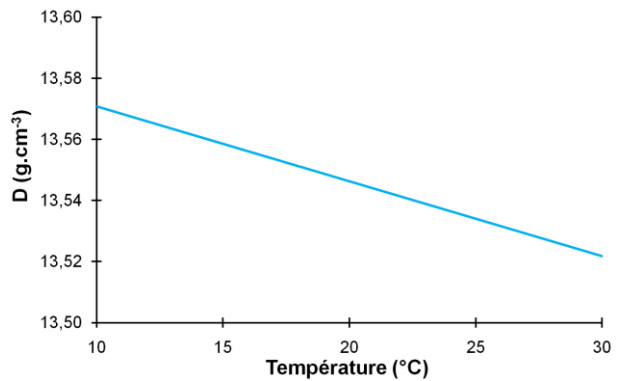


Figure II-18 : Evolution de la densité du mercure en fonction de la température.

- La transition basse-haute pression :

La première phase de l'essai porosimétrique se déroule en deux étapes successives : la première phase en basse pression s'effectue sous une dépression décroissante puis sous pression d'azote jusqu'à des valeurs voisines de deux fois la pression atmosphérique. La seconde phase est réalisée sous pression d'huile en condition hydrostatique jusqu'à 206 MPa. Cette procédure est associée au passage du pénétromètre (figure II-19) contenant l'échantillon d'une position horizontale à la position verticale dans le porosimètre. Cette manipulation est à l'origine d'une charge additionnelle due au poids de la colonne de mercure sur l'échantillon. Elle est susceptible d'engendrer une pénétration du mercure liquide non prise en compte et constitue ainsi une source d'erreur. Si l'on considère une colonne de mercure à 20°C, haute de 18 cm dans le pénétromètre lors du passage basse pression/haute pression, la pression additionnelle correspond à 0,024 MPa. Si le matériau d'essai contient une grande quantité de pores accessibles entre la pression atmosphérique (0,1013 MPa;  $r \approx 7,2 \mu\text{m}$ ) et la valeur effective de la pression, soit 0,1253 MPa ( $r \approx 5,6 \mu\text{m}$ ) comme c'est le cas dans les grès à Meules, le volume de mercure correspondant ne sera pas comptabilisé. Afin de se soustraire de cet artefact, l'essai en basse pression se poursuit jusqu'à 0,2020 MPa pour s'assurer de la continuité entre les phases à basse et haute pressions. Cette valeur de 0,2020 MPa correspond à un rayon d'accès égal à 3,5  $\mu\text{m}$ .

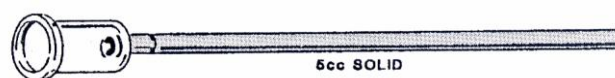


Figure II-19 : Représentation schématique d'un pénétromètre pour solide.

La mesure du volume de mercure introduit se fait par mesure capacitive. Elle est d'autant plus précise que le volume introduit est important. La résolution étant de 0,001 ml de mercure, il convient d'adapter le volume de l'échantillon au volume du capillaire du pénétromètre à utiliser. Dans les conditions standards et afin d'optimiser la précision de la mesure, le volume de mercure injecté dans l'échantillon doit représenter une quantité au moins égale à 50% du volume total du capillaire. L'erreur relative  $\Delta N_{\text{Hg}}/N_{\text{Hg}}$  est estimée à 4% (Cario-Schaffhauser, 1987). Tous les essais ont été menés dans les conditions suivantes pour permettre une comparaison directe des résultats :

- température :  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  ; pour un écart plus important, une correction de la densité du mercure est directement appliquée lors de l'essai ;
- durée d'équilibre entre les paliers de pression : 15 s ;
- angle de contact du mercure :  $136^\circ$  ;
- tension superficielle du mercure : 485 mN/m ;
- volume du capillaire :  $1,1 \text{ cm}^3$ , après calibration préalable.

### 2.3.2. *Optimisation du volume élémentaire représentatif*

Le volume élémentaire représentatif (V.E.R) correspond au plus petit volume du matériau d'essai pour lequel les incertitudes sont minimisées et constantes.

Pour connaître l'influence du volume apparent des échantillons de grès sur les mesures en porosimétrie, plusieurs essais ont été menés sur des échantillons de forme cubique, issus du faciès B macroscopiquement très homogène. Au cours de ces tests, les conditions techniques de mesure suivent les conditions décrites ci-dessus.

Six volumes distincts ont été sélectionnés, respectivement de 0.05, 0.11, 0.33, 0.55, 0.93 et  $1.52 \text{ cm}^3$  et les essais ont été reproduits trois fois pour des raisons de répétabilité.

La recherche du volume minimal s'est fondée sur la mesure de la porosité ouverte au mercure (figure II-20). Pour les plus faibles volumes ( $< 0,5 \text{ cm}^3$ ), la dispersion des résultats est élevée mais s'amenuise progressivement avec l'augmentation du volume de l'éprouvette soumise à l'essai. Au delà d'un volume de  $0,5 \text{ cm}^3$ , la valeur calculée de la porosité devient constante ( $17,5 \pm 0,3\%$ ) et l'écart-type, également constant, ne représente plus que 2% de la valeur moyenne. Cet écart résulte à la fois des incertitudes inhérentes à la technique et à l'hétérogénéité naturelle des faciès.

Les différents grès n'ayant pas la même granulométrie, le volume choisi pour l'ensemble des tests porosimétriques correspond à un cylindre de 8 mm de hauteur et de 13,5 mm de diamètre, soit un volume apparent de  $1,1 \text{ cm}^3$ . Cette dimension spécifique répond à deux critères principaux :

- ce volume est égal à deux fois le volume minimal pour lequel la porosité et l'incertitude sur la mesure sont stables, le facteur 2 étant assimilé à un facteur de sécurité ;
- le volume poreux moyen d'une éprouvette de grès de  $1,1 \text{ cm}^3$  est de l'ordre de  $0,22 \text{ cm}^3$ , soit plus de 50% du volume réel du capillaire ( $0,39 \text{ cm}^3$ ) utilisé pour les tests. Ce choix valide l'utilisation de ce pénétromètre et garantit une précision de mesure suffisante.

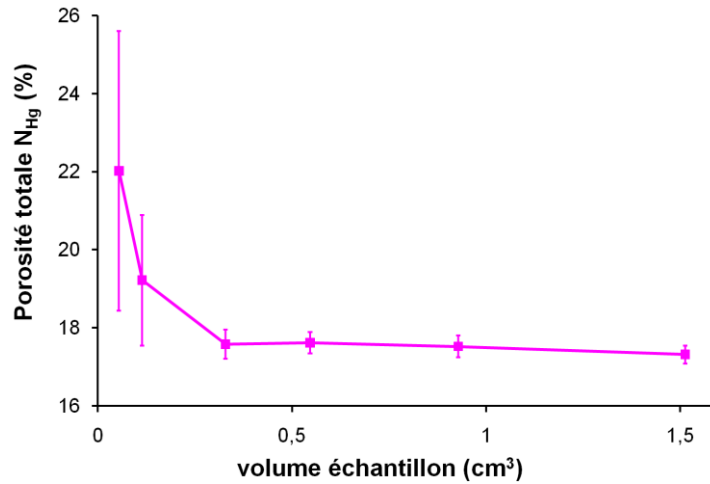


Figure II-20 : Evolution de la porosité totale mesurée par porosimétrie mercure en fonction du volume de l'échantillon. Faciès B. ( $n=3$ )

### 2.3.3. Distribution porale et surface spécifique au mercure

Les courbes d'injection de mercure donnent accès à plusieurs informations sur le réseau de pores :

- la porosité totale accessible au mercure  $N_{Hg}$  et la porosité piégée  $Np_{Hg}$  ;
- la surface spécifique ;
- la dispersion des tailles d'accès aux pores ou modalité du réseau caractérisée par le coefficient de dispersion  $Cd$  (Wardlaw et al., 1988 ; Géraud, 1991 ; Remy, 1993) qui s'exprime par :

$$Cd = \frac{P_{80} - P_{20}}{P_{50}} = \frac{r_{20} - r_{80}}{r_{50}} \quad (II-1)$$

avec :  $P_{80}$ ,  $P_{50}$ ,  $P_{20}$  et  $r_{80}$ ,  $r_{50}$ ,  $r_{20}$  sont respectivement 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  $Cd < 1$  caractérise une distribution porale unimodale, resserrée autour d'un seul de rayon d'accès aux pores. Des valeurs de  $Cd$  très faibles, qui tendent vers 0, témoignent de l'existence d'un rayon d'accès marqué et très bien défini. Cette configuration caractérise les roches de granulométrie proche d'une distribution isogranulaire, déterminant un seuil d'ouverture aux pores qui peut être assimilé à un seuil de percolation (Dullien, 1992).

Plus la valeur du  $Cd$  devient importante ( $Cd > 1$ ), plus la distribution est étalée et les accès aux pores sont moyennement à mal triés, ce qui regroupe deux catégories :

- les réseaux à dominante unimodale mais à distribution étalée ;
- les réseaux multimodaux.

- le seuil d'accès aux pores  $r_A$  : c'est une notion complexe car même pour les grès étudiés qui présentent tous une répartition unimodale, c'est-à-dire une seule famille de pores dominante, la dispersion autour d'une valeur de rayon finie peut être plus ou moins marquée. Traditionnellement, le seuil d'accès aux pores  $r_A$  représente le plus petit rayon de pore donnant accès à la plus grande partie du réseau (figure II-21a). La détermination du  $r_A$  s'effectue graphiquement par la méthode des tangentes sur la première courbe d'intrusion du mercure de volume cumulé (Katz et Thompson, 1986 ; Rousset-Tournier, 2001). Plus ce rayon d'accès aux pores est grand, plus la roche est perméable.

- le mode  $r_M$  : différent de  $r_A$ , il correspond à la valeur d'ouverture de pore donnant accès au plus grand volume de mercure injecté dans le réseau. Graphiquement, le mode  $r_M$  est plus précisément défini que  $r_A$  car il correspond au point d'inflexion d'une courbe porosimétrique unimodale (figure II-21b).

- l'évaluation de la proportion des classes de pore dont les limites macro/méso/microporosité sont choisies à 5  $\mu\text{m}$  et 0,1  $\mu\text{m}$ .

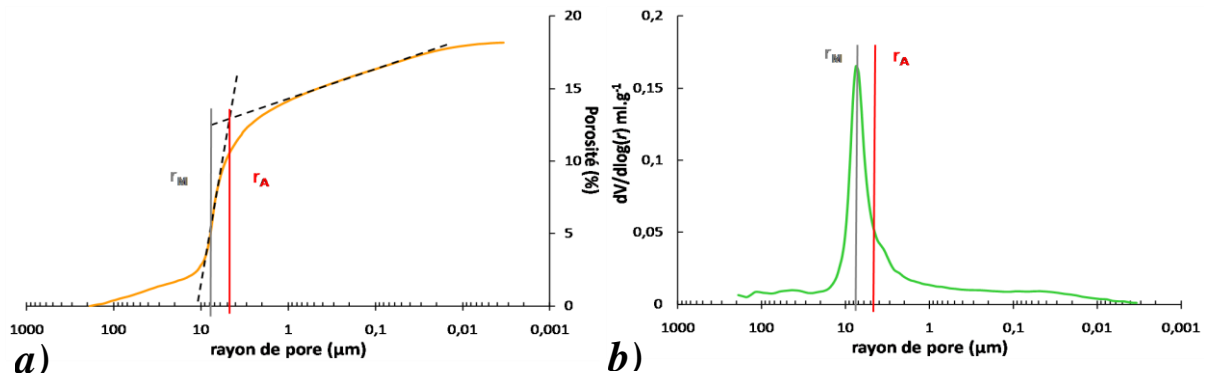


Figure II-21 : Courbe d'intrusion du mercure en fonction des rayons d'ouverture aux pores. Faciès B. Représentation graphique du mode  $r_M$  et du rayon ou seuil d'accès aux pores  $r_A$ . a) volume cumulé exprimé en porosité ; b) volume incrémental.

Les résultats des mesures sont affectés par plusieurs phénomènes liés à la technique :

- l'effet "bouteille d'encre" : pour qu'un pore de grande taille soit envahi, le mercure est forcé de pénétrer par les plus grands accès auxquels il est connecté. Ainsi, des réseaux de pores de même volume qui se différencient par l'agencement de leurs pores et de leurs connections, présentent des spectres morphologiquement différents ;
- l'angle de contact dynamique du mercure varie avec la température et diffère lors du drainage (angle avançant) et de l'extrusion (angle reculant) de plusieurs degrés. Cette variation n'a pas été prise en compte ;

La porosimétrie au mercure fournit une information globale sur la répartition des tailles d'accès aux pores et sur le volume poral accessible par ses accès. Elle fournit peu d'information sur la dimension élémentaire des macropores eux-mêmes.

2.3.4. Résultats des mesures sur les faciès gréseux

Pour l'ensemble des tests, le degré de précision de la mesure est similaire puisque les volumes de mercure injectés représentent entre 47 et 67% du volume du capillaire utilisé ( $0,39 \text{ cm}^3$ ). Cette correspondance autorise la comparaison des paramètres porosimétriques. Les écart-types évalués sur les rayons d'accès sont plus importants sur le grès Vosgien, de  $0,8 \mu\text{m}$ , contre  $0,3 \mu\text{m}$  pour les grès à Meules. Cette différence est à relier au fait que les paliers de pression imposés ne suivent pas une progression arithmétique d'intervalle constant. Le nombre de points de mesure étant plus faible à basse pression dans la gamme des macropores que dans celle des pores plus petits, l'incertitude est accrue pour le grès Vosgien d'accès aux pores plus large.

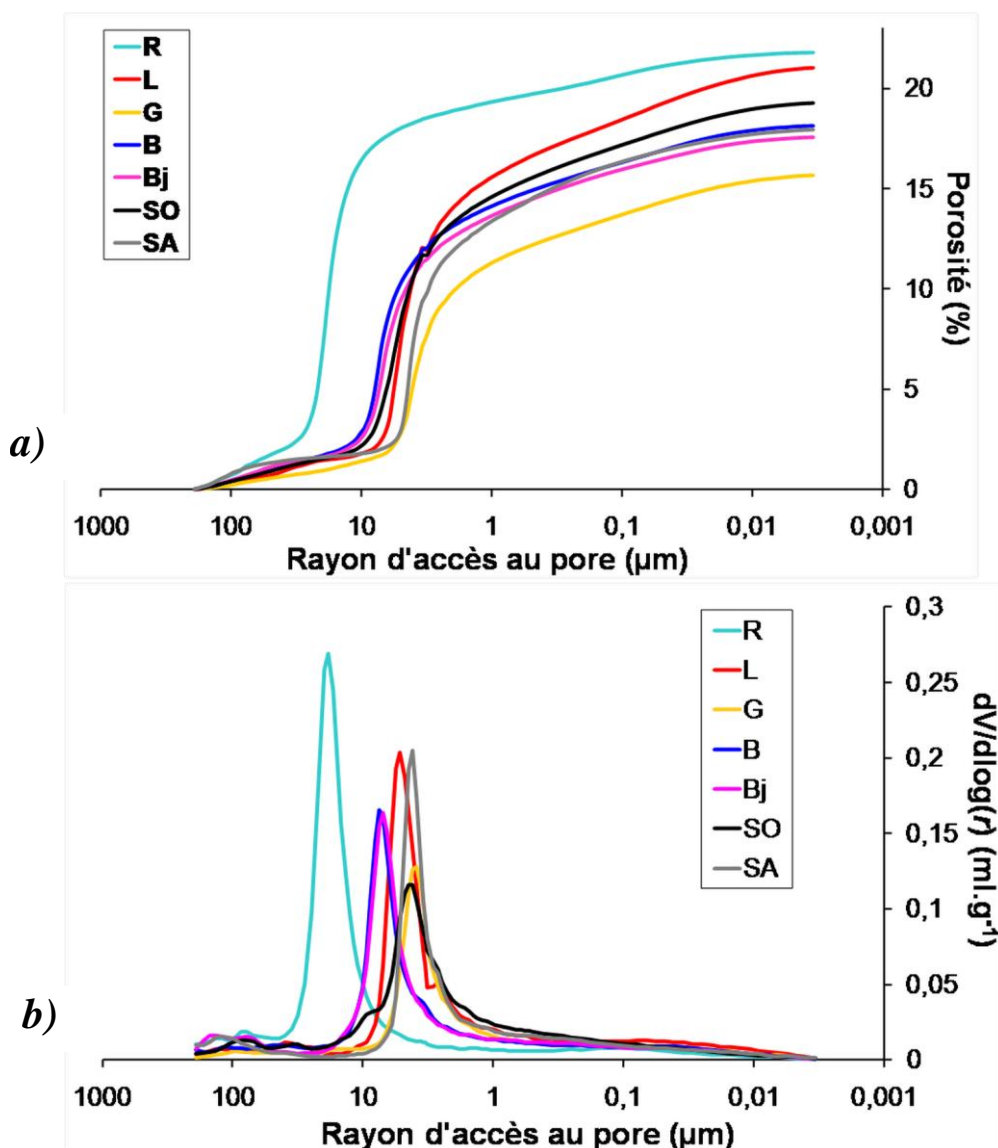


Figure II-22 : Courbes porosimétriques des faciès gréseux. Spectre moyen obtenu sur 3 essais. a) volume cumulé exprimé en porosité envahie en fonction des dimensions d'accès aux pores ; b) volume incrémental ( $dV/d\log r$ ) en fonction des tailles d'accès aux pores.

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
$N_{Hg}(\%)$	21,8±0,3	21,1±0,4	15,7±0,1	18,2±0,6	17,6±0,7	19,4±0,6	18,0±0,3
$N_{P(Hg)}(\%)$	20,8±0,4	18,2±0,3	13,7±0,2	16,2±0,5	15,7±0,6	17,1±0,6	15,9±0,3
$Cd$	0,87	1,36	1,49	1,33	1,43	1,77	1,17
$r_A(\mu m)$	11,0±0,8	3,2±0,3	2,8±0,3	4,8±0,4	4,0±0,3	2,1±0,2	3,0±0,3
$r_M(\mu m)$	18,3±1,4	5,2±0,4	3,8±0,3	7,5±0,6	7,0±0,5	4,5±0,3	4,1±0,3
$Sspé_{(Hg)}(m^2/g)$	0,58±0,03	1,56±0,11	1,04±0,05	0,94±0,02	0,87±0,04	0,95±0,07	1,02±0,01

Tableau II-8 : Résultats des mesures de porosimétrie au mercure :  $N_{Hg}$  et  $N_{P(Hg)}$  porosités totale et piégée au mercure ;  $Cd$ , le coefficient de distribution ;  $r_A$ , le rayon d'accès au pore ;  $r_M$ , le rayon modal d'injection et  $Sspé_{(Hg)}$ , la surface spécifique des faciès calculée à partir des courbes porosimétriques.  $n = 3$ .

Les valeurs de porosités totales mesurées au mercure diffèrent peu des valeurs de porosité à l'eau, elles sont inférieures de 0,1 à 0,9% (tableau II-8). Malgré les précautions expérimentales prises pour minimiser l'effet du passage de la basse à la haute pression, la proximité de la taille du rayon modal  $r_M$  dans la gamme des rayons sur lesquels s'exerce la pression additionnelle due au poids de la colonne de mercure, influence la courbe caractéristique du faciès L (figure II-22). Une sous-estimation de la porosité au mercure est probable et pourrait justifier l'écart élevé, de près de 1% entre les mesures à l'eau (22,0%) et au mercure (21,1%) pour ce faciès (tableau II-6 et II-8).

Le faciès Bj fait exception avec un écart de 2,5%. Pour ce faciès, la valeur de porosité totale au mercure est plus élevée que celle mesurée à l'eau. Deux justifications peuvent être avancées :

- la non-représentativité des petits volumes passés en porosimétrie, exempts de concentrations d'oxy/hydroxydes de fer dans lesquelles la porosité est réduite ;
- la présence d'un abondant cortège argileux dont le caractère hygroscopique peut entraîner leur gonflement et rendre ainsi inaccessible une partie de la microporosité lors des mesures à l'eau.

La proportion de porosité piégée est toujours plus importante lors des mesures au mercure par rapport à la mesure à l'eau car les mécanismes de piégeage sont différents. Elle résulte du contraste de tension superficielle entre le mercure et sa vapeur, et l'eau et l'air. Dans le cas du mercure, la rupture de la continuité hydraulique lors de la décroissance de la pression constitue un facteur aggravant qui n'existe pas avec le couple eau-air. Pour les grès à Meules, cette porosité piégée représente environ 88% du réseau poreux et atteint 95% pour les grès Vosgien dont le  $Cd$  est plus faible (tableau II-8).

Les courbes d'intrusion sont caractéristiques de réseaux unimodaux (figure II-22a et b). Les coefficients de dispersion  $Cd$  révèlent des différences de distribution très marquées entre le grès Vosgien et les grès à Meules, mais aussi au sein des grès à Meules. Parmi ceux-ci le faciès exposé résistant (SO) présente la distribution d'accès aux pores la plus étalée.



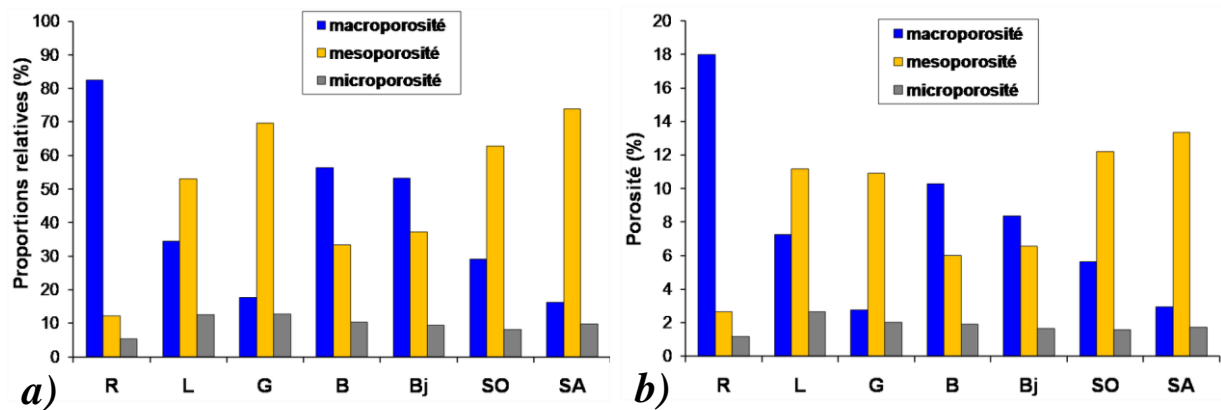


Figure II-23 : Proportions de porosité en fonction des classes de taille d'accès au pore. Limites de classes : microporosité <0,1  $\mu\text{m}$  ; macroporosité >5  $\mu\text{m}$ . a) valeurs relatives ; b) valeurs absolues.

La différenciation s'appuyant sur la taille des pores met en évidence la faible proportion de microporosité des grès (< 15% soit 3% de  $N_{\text{Hg}}$ ) (figure II-23a et b). L'importance respective de la macroporosité et de la mésoporosité décrit deux groupes de faciès :

- majoritairement macroporeux, faciès B et Bj et surtout le grès Vosgien R (macroporosité > 80%) ;
- majoritairement mésoporeux : faciès L, G, et les faciès exposés SO et SA.

#### 2.4. Bilan des mesures de porosité

Quatre paramètres permettent de distinguer les structures de porosité des différents faciès gréseux :

- la valeur absolue de la porosité totale ( $N_t$  et  $N_{\text{Hg}}$ );
- les proportions des mésopores et de macropores ;
- la valeur du seuil de pore  $r_A$  ;
- le coefficient de dispersion  $Cd$ .

L'analyse conjointe de ces paramètres confirme le caractère "très ouvert" et macroporeux du grès Vosgien R ( $r_A > 10 \mu\text{m}$ ) ; il se distingue des autres faciès par l'unimodalité marquée de son réseau poreux ( $Cd < 1$ ).

La distinction entre les faciès de grès à Meules est plus délicate. Malgré une porosité ouverte variable, comprise entre 16 et 21%, les grès allemands issus de la carrière de Bitburg (B et Bj) présentent de grandes similitudes ( $r_A$  et  $r_M$  équivalents) et une porosité où prédominent les macropores. En ce sens, le faciès G d'outre-Rhin constitue une exception car il s'apparente davantage aux grès alsaciens (L, SO et SA) pour lesquels la classe de pores la plus représentée est la mésoporosité. Les valeurs de seuil  $r_A$  les plus faibles (2 à 3  $\mu\text{m}$ ) semblent constituer une signature des grès alsaciens et de leurs conditions de dépôt au Buntsandstein supérieur. Malgré des valeurs de  $r_A$  et  $r_M$  similaires, les structures de porosité

des faciès SO et SA diffèrent fondamentalement comme l'atteste la dispersion  $Cd$  (tableau II-8) qui est respectivement la plus étendue (SO) et la plus resserrée (SA). Cette divergence nette constitue un facteur d'autant plus intéressant qu'elle se corrèle avec des états de conservation opposés.

### 3. Propriétés de transfert de fluide

#### 3.1. Adsorption-désorption

Les phénomènes d'adsorption-désorption de molécules d'eau sont gouvernés par (Fripiat et al., 1971) :

- la géométrie et la tortuosité de la structure de pores ;
- la présence de minéraux hygroscopiques.

Le comportement isotherme des grès en adsorption-désorption d'eau a été étudié par mesure gravimétrique à l'aide d'une balance de résolution  $10^{-4}$  g. La quantité d'eau adsorbée sur un échantillon représentatif de 3 g, est mesurée pour différentes d'humidités relatives fixées par des solutions salines sursaturées au nombre de 7 (0, 11, 33, 50, 75, 85 et 97%) (tableau I-1 et figure II-24).

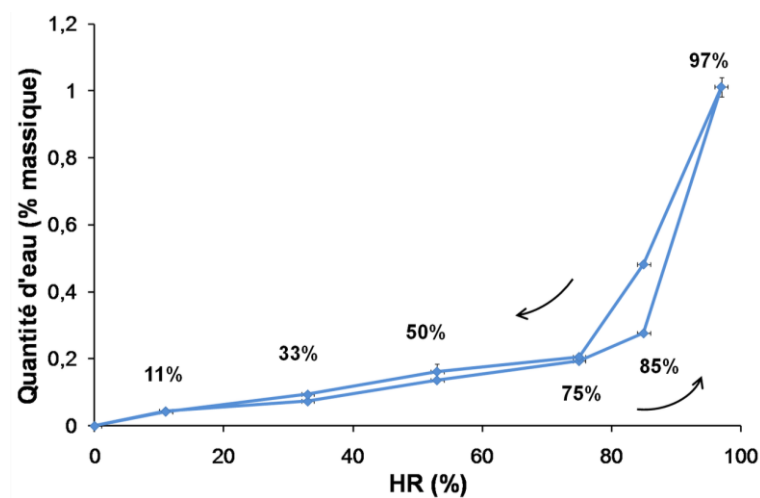


Figure II-24 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau. Faciès SO.  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$

Les courbes expérimentales montrent une hystérésis entre l'adsorption et la désorption. Ce phénomène classique d'hystérésis est peu marqué pour les faibles valeurs d'humidité relative et devient significatif pour des valeurs supérieures à 75% d'HR. Cette différence "d'humidité" de surface entre l'adsorption et la désorption souligne les plus fortes interactions entre les couches d'eau elles-mêmes qu'avec le substrat. D'un point de vue physique, cette différence résulte de la modification de l'énergie libre des surfaces consécutivement à l'adsorption de la vapeur d'eau. Elle correspond à la variation de la pression d'étalement  $\Pi e$  qui représente la diminution d'énergie d'une surface soumise à l'adsorption de molécules d'eau (Lavielle, 1989) :

$$\Pi e = \gamma_s - \gamma_{sv}$$

où  $\gamma_s$  est l'énergie libre superficielle du solide sans vapeur d'eau et  $\gamma_{sv}$  l'énergie libre de surface du solide avec de la vapeur d'eau.

Dans les matériaux polyminéraux comme les grès étudiés, il n'est pas possible de mesurer une valeur de pression d'étalement réaliste, ni même une énergie de surface  $\gamma_s$  représentative du fait de leur porosité. L'affinité de l'eau adsorbée par les différents grès peut être décrite de manière indirecte par l'évaluation semi-quantitative de l'aire développée  $A_h$  entre les deux isothermes (tableau II-9).

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>
$\Delta m_{max}$ (g/g. %)	0,48 ±0,02	0,94 ±0,04	0,78 ±0,02	0,66 ±0,03	1,73 ±0,16	1,01 ±0,03
$A_h$ (-)	5,2	11,6	10,8	8,7	18,6	9,9

Tableau II-9 : Résultats des isothermes d'adsorption :  $\Delta m_{max}$  adsorption maximale déterminée pour une humidité relative égale à 97% (T=22 ±1°C) et  $A_h$  aire de l'hystérésis d'adsorption. Pas de mesure sur SA.

Le calcul de l'aire  $A_h$  est subordonné à la "fermeture" totale du cycle d'adsorption-désorption. Si c'est effectivement le cas aux faibles humidités relatives (HR < 10%) aux incertitudes de mesures près, il n'en est pas de même pour l'humidité maximale (97%) dont la valeur en phase de désorption n'est pas connue. L'aire réelle développée entre 85 et 97% d'HR étant minimisée, les valeurs d' $A_h$  constituent des valeurs sous-estimées à interpréter avec prudence. Ces investigations analytiques et graphiques amènent à plusieurs interprétations :

- l'adsorption moyenne des grès est faible. A 97% d'HR, elle est comprise entre 0,5 et 1,7% massique ce qui confirme les données d'autres auteurs (0,7 et 0,9% ; Thomachot, 2002).
- les différences importantes entre les faciès de carrière permettent de définir trois types de comportement :
  - les grès à faible adsorption (< 0,5%) : R ;
  - les grès à adsorption intermédiaire (0,5 à 1%) : L, G, B ;
  - les grès à adsorption élevée (> 1%) : Bj.

Cette classification ne se corrèle avec les données porosimétriques que pour les grandes tendances. C'est ainsi que le faciès R, bien trié, essentiellement macroporeux et caractérisé par des seuils  $r_A$  et  $r_M$  élevés (> 10  $\mu\text{m}$ ) est le moins réactif à l'adsorption de vapeur. Pour les autres grès, l'application de la loi de Kelvin, décrivant l'état de condensation endogène dans les pores les plus étroits en fonction de l'humidité relative, n'explique que partiellement les quantités mesurées d'eau adsorbée. Le faciès Bj est très sensible à l'humidité malgré un seuil  $r_A$  et une proportion de micropores qui ne compte pas parmi les plus faibles.

Par contre une bonne corrélation est observée entre la valeur de l'adsorption maximale et la valeur calculée  $A_h$ . La rétention d'eau est d'autant plus forte que l'adsorption est plus importante. Cette similitude de comportement suggère qu'au delà de l'influence des

paramètres microstructuraux et géométriques des grès, d'autres facteurs interviennent dans les phénomènes d'adsorption, tels que la proportion mais aussi la nature des phases minérales les plus fines qui développent des propriétés hygroscopiques.

### 3.2. Absorption par capillarité

Les essais d'imbibition d'eau par capillarité renseignent sur les cinétiques de suction en régime biphasique eau-air. Effectués selon la procédure dérivée de la norme EN 1925 sur des carottes cylindriques dont la base est immergée sur 1 à 3 mm, les coefficients cinétiques de prise de masse en eau  $A$  et d'ascension de la frange capillaire  $B$  sont, selon la loi de Washburn, proportionnels à la racine carrée du temps. D'un point de vue expérimental, et après avoir atteint un maximum correspondant à la porosité capillaire  $N_c$ , la prise de masse en eau suit un régime lent (coefficient  $A'$ ) correspondant à la résorption progressive de l'air piégé dans l'eau environnante. La diffusion de l'air piégé dans les macropores du réseau est contrôlée par la loi de Fick. Si l'on considère un volume d'air piégé équivalent entre deux grès et que ces volumes sont assimilables à des bulles de rayon  $r$ , le rapport surface/volume est proportionnel à  $3.r^{-1}$ . Par conséquent, à volume constant, la surface externe des bulles piégées étant d'autant plus grande que les bulles sont plus petites, la diffusion de l'air contenu dans les pores piégés sera également plus rapide pour des pores de plus petite dimension, augmentant la valeur du coefficient  $A'$ .

La forme des courbes de capillarité renseigne sur l'homogénéité des réseaux (Mertz, 1991). Pour un réseau unimodal, les valeurs maximales prises en compte dans la détermination graphique des coefficients  $A$  et  $B$  sont atteintes de manière synchrone. Ce cas reflète l'existence d'une famille de pore prédominante et bien connectée (figure II-25a). Deux autres cas peuvent être décrits. Ils s'expriment par des ruptures de pentes qui traduisent soit l'existence de deux ou plusieurs réseaux de pores distincts intervenant conjointement mais avec des vitesses différentes, soit des hétérogénéités stratigraphiques marquées (figure II-25b et c).

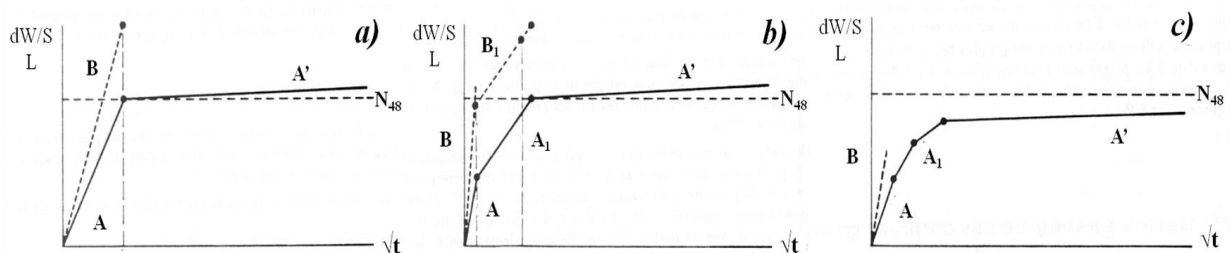


Figure II-25 : Illustrations des différents types de réseaux poreux en absorption capillaire.  $dW/S$  : prise de masse en eau en fonction de la surface de contact ;  $L$  : hauteur d'ascension capillaire. a) réseau unimodal, b) réseau bimodal, c) réseau hétérogène (d'après Mertz, 1991).

L'ensemble des essais de capillarité a été conduit sur un lot représentatif de carottes de 8 cm de hauteur et de diamètre 4 cm. Sur des éprouvettes de cette taille, les forces gravitaires sont négligeables et seules les pressions capillaires s'exercent.

Tous les faciès montrent des courbes caractéristiques de réseaux homogènes (figure II-26a et Annexe 3). Seules deux carottes du faciès L présentent des courbes de capillarité affectées par des ruptures de pente mettant en évidence des hétérogénéités dans la direction des transferts (figure II-26b). Ces hétérogénéités, visibles à l'échelle des éprouvettes, correspondent à des zonages, généralement obliques par rapport au litage, constitués par des concentrations d'oxydes et d'hydroxydes de fer.

L'intersection des deux droites  $A$  et  $A'$  permet de déterminer la porosité capillaire  $N_c$  (figure II-26a). Elle représente en moyenne au moins 95% de la porosité libre  $N_{48}$ . Les coefficients  $A'$  ne présentent pas de différence significative ou interprétable entre les faciès.

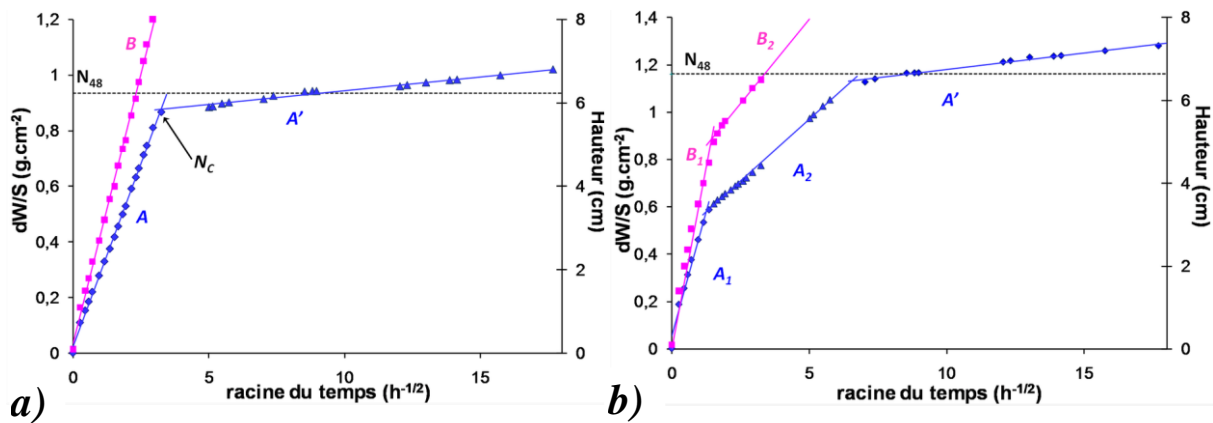


Figure II-26 : Courbe de capillarité caractéristique. a) d'un réseau homogène, faciès B ; b) d'hétérogénéités pétrographiques marquées par des ruptures de pente simultanées, faciès L.  $A$ ,  $A'$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  : coefficients de prise de masse en eau ;  $B$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  : coefficients d'ascension de la frange capillaire ;  $N_c$  : porosité capillaire.

	R	L	G	B	Bj	SO
$A.10^{-2}(g.cm^{-2}.h^{-1/2})$	$33 \pm 10$	$42 \pm 5$	$14 \pm 2$	$23 \pm 4$	$8 \pm 2$	$10 \pm 3$
$A'.10^{-3}(g.cm^{-2}.h^{-1/2})$	$16 \pm 7$	$14 \pm 4$	$11 \pm 2$	$14 \pm 4$	$10 \pm 3$	$13 \pm 3$
$B (cm.h^{-1/2})$	$3,3 \pm 1,2$	$3,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,3$
$n$	8	6	8	8	8	4

Tableau II-10 : Données moyennes des coefficients caractéristiques de l'absorption capillaire des faciès étudiés.  $n$  : nombre d'éprouvettes.

Les paramètres obtenus, présentés dans le tableau II-10, permettent de classer les faciès en trois catégories distinctes. Les coefficients de capillarité  $A$  et  $B$  sont les plus élevés pour les faciès L et R et les plus faibles pour les faciès G, Bj et SO tandis que le faciès B présente des coefficients capillaires intermédiaires.

Concernant le grès Vosgien R et dans une moindre mesure L, les forts coefficients  $A$  et  $B$  sont à rapprocher de la valeur élevée de  $r_A$  et de la qualité de la dispersion des pores ( $Cd$  faible) sur la cinétique de capillarité. Ces résultats corroborent l'influence des paramètres de pores pris en compte dans les modèles géométriques de simulation des cinétiques d'imbibitions capillaires (Hammecker et al., 1993). Dans le détail, cette corrélation reste imparfaite car la dimension des macropores ( $\geq 250 \mu\text{m}$ ) freine le processus d'imbibition dans lequel le contraste géométrique entre le pore et son accès apparaît déterminant.

A l'opposé, les faciès G et SO se caractérisent par une vitesse linéaire  $B$  assez faible, en accord avec la dimension réduite du seuil  $r_A$ . L'interprétation du comportement capillaire des types B et Bj est plus délicat puisqu'ils présentent tous deux une distribution porale similaire mais des coefficients  $A$  et  $B$  très contrastés. Cette différenciation nette ne peut être attribuée aux seuls caractères géométriques des réseaux et suggère l'influence d'autres facteurs comme les interactions eau-minéraux.

Les coefficients de capillarité  $A$  et  $B$  se corrént bien à l'exception du grès Vosgien R pour lequel la dispersion des données traduit une certaine variabilité des échantillons à l'échelle d'un bloc (figure II-27). Pour des cinétiques d'imbibition en volume fortes ( $A > 0,35 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1/2}$ ), la différence de comportement marquée entre le faciès L et le faciès R qui présente une vitesse  $B$  plus élevée, souligne l'impact prépondérant de la connectivité des pores et du rayon d'accès  $r_A$ .

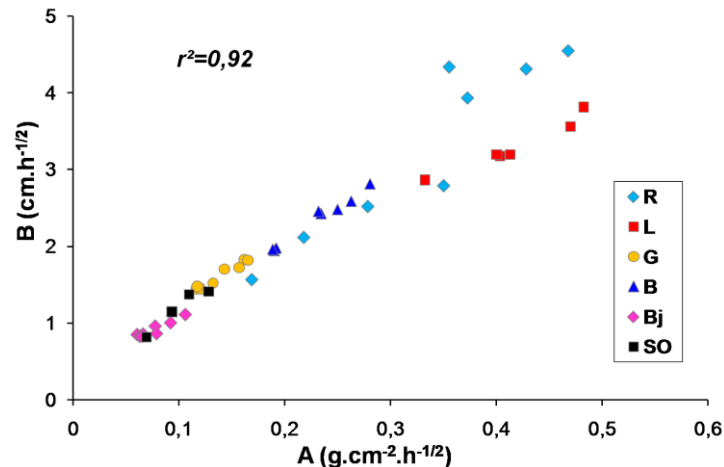


Figure II-27 : Corrélation entre les coefficients de capillarité  $A$  et  $B$  des différents faciès gréseux.

### 3.3. Séchage par évaporation

Le séchage des roches se décrit traditionnellement en au moins deux phases.

La phase capillaire correspond à un apport d'eau continu jusqu'à la surface évaporante. Elle est gouvernée par les paramètres externes, le transfert de l'eau liquide dans la pierre compensant la perte d'eau liée à sa diffusion vers l'extérieur. Cette phase est entièrement caractérisée par trois paramètres : le flux d'évaporation  $F$ , le pourcentage d'eau restant à

évaporer  $Sc$  et le temps pour auquel  $Sc$  est atteint  $t(Sc)$ . Ce dernier paramètre n'a en réalité pas de sens physique puisqu'il dépend du volume d'eau à évaporer, donc de la taille de l'éprouvette d'essai.

La phase d'évaporation à flux variable débute après la rupture du flux hydraulique (saturation hydrique critique,  $Sc$ ). La surface de l'éprouvette s'assèche et le "front de séchage" pénètre progressivement en profondeur dans la pierre avec une vitesse constante pour une considération rectiligne (Pel et al., 2001). Le front de séchage est encore mal défini d'une part parce qu'il n'est pas réaliste d'imaginer une interface géométrique nette entre la zone sèche et la zone humide au sein d'un réseau et d'autre part, parce que des clusters d'eau résiduelle peuvent persister au gré d'affinité entre l'eau et les minéraux hygroscopiques. La caractérisation d'un front de séchage dépend par conséquent de l'agencement et de la nature des phases minérales dans le milieu. Cette seconde phase reflète les propriétés du matériau : elle est caractérisée par le coefficient de diffusion apparent  $D^*$  qui représente la capacité du réseau de pores à transférer l'eau au cours de ce régime transitoire. Le coefficient de diffusion apparent  $D^*$  englobe l'effet des films épais, les modifications locales de mouillabilité et les forces capillaires et visqueuses qui s'appliquent lors du drainage.

S'appuyant sur un modèle de tube capillaire, Hammecker (1993) a montré que la récession du front de séchage dans une roche est linéaire en fonction de la racine carrée du temps et qu'un coefficient de diffusion apparent  $D^*$  peut être déterminé (*cf* partie I, figure I-22). Il est assimilé à une pseudo-vitesse qui caractérise le changement de régime entre la phase capillaire et le transport gazeux *sensu-stricto*.

En fin de séchage expérimental, un équilibre s'établit entre le matériau et l'environnement et les transferts d'eau vers l'atmosphère deviennent négligeables. Il est alors possible de déterminer pour un matériau donné, sa saturation irréductible correspondant à la quantité d'eau résiduelle.

Les expériences d'évaporation ont été effectuées sur les mêmes carottes soumises à l'essai de capillarité. Après saturation partielle selon la procédure d'imbibition à 48 heures, les carottes sont pesées, emmaillottées ne laissant libre que leur face supérieure puis placées dans une enceinte contrôlée en température ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) et dont l'humidité relative est théoriquement régulée à 33% HR par une solution sursaturée de  $\text{MgCl}_2$ . D'un point de vue expérimental, la stabilité de l'humidité dans des conditions stationnaires est difficile à garantir car elle dépend de la vitesse à laquelle s'effectue le séchage, de l'encombrement de l'enceinte et du rapport entre son volume et la surface de la solution saline en contact avec l'air (Martin, 1963).

Afin d'évaluer l'étanchéité de l'emballage, une carotte de même volume entièrement emmaillottée a été utilisée comme référence pour déterminer la perte réelle de masse en eau lors de l'essai. La perte de masse est constante dans le temps sur 1200 heures, de flux réduit égal à  $5.10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , ce qui confirme l'étanchéité des faces recouvertes (figure II-28b). Après 500 heures d'essai, la perte de masse en eau est égale à 0,4 g, représentant un maximum de 5% de l'eau évaporée pour tous les faciès.

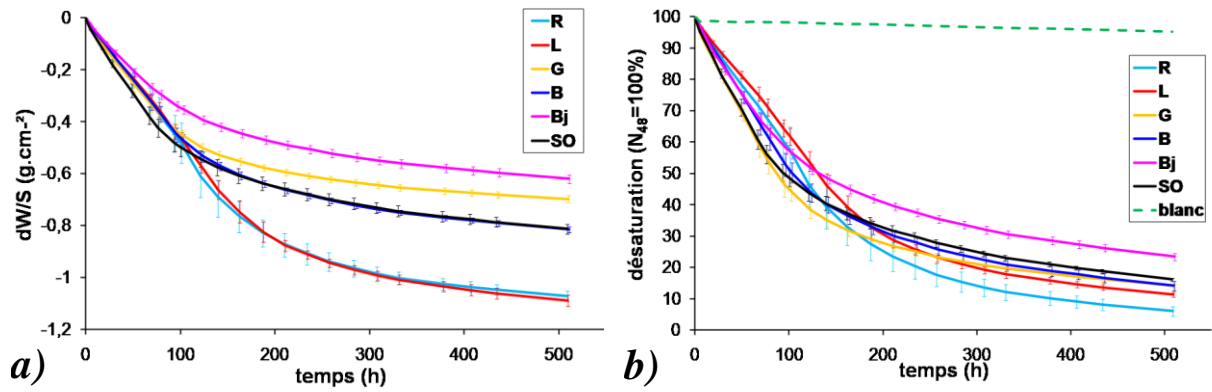


Figure II-28 : Courbes moyennes d'évaporation par faciès pour des conditions externes de 33% d'HR et  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ . a) désaturations massiques ; b) désaturations relatives considérant la porosité libre  $N_{48}$  égale à 100% et évaluation des erreurs expérimentales.  $n = 8$ , nombre d'éprouvettes par faciès.

Tous les faciès montrent une phase capillaire de séchage dont les flux d'évaporation présentent, aux écart-types près, une même valeur de  $4,9 \pm 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  (figure II-28a et tableau II-11). La phase d'évaporation par transfert capillaire est donc peu discriminante.

	R	L	G	B	Bj	SO
$F \cdot 10^{-3} (\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$	$5,1 \pm 0,7$	$4,7 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,7$	$5,9 \pm 0,8$
$Sc (\%)$	$37 \pm 4$	$37 \pm 5$	$52 \pm 3$	$50 \pm 3$	$69 \pm 9$	$59 \pm 6$
$t(Sc) (h)$	$144 \pm 23$	$169 \pm 25$	$86 \pm 14$	$103 \pm 12$	$65 \pm 25$	$74 \pm 5$
$D^* \cdot 10^{-2} (\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2})$	$10,5 \pm 1,3$	$9,9 \pm 0,8$	$6,4 \pm 0,5$	$7,1 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,6$
$N_{\text{résid.}} (\%)$	$6,0 \pm 1,3$	$11,3 \pm 0,8$	$14,1 \pm 0,6$	$14,1 \pm 1,6$	$23,4 \pm 1,2$	$16,1 \pm 0,5$

Tableau II-11 : Valeurs moyennes des paramètres caractéristiques des faciès au cours de l'évaporation.  $n = 8$

En revanche, il est possible en s'appuyant sur le coefficient de saturation hydrique critique  $Sc$  et sur le coefficient de diffusion apparent  $D^*$  de mieux différencier les faciès gréseux. D'une manière générale, plus le coefficient de saturation hydrique critique  $Sc$  est faible et plus les coefficients de diffusion apparent  $D^*$  sont élevés (figure II-29). En s'appuyant sur ces deux paramètres, trois groupes se distinguent :

- faciès à faible saturation critique et pseudo-cinétique élevée,  $Sc < 40\%$  et  $D^* \approx 10 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$  : faciès R et L ;
- faciès à saturation critique et coefficient de diffusion moyen,  $Sc \approx 50\%$  et  $D^* \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$  : faciès B et G ;
- faciès à saturation critique élevée et coefficient de diffusion faible,  $Sc > 60\%$  et  $D^* < 5 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$  : faciès Bj.



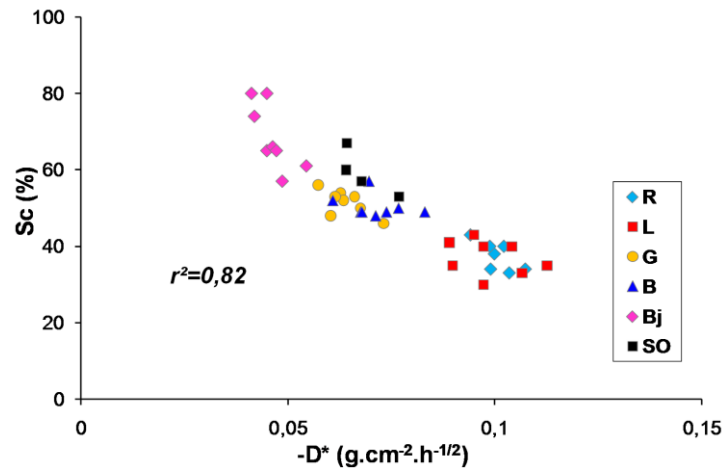


Figure II-29 : Relation entre la saturation hydrique critique  $Sc$  et le coefficient de diffusion apparent  $D^*$ .

Pour une durée équivalente de séchage de 500 heures, les pertes de masse en eau s'amenuisent et tendent vers une cinétique semblable d'un faciès à l'autre (figure II-28). Cette observation autorise la comparaison des teneurs en eau résiduelle  $N_{résid}$  dans les matériaux. Indépendamment de la porosité et des propriétés d'imbibition capillaire ou de séchage, ce paramètre est très discriminant entre le grès Vosgien ( $N_{résid} < 10\%$ ) et les grès à Meules ( $N_{résid} > 10\%$ ) (tableau II-11). Même pour les faciès R et L qui présentent des propriétés d'absorption et d'évaporation très proches, ce paramètre reste distinctif.

Dans ce lot de grès à Meules, le faciès Bj reste singulier et se caractérise par des valeurs de saturation  $Sc$  et  $N_{résid}$  les plus élevées (69% et 23%). Elles traduisent la mauvaise conduction des transferts hydriques, aggravée par des propriétés hygroscopiques plus importantes.

### 3.4. Bilan des transferts hydriques

D'une manière globale, les coefficients de transferts hydriques sont bien corrélés entre-eux : les faciès qui présentent les plus fortes propriétés capillaires ( $A$  et  $B$ ) sont également ceux qui s'évaporent le plus vite (figure II-30). Les deux extrêmes de cette évolution sont les faciès R et L d'une part et le faciès Bj d'autre part.

Il est admis que les cinétiques de transfert sont déterminées par les structures porales. Or, les microstructures explorées par porosimétrie mercure ne montrent que peu de lien avec les propriétés de transferts hydriques. Cette assertion s'appuie sur les contrastes structuraux forts qui existent entre les faciès R et L présentant les mêmes cinétiques, mais aussi sur les structures porales quasi-identiques des faciès B et Bj qui se différencient nettement par leurs coefficients de transferts. On perçoit ici le rôle joué par la tortuosité, facteur caractéristique de la structure de pore qui exprime la qualité des chemins hydriques, et qui est inversement proportionnelle à la porosité (Van Brakel et Heertjes, 1974 ; Guéguen et Palciauskas, 1992).

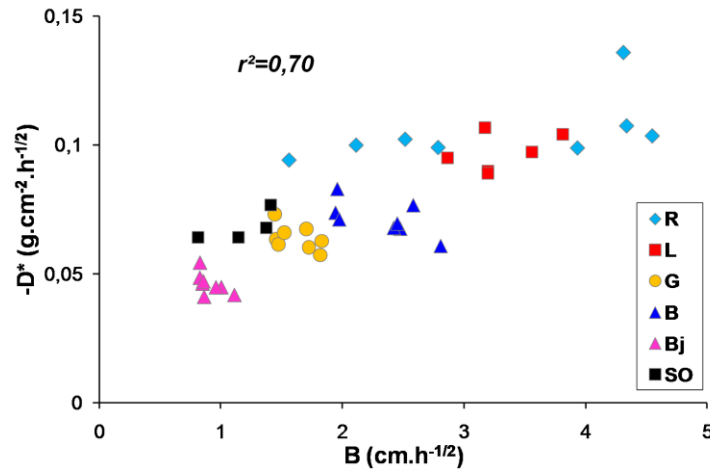


Figure II-30 : Evolution du coefficient de diffusion apparent  $D^*$  en fonction du coefficient d'ascension de la frange capillaire  $B$ .

Au cours du séchage, la prise en compte des paramètres de structure ( $Nt$ ,  $r_A$ ) et hydrodynamiques ( $A$ ,  $B$  et  $D^*$ ) ne suffit pas à justifier l'anti-corrélation entre la vitesse de diffusion  $D^*$  et la teneur en eau résiduelle  $Sc$ . Ceci suggère l'influence d'autres paramètres au rang desquels l'organisation des phases minérales apparaît décisive dans les processus de transferts d'humidité. La complexité des chemins empruntés par les fluides et la nature des relations entre les phases minérales les plus sensibles à l'eau peuvent être invoquées. L'hypothèse de l'impact des "coating" argilo-ferrugineux, présents de manière plus ou moins continue en bordure des grains et dans les pores, en modifiant la mobilité de l'eau, semble être la plus vraisemblable.

#### IV. STRUCTURE ET PROPRIETES DES PHASES MATRICIELLES

De nombreux travaux soulignent l'incidence des argiles sur le comportement des roches (Taylor et Smith, 1986 ; Bell, 1992 ; Felix, 1995 ; Péjon et al., 1997 ; Rodriguez-Navarro et al., 1997 ; Jimenez-Gonzalez et al., 2002 et 2008 ; Wangler et Scherer, 2008). Les propriétés et les caractéristiques développées par les cortèges argilo-ferrugineux qui constituent la matrice des grès ont été quantifiées afin d'accéder à une meilleure compréhension de leur rôle sur l'évolution des propriétés des faciès gréseux.

##### 1. Complexe argilo-ferrugineux

###### 1.1. Les minéraux argileux

Les argiles sont des phyllosilicates qui se caractérisent par des empilements de couches tétraédriques  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et octaédriques  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  organisées en feuillets. Ces couches s'agencent suivant trois types d'empilement possibles :

- l'empilement de type 1/1 dans lequel une couche tétraédrique est liée à une couche octaédrique, les oxygènes apicaux de la couche tétraédrique devenant des sommets d'octaèdres. Ainsi, les sommets des octaèdres sont formés par 4 radicaux  $[\text{OH}]^-$  et 2 oxygènes apicaux des tétraèdres. C'est le cas des kaolinites ;
- l'empilement de type 2/1 est décrit par deux couches tétraédriques qui vont "prendre en sandwich" une couche octaédrique. Les sommets des octaèdres sont représentés par 2 radicaux  $[\text{OH}]^-$  et 4 oxygènes apicaux. Cet agencement décrit les micas, les illites et les smectites ;
- l'empilement de type 2/1/1 correspond à un empilement de type 2/1 auquel est ajouté une couche interfoliaire compensatrice de type "brucitique", une couche octaédrique qui ne présente aucun sommet en commun avec les couches tétraédriques. Cet empilement est caractéristique des chlorites.

La structure en feuillets des minéraux argileux et les types d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques constituent des agencements susceptibles de subir des distorsions angulaires ou des déformations de liaisons. Ces déformations déterminent des polytypes de symétries différentes dont le nombre varie selon l'espèce minérale considérée.

#### 1.1.1. *Incidence de la charge électrique des feuillets*

Les feuillets sont bordés par des groupements silanols, de type  $\text{R}^{2+}\text{-OH}$  et  $\text{R}^{3+}\text{-OH}$ , qui représentent des sites d'interface de charge dépendant du pH.

Dans le cas de l'empilement 1/1, les charges électriques des anions de la charpente sont compensées par les cations en position tétraédrique et octaédrique. L'épaisseur des feuillets correspond à la somme de l'épaisseur des couches octaédrique, tétraédrique et de l'espace interfoliaire qui varie en fonction de la longueur des liaisons hydrogènes liant les feuillets entre eux. Ainsi pour la kaolinite, la distance entre deux feuillets est de 7,15 Å pour un pôle magnésien pur et augmente avec le taux de substitution  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ .

La neutralité électrique des édifices cristallins d'empilement 2/1 est assurée par une couche cationique supplémentaire entre les feuillets, la couche interfoliaire. Ces cations sont liés aux oxygènes des couches tétraédriques en vis-à-vis par des liaisons faibles de type Van Der Waals-ionique et sont logés dans des cavités hexagonales ou ditrigonales. Le nombre de cations interfoliaires dépend de leur valence et de la valeur de la charge à compenser. En ce sens, l'empilement de type 2/1/1 ne constitue qu'un cas particulier des empilements de type 2/1. L'épaisseur d'un empilement de type 2/1 est comprise entre 9,17 Å et 9,46 Å. L'épaisseur des feuillets varie en fonction des propriétés de charge des espaces interfoliaires qui déterminent notamment les propriétés de gonflement.

- Si la charge négative compensée par les cations interfoliaires est élevée ( $\geq 0,9$ ) comme dans le cas des micas, des illites et des chlorites, les liaisons sont fortes et inhibent le gonflement. Les micas présentent une charge totale négative des feuillets de 1 qui est compensée par des cations interfoliaires  $\text{K}^+$ , non liés entre eux. Les illites sont caractérisées

par des forces de liaisons interfoliaires légèrement plus faibles ( $\approx 0,9$ ). Dans le cas des chlorites, d'empilement 2/1/1, la couche interfoliaire est représentée par une couche octaédrique supplémentaire entraînant une épaisseur de feuillet plus importante, autour de 14,2 Å.

- Si les charges des feuillets sont faibles, comprises entre 0,3 et 0,7, les cations interfoliaires sont plus faiblement fixés ce qui leur permet de conserver une "coque" de molécules polaires (Douglas et al., 1980). Ainsi, l'environnement de la zone interfoliaire pour ces feuillets est susceptible d'être modifié et de présenter des propriétés de gonflement : c'est le cas des vermiculites et des smectites. Pour ces deux espèces minérales, dans la direction perpendiculaire aux plans basaux, l'épaisseur des feuillets est fonction du rayon ionique des cations interfoliaires ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) et de leur degré de saturation en molécules polaires. Les molécules polaires s'organisent en couches dont le nombre varie de façon inversement proportionnelle à la charge interfoliaire.

Outre ces charges inhérentes à la structure des minéraux argileux, des substitutions cationiques peuvent avoir lieu dans les feuillets. Elles correspondent au remplacement d'un cation tétravalent par un cation trivalent dans les couches tétraédriques, et d'un cation trivalent par un cation bivalent dans les couches octaédriques. Les déficits de charge ainsi créés modifient la charge à compenser dans les espaces interfoliaires et entraînent des distorsions au sein des feuillets et de leur empilement.

### 1.1.2. *Morphologie et transformation minérale*

Les conditions de température, de pH, de sursaturation, de composition chimique sont autant de facteurs qui déterminent la forme des minéraux argileux qu'ils soient primaires ou néoformés. Lorsque les minéraux argileux sont soumis à des circulations de solutions acides, les ions potassium situés dans les feuillets, des micas par exemple, sont substitués par des ions de nature différente (sodium ou cations hydratés). Les ions potassium sont plus facilement extraits des micas trioctaédriques (biotites) que des micas dioctaédriques (muscovite). Avec la perte de potassium, la charge des feuillets s'amenuise et favorise l'émergence d'un caractère gonflant.

Outre les polytypes cristallins formés par l'empilement de feuillets de même nature, des feuillets de natures différentes peuvent s'intercaler et donner naissance à des minéraux argileux mixtes ou interstratifiés. Ces minéraux sont définis par leur degré d'interstratification et d'ordre, représenté par les probabilités des séquences d'empilement. Les minéraux interstratifiés adoptent des propriétés intermédiaires proportionnelles à la représentativité des pôles purs des minéraux argileux constitutifs.

Tous ces minéraux s'agglomèrent et forment des agrégats où les particules sont liées les unes aux autres par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matières organiques. Les contacts entre les particules lors de l'agrégation, déterminés par les contacts face-face ou bord-face, conditionnent leur microporosité. Dans le cas des smectites,

les fines cristallites s'associent en un réseau formant une structure en nid d'abeilles, plus ou moins régulière, qui acquiert une capacité importante de gonflement lorsqu'elle est humectée.

Les argiles des séries gréseuses (Lanson et Champion, 1991 ; Varajao et Meunier, 1995 ; Meunier, 2002) montrent des morphologies assez bien définies :

- les kaolinites se présentent sous forme de prismes ou de plaquettes hexagonales qui croissent en accumulation formant des "accordéons" ;
- les illites ou les minéraux mixtes illite/smectite se développent sous forme de fins cheveux allongés qui tapissent les pores, chaque cheveu correspondant à un cristal. Pour des conditions de diagénèse intense, ils peuvent adopter une forme hexagonale ;
- les cristaux de smectites sont de petites tailles, inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , de faible épaisseur et dont la morphologie varie selon la nature des cations de saturation de l'espace interfoliaire. Ils peuvent évoluer sous la forme de voiles à bords repliés sur eux-mêmes.

### 1.1.3. Propriétés rhéologiques

Les argiles sont définies par convention comme des particules de petites dimensions,  $f < 2 \mu\text{m}$ . Leurs caractéristiques de surface, surface spécifique et charge de surface, jouent un rôle prépondérant dans leurs propriétés rhéologiques.

La surface spécifique d'une argile correspond à la somme des aires de tous les sites échangeables accessibles à un ion ou à une molécule donnée (Meunier, 2002). Selon le minéral considéré et les conditions locales de pH, la proportion de sites est variable. Ils sont principalement localisés sur les faces basales et les bordures des cristaux. Avec l'augmentation de l'accessibilité des espaces interfoliaires, la surface spécifique augmente (tableau II-12). Ainsi, c'est la forte accessibilité des espaces interfoliaires des smectites qui détermine leur surface spécifique considérable, car les surfaces développées par les plans des feuillets sont très supérieures à celles des bordures. Les minéraux interstratifiés présentent des capacités d'échange cationique (CEC) intermédiaires entre les valeurs de CEC des pôles purs. Hower et Mowatt (1966) montrent que la variation de CEC dans une série interstratifiée illite/smectite (I/S) est directement liée à la proportion de teneur en smectite.

Argiles	Surface spécifique totale ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) <sup>(1)</sup>	Capacité d'échange cationique ( $\text{meq}/100\text{g}$ ) <sup>(2)</sup>	Indice de plasticité <sup>(3)</sup>
Kaolinite	10-30	3-15	35-45
Illite	100-175	10-40	45-60
Chlorite	100-175	5-40	-
Smectite	700-800	80-150	140-390

Tableau II-12 : Propriétés des minéraux argileux purs. <sup>(1)</sup> d'après Morel, 1995 ; <sup>(2)</sup> : d'après Velde, 1995 et Meunier, 2002 ; <sup>(3)</sup> : d'après Lagaly, 2006).

Bien que la résistance en compression de minéraux argileux déshydratés puisse atteindre 10 MPa, leurs propriétés mécaniques chutent fortement avec l'apport d'eau (Le Roux, 1972). Les propriétés du système argile-eau évoluent avec l'augmentation de la concentration en eau, et se distinguent selon l'état considéré, solide, plastique ou liquide.

Ces trois domaines sont définis par les limites d'Atterberg parmi lesquelles la limite plastique-liquide détermine l'indice de plasticité. La limite de plasticité est définie comme la plus petite quantité d'eau à partir de laquelle l'argile acquiert un comportement plastique, et peut se déformer sans rupture. La limite de liquidité correspond à la teneur en eau à partir de laquelle les minéraux argileux s'organisent sous forme de suspension. Ces deux limites déterminent l'étendue du domaine de plasticité ; il est d'autant plus important que les minéraux argileux développent une tendance à l'expansion ou au gonflement. Cette caractéristique des minéraux argileux traduit l'effet des interactions électrostatiques entre les particules et de leur mobilité les unes par rapport aux autres. Elles sont donc influencées par la nature des argiles et évoluent pour un même minéral avec la nature du cation de saturation.

Une fois la limite de liquidité dépassée, les particules argileuses sont présentes en suspension et les interactions entre les particules argileuses et la solution sont gouvernées par les forces électrostatiques suivant le modèle de la double couche diffuse de Stern-Gouy-Chapman (figure II-31). Les surfaces des minéraux argileux développent des charges électriques négatives sur lesquelles les cations compensateurs et molécules d'eau sont adsorbés fortement, décrivant la couche de Stern. La double couche diffuse décrit la diminution des interactions électrostatiques avec l'éloignement à la surface. Les cations y sont hydratés, de plus en plus mobiles et en concentration plus élevée que dans l'électrolyte.

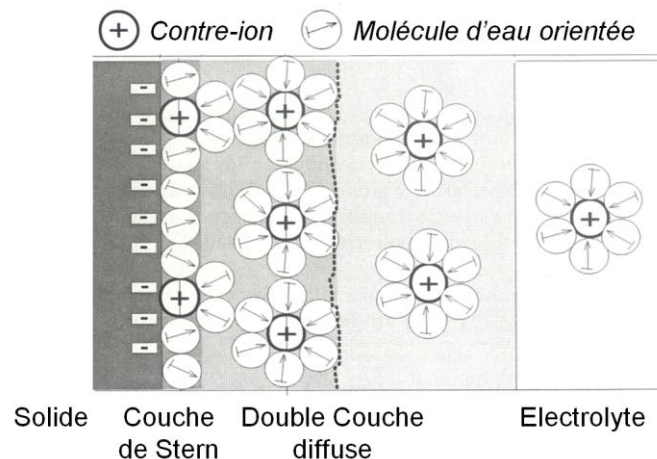


Figure II-31 : Représentation schématique de la double couche diffuse de Stern-Gouy-Chapman (d'après Meunier, 2002).

L'apport de minéraux argileux augmente la viscosité de la solution dans laquelle ils sont introduits. Pour un cation donné, la viscosité apparente augmente avec la taille des agrégats (Meunier, 2002).

La nature et la forme des particules argileuses, le type de cation compensateur ainsi que la nature et la concentration de l'électrolyte modifient les forces d'interactions électrostatiques et jouent un rôle important dans les propriétés plastiques et les propriétés des solutions colloïdales.

## 1.2. Minéraux associés

Les minéraux argileux ne constituent pas exclusivement les fractions fines puisqu'elles intègrent des quartz, des oxydes métalliques ou des carbonates pouvant représenter jusqu'à 20% (Velde, 1995).

Le fer se trouve sous forme de cations de substitution dans les feuilletts ou sous forme d'oxy/hydroxydes de fer, parfois indépendant mais généralement associé sous forme de particules stables organométalliques ou de coating ferreux (Favre et al., 2006). Dans les sols sous climat tropical, une partie des oxy/hydroxydes de fer peut se fixer sur la surface des cristaux de kaolinite, conduisant ainsi à passiver leurs propriétés de surface (Meunier, 2002). Les charges positives du coating sur les surfaces des minéraux argileux peuvent partiellement contrebalancer les charges négatives des minéraux argileux (Roth et al. 1969 ; Zhuang et Yu, 2002).

Les minéraux ferreux adoptent des morphologies variées (tableau II-13). La taille des cristaux s'étend de plusieurs nanomètres à quelques micromètres. Les oxy/hydroxydes de fer sont également susceptibles de présenter des substitutions ioniques. Par exemple, les substitutions alumineuses sont fréquentes dans les goethites et dans une moindre mesure dans les hématites, dues à la proximité des sources d'aluminium comme les feldspaths, les micas ou les kaolinites.

<i>Oxydes de fer</i>	<i>Formule</i>	<i>Morphologie principale</i>	<i>Autres morphologies possibles</i>
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Aiguille	Etoile, hexagonale, bipyramidale, cube, bâton
Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Latte	Tablette, plaque, diamant, cube
Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	Bâton	Etoile, croix, hexagonale, prisme
Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Plaque hexagonale Rhombodrique	Bâton, ellipsoïde, disque, cube, sphère, étoile, bipyramide, cacahuète
Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Octaèdre	Octaèdre imbriqué, dodécaèdre, cube, sphère
Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Latte ou cube	Plaque, aiguille

Tableau II-13 : Description des morphologies possibles des différents oxydes et hydroxydes de fer (d'après Cornell et Schwertmann, 2003).

Dans un grès triassique du Colorado, Walker et al. (1981) ont observé des agrégats d'hématite en rosette. La goethite quant à elle, peut se présenter dans les roches ou les sols sous la forme de globules ou de sphères. Ces deux minéraux sont capables de s'associer fortement aux minéraux argileux et de coloniser les espaces entre les feuillets de kaolinite.

Compte tenu de leur taille réduite, les propriétés de surface des oxy/hydroxydes de fer dépendent de l'agrégation des particules, de leur état d'hydroxylation et de leur degré de dissolution. Les gammes de surface spécifique sont très étendues, de l'ordre de 8 à 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les goethites (Cornell et Schwertmann, 2003).

Dans le but d'évaluer l'incidence réelle de la matrice argilo-ferrugineuse sur les propriétés hydrodynamiques et mécaniques des grès étudiés, la détermination des natures, des quantités et des propriétés spécifiques de ces minéraux fins a ainsi fait l'objet d'une attention particulière dans ce travail.

## **2. Caractéristiques des matrices gréseuses**

### 2.1. Récupération de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ )

#### 2.1.1. *Principe de la séparation gravitaire*

La récupération des minéraux argileux se fonde sur la dispersion des particules en suspension. Pour des solutions stables, la relation entre la taille des particules sphériques et leur vitesse de chute répond à la loi de Stokes :

$$v = \frac{2r^2g\Delta(\rho)}{9\mu} \quad (II-2)$$

avec :  $v$  la vitesse de chute des particules (m/s),  $r$  le rayon de la particule (m),  $\mu$  la viscosité du fluide (Pa.s),  $g$  l'accélération de la pesanteur (m/s<sup>2</sup>),  $\Delta(\rho)$  correspond à la différence de masse volumique entre la particule et le fluide. Cette dernière valeur étant égale à 1 dans le cas de l'eau,  $\Delta(\rho)$  est alors égal à la masse volumique des particules argileuses. Les suspensions sont considérées comme des solutions diluées et la viscosité du liquide est égale à la viscosité de l'eau ( $\mu=1,002.10^{-3}$  Pa.s à 20°C).

La valeur moyenne de la masse volumique des particules argileuses est choisie égale à 2700 kg/m<sup>3</sup>. Selon la nature des argiles et leur composition, les masses volumiques varient en réalité entre 2200 et 2900 kg/m<sup>3</sup>. Cette valeur moyenne introduit donc certaines erreurs et conduit une incertitude sur la taille de particules récupérées.



Sans traitement chimique préalable, le complexe récupéré est composé de particules argileuses mais aussi d'autres phases (oxydes et hydroxydes) dont les structures sont préservées.

### 2.1.2. *Optimisation du protocole*

Un premier protocole de "routine" (Larqué et Weber, 1976) a été testé. La fragmentation de la roche s'effectue à l'aide d'un broyeur à mâchoire puis 15 g de poudre séchée sont introduits dans 50 ml d'eau puis mélangés à l'aide d'un barreau aimanté. Après un temps de sédimentation d'1h40, les deux premiers centimètres sont récupérés puis pesés après séchage.

Pour ces conditions, les pourcentages massiques d'argile dans les grès sont faibles et s'échelonnent entre 0,4 et 0,6%. Ces faibles écarts entre les faciès sont principalement attribués aux incertitudes expérimentales.

L'identification des phases argileuses par diffraction des rayons X est rendue difficile par la présence de quartz en quantité non-négligeable et dont la qualité de la cristallisation perturbe l'exploitation du diagramme.

Ce protocole expérimental a été optimisé aussi bien lors de l'étape de fragmentation de la roche, de préparation des suspensions, de la durée de la sédimentation que sur la procédure de récupération.

Ainsi, un second protocole a été mis en place et adapté afin de limiter la "pollution" des fractions fines et d'optimiser les quantités récupérées.

Plongées dans de l'azote liquide, les pierres préalablement coupées en lamelles et humidifiées sont fragilisées par cryoclastie. Après plusieurs cycles, les lamelles sont égrainées mécaniquement par broyage manuel doux dans un mortier en porcelaine. Les poudres sont ensuite tamisées à 500 et 800  $\mu\text{m}$  respectivement pour les grès à Meules et le grès Vosgien (R) puis séchées dans une étuve à 60°C.

Afin d'accroître la bonne décohésion et la dispersion des particules argileuses, 20 g de poudre sont mis en suspension dans 250 ml d'eau distillée. Les suspensions ainsi formées sont soumises à 2 passages de 4 heures dans une cuve à ultrasons et à 12 heures d'agitation uniforme par rotation. Ce mouvement améliore le détachement du coating par frottement continu des grains entre eux.

Par la suite, l'eau est ajustée à 750 ml et la récupération de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ) débute. Après une phase de sédimentation d'une durée de 6 heures, le surnageant d'une épaisseur de 7 centimètres correspondant aux particules de tailles inférieures à 2  $\mu\text{m}$ , est soutiré.

Les suspensions soutirées sont ensuite centrifugées et les culots sont transférés dans un bol de récupération et séchés dans une étuve à 60°C.

La récupération des particules fines est poursuivie cycliquement. Chaque cycle de récupération correspond au réajustement en eau distillée à 750 ml, à la phase de sédimentation, au soutirage du surnageant, à la concentration des argiles par centrifugation et à leur séchage.

Les masses sèches accumulées sont pesées entre chaque cycle de récupération. On considère que la procédure de récupération est achevée lorsque la variation de la masse sèche totale entre deux cycles successifs de récupération est inférieure à 1%.

### 2.1.3. Suivi cyclique et quantification des minéraux argileux

La préparation des mélanges eau-poudre de grès lors de ce second protocole expérimental mène à des suspensions stables. Seules les suspensions des faciès exposés de la cathédrale (SO et SA) contenant quelques sels solubles, flocculent. Après deux lavages, les suspensions deviennent stables et la procédure de collecte débute alors pour ces deux faciès.

Dès le premier cycle de récupération, les pourcentages massiques des fractions argileuses sont plus importants que lors du 1<sup>er</sup> protocole et supérieurs à 1%. La procédure de récupération de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  est achevée après 6 cycles de soutirage pour tous les faciès, à l'exception des faciès L et SO pour lesquels 15 et 20 cycles sont nécessaires (figure II-32). Cette cinétique de récupération plus lente pour ces deux faciès traduit de plus fortes interactions entre les particules argileuses.

Avec les cycles de récupération, la concentration en particules argileuses diminue ce qui entraîne une réduction des forces de répulsion. Leur dispersion s'accroît et conduit à de plus petites particules argileuses extractibles au cours du cycle suivant.

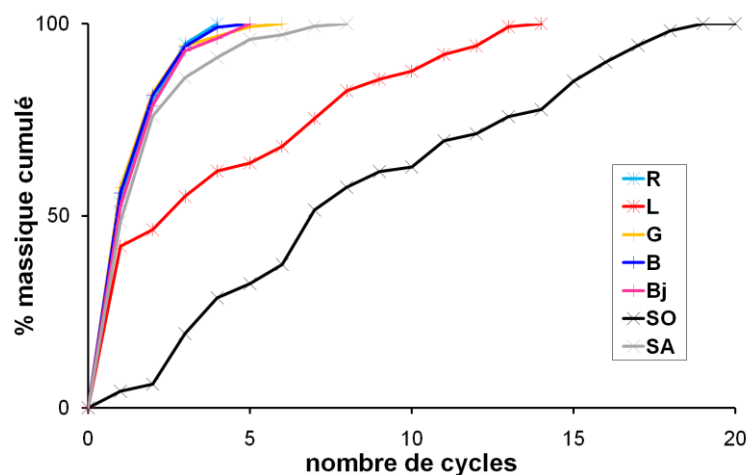


Figure II-32 : Evolution du pourcentage massique de la fraction fine récupérée en fonction du nombre de cycles.

Les pourcentages massiques totaux varient entre 3% pour le grès Vosgien et 6 à 9% pour les grès à Meules (figure II-33 et tableau II-15). A titre comparatif, les faciès de la cathédrale, altéré (SA) et résistant (SO), montrent des pourcentages d'argile proches, autour de 8%.

Ainsi, la seule quantité d'argile ne constitue pas un critère déterminant et suffisant pour comprendre leur comportement différent à l'altération.

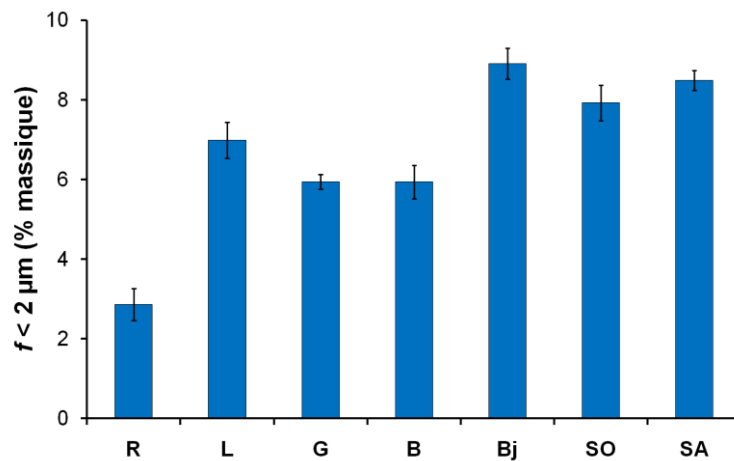


Figure II-33 : Pourcentage massique total de fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ) des différents faciès. Les barres d'erreurs de sont déterminées à partir des incertitudes sur les masses récupérées.

Les pourcentages massiques sont affectés par les erreurs expérimentales qui se cumulent au fur et à mesure des cycles de récupération et sont donc plus élevés pour les faciès L et SO. D'autre part, les caractéristiques des complexes eux-mêmes influencent leur sédimentation et leur récupération :

- la forme réelle des particules influe sur la vitesse de chute. Plus les particules s'écartent de la forme sphérique, plus la vitesse de chute est réduite (Lerman, 1979 ; Velde, 1995) ;
- la formation d'agrégats augmente la masse des particules argileuses et favorisent leur sédimentation : c'est d'autant plus vrai en présence d'oxydes de fer qui participent à l'agrégation des particules argileuses et dont les masses volumiques apparentes sont supérieures à  $4000 \text{ kg/m}^3$  ;
- la vitesse de chute des particules les plus fines ( $f < 0,1 \mu\text{m}$ ) peut être très lente. Ainsi, après une centrifugation poussée, il subsiste des particules en suspension qu'il n'a pas été possible de quantifier.

Le premier point est à relier aux erreurs sur la taille des particules récupérées tandis que les deux autres points convergent vers une sous-estimation de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ).

## 2.2. Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons X

### 2.2.1. Application de la diffraction des rayons X aux minéraux argileux

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de déterminer les structures cristallines des minéraux selon l'équation de Bragg (1913) (équation II-3). Cette équation établit le lien entre l'angle d'incidence des rayons X et la distance inter-réticulaire ou distance entre les plans du réseau cristallin dans l'espace réciproque.

$$2d * \sin\theta = n\lambda \quad (II-3)$$

avec :  $d$ , la distance entre deux plans cristallographiques (Å) ;  $\theta$ , l'angle de Bragg correspondant au demi-angle de déviation (rad) ;  $\lambda$ , longueur d'onde des rayons X et  $n$  l'ordre de diffraction (nombre entier).

Pour les minéraux argileux, la composition minéralogique et la structure cristalline dans les plans des feuillets (a, b) ne sont pas discriminantes. Leur différenciation s'appuie davantage sur l'orientation des particules et sur la détermination de l'épaisseur caractéristique des feuillets dans le plan normal (c). Des traitements tels que l'éthylène-glycol, le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le chauffage, en modifiant l'épaisseur des feuillets et le diffractogramme obtenu, permettent d'identifier les phases minérales (tableau II-14). Le traitement à l'éthylène-glycol sollicite le caractère gonflant par l'introduction de molécules polaires dans l'espace interfoliaire, en augmentant son épaisseur selon le nombre de molécules introduites. Le chauffage à 550°C pendant une heure élimine les molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire et mène à l'amorphisation des kaolinites.

<i>Positions de la raie (001) en fonction des conditions</i>	Normale (AD)	Saturation à l'éthylène glycol (EG)	Après chauffage à 550°C
<i>Kaolinite</i>	7 Å	7 Å	disparition
<i>Illite</i>	10 Å	10 Å	10 Å
<i>Chlorite</i>	14 Å	14 Å	14 Å
<i>Smectite</i>	14-15 Å	16-17 Å	10 Å

Tableau II-14 : Données théoriques de la position de la raie (001) des minéraux argileux en fonction de différents traitements (d'après Rautureau et al., 2004). AD : conditions ambiantes ; EG : après saturation à l'éthylène-glycol.

Dans le domaine des faibles angles ( $\theta < 20^\circ$ ), les raies de diffraction d'une même espèce argileuse sont équidistantes sur une échelle en  $2\theta$  et les pôles purs des minéraux argileux présentent une série rationnelle de  $n$  pics de diffraction dont la position est telle que :

$$(00n)=1/n(001).$$

Selon la loi de Méring (1949), les raies représentatives des minéraux interstratifiés diffractent entre les valeurs nominales des raies (00 $l$ ) des pôles purs en fonction des proportions de chaque minéral constitutif. L'intensité des raies de diffraction dépend des conditions expérimentales et de la composition atomique des plans cristallins.

A partir de la largeur des raies à mi-hauteur, il est possible de déterminer la taille des domaines cohérents de diffraction définis comme le nombre de feuillets empilés sans défauts.

Analogue à l'indice de cristallinité, il traduit ainsi la taille des amas de particules ayant les caractéristiques d'un cristal ordonné. Le domaine cohérent se calcule selon l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos\theta} \quad (II-4)$$

avec :  $L$  la dimension moyenne des feuillets dans le plan normal au plan (ab) (Å),  $K$  une constante,  $K=0,91$  (d'après Brindley, 1980) et  $\beta$  la largeur à mi-hauteur exprimée en radians.

Le nombre  $DC$  de feuillets composant le cristal correspond à :

$$DC=L/d(001) \quad (II-5)$$

avec :  $L$  correspond à la dimension des feuillets qui diffractent de manière cohérente et  $d(001)$  à l'épaisseur d'un feuillet dépendant de la nature de l'espèce argileuse considérée.

Plus la largeur de la raie à mi-hauteur est faible, plus le nombre de feuillets qui diffractent de manière cohérente dans l'assemblage est élevé.

### 2.2.2. Décomposition des diffractogrammes et choix des paramètres

L'étude des diagrammes de diffraction X des minéraux argileux est généralement abordée par deux méthodes : le "profile fitting" et la décomposition des diagrammes de diffraction. Le "profile fitting" est une méthode quantitative performante de reproduction des diffractogrammes par affinement des structures minéralogiques mais requiert des temps de traitement très longs. La méthode de décomposition des diagrammes de diffraction, plus simple et plus rapide, demeure une méthode satisfaisante de semi-quantification des phases minérales (Lanson et Champion, 1991 ; Righi et Meunier, 1991 ; Lanson et Besson, 1992 ; Hubert et al., 2009). Elle a été utilisée ici pour l'identification des phases minérales et des minéraux interstratifiés des complexes argileux des grès étudiés.

L'identification des phases se fait par construction progressive des raies simulées sur les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés pour des conditions normales (20°C, 50% HR) (AD) et après saturation à l'éthylène-glycol (EG). Chaque raie de diffraction simulée sur l'un des diffractogrammes doit présenter une correspondance sur l'autre en fonction de la nature gonflante ou non de ces phases. Un minimum d'intensité des raies égal à 1000 coups est nécessaire pour que la raie puisse être prise en compte dans la procédure d'identification (Bouchet et al., 2000).

Chaque raie élémentaire caractérisée par sa position, son intensité et sa largeur à mi-hauteur, représente une valeur moyenne des caractéristiques physico-chimiques de la phase minérale considérée (Lanson, 1997). Lorsque la dispersion de ces caractéristiques n'est pas trop importante, les raies sont symétriques. Dans le cas contraire, deux populations d'une même espèce ayant des domaines cohérents différents doivent être simulées.

Les diagrammes de diffraction récoltés subissent un prétraitement avant de procéder à leur décomposition, qui a été effectuée à l'aide du logiciel Fityk 0.8.6 (Wojdyr, 2007). Ils sont lissés afin de diminuer les erreurs statistiques de comptage lors de l'enregistrement et les positions des raies sont réajustées grâce à la présence de quartz résiduel qui est ainsi utilisé comme étalon interne. Le bruit de fond est ensuite soustrait pour éliminer la contribution du facteur de Lorentz-Polarisation (Lanson et Besson, 1992). Cette étape peut influencer de manière non négligeable la qualité de la simulation en affectant la symétrie des raies ou en masquant les phases mal cristallisées notamment aux faibles angles (Reynolds, 1989 ; Hubert et al., 2009).

Les raies peuvent être simulées de manière satisfaisante soit par une fonction Gaussienne ou Lorentzienne (Lanson et Champion, 1991). Je me suis ainsi appuyé sur les préconisations de Lanson et Velde (1992) quant au choix de la fonction la plus appropriée : la simulation des phases non gonflantes est effectuée par des formes Lorentziennes et celle des minéraux présentant des propriétés de gonflement par des formes Gaussiennes.

Après dénombrement des phases minérales présentes, les paramètres de raie sont ajustés par itération mathématique afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. La procédure d'itération est stoppée lorsque les paramètres de pic ne varient plus (Lanson, 1997). Elle peut être réalisée soit à l'aide de la méthode des moindres carrés ou de la méthode non-linéaire "downhill simplex" de Nelder et Mead (1965). L'algorithme de Nelder et Mead a été retenu, car il est plus performant pour séparer les contributions d'une illite mal cristallisée et d'un I/S (Lanson, 1997).

La procédure de décomposition a été effectuée en considérant les limitations suivantes :

- les minéraux non-argileux comme les micas, les quartz et les oxy/hydroxydes de fer résiduels ne sont pas pris en compte ;
- pour une phase minérale identifiée, un seul domaine cohérent est considéré ;
- les illites ne présentent pas de feuilletts gonflants (Meunier et Velde, 1989).

Les proportions relatives des minéraux argileux dans le complexe ont été déterminées par l'aire de la raie (001) du spectre après saturation à l'éthylène-glycol (EG). Les domaines cohérents ont été également calculés à partir des données du diffractogramme (EG) conformément aux recommandations de Kübler et Jaboyedoff (2000).

La qualité de la décomposition est affectée par chacune des étapes suivant les hypothèses retenues et la qualité des diagrammes expérimentaux. Parce que les conditions de

préparation, d'enregistrement et de décomposition des diffractogrammes sont similaires, les résultats ont pu être directement comparés entre-eux.

### 2.2.3. Semi-quantification des phases argileuses

Les analyses de diffraction par rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre D8 Advance de Bruker®. Le goniomètre est un système Bragg-Brentano équipé d'un tube X au Cobalt ( $\lambda=1,789 \text{ \AA}$ ) dont l'émission est filtrée en Fer et récoltée grâce à un détecteur linéaire 1D LinxEyes. Les conditions d'acquisition des diffractogrammes sont : 40 kV, 35 mA,  $0,02^\circ$   $2\theta$ , 2s pour un domaine angulaire de 3 à  $35^\circ$  en  $2\theta$ . Le temps de comptage étant supérieur à 1s (Lanson et Champion, 1991), il a peu d'influence sur la qualité du diffractogramme.

Les lames orientées sont préparées selon la méthode de transfert sur filtre Millipore® (Moore et Reynolds, 1997). L'enregistrement des diagrammes de chaque faciès s'effectue d'abord sans traitement (AD) puis après traitement à l'éthylène glycol (EG) (figure II-34 et Annexe 4).

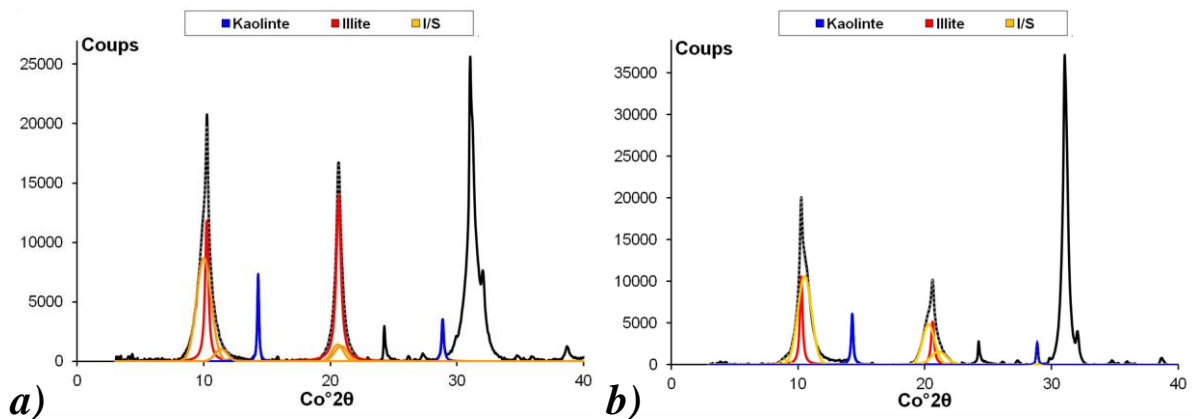


Figure II-34 : Détermination des phases minérales argileuses par la méthode de décomposition de diagramme de diffraction X. Exemple du faciès R. a) conditions normales AD ; b) traitement EG.

Le traitement des diffractogrammes révèle que tous les faciès sont composés d'illite, de kaolinite et d'une interstratifiée illite/smectite (I/S) (tableau II-15). Les grès allemands (G, B et B<sub>j</sub>) présentent en plus des chlorites en faible quantité. Le grès altéré de la cathédrale (SA) contient également une phase chlorite et une phase gonflante pure dont la raie en conditions normales (AD) est centrée sur  $15,19 \text{ \AA}$ . Elle se décale à  $17,02 \text{ \AA}$  sur le spectre après saturation à l'éthylène-glycol (EG) et caractérise une smectite calcique ou magnésienne.

Les phases illite et kaolinite ont été les premières à être mise en évidence. La modification de la base des raies à  $10 \text{ \AA}$  sur les diagrammes (EG) témoigne de la contribution d'une phase interstratifiée I/S, prédominante dans le cas du grès Vosgien (R). Cette dernière est simulée par deux pics dont les centres se situent de part et d'autre de la raie de l'illite et dont les intensités s'inversent lors du traitement à l'éthylène glycol (Lanson et Besson, 1992).

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
<b>Quantité d'argile (%m)</b>	2,9	7	5,9	5,9	8,9	7,9	8,5
<b>Proportion relative (%)</b>							
<i>Kaolinite</i>	11	46	11	29	26	57	50
<i>Illite</i>	19	39	61	45	49	23	29
<i>I/S</i>	70	15	23	23	22	20	16
<i>Chlorite</i>	-	-	5	3	3	-	2
<i>Smectite</i>	-	-	-	-	-	-	3

Tableau II-15 : Quantités d'argile récupérées par sédimentation gravitaire optimisée et proportions relatives des phases identifiées par la méthode de décomposition des diffractogrammes X.

Certains auteurs (Lanson et Champion, 1991) préconisent l'introduction d'un troisième pic d'interférence pour obtenir une simulation parfaite de cette phase. Cette contribution n'a pas pu être évaluée ni simulée en raison de la superposition des pics de l'I/S avec l'illite, et ce d'autant plus que la coexistence de 1 ou 2 couches d'hydratation dans les feuillets gonflants perturbe la forme des raies, conformément aux observations de Ferrage (2005). De même, la proximité de la raie (003) de la chlorite n'a pas permis de simuler la contribution du doublet (002) de l'I/S d'intensité réduite qui est ainsi masquée. L'identification des chlorites s'appuie sur la raie (001) dont la position ne varie pas après saturation à l'éthylène-glycol et persiste après chauffage. La spéciation de la nature des chlorites et de leur taux de fer structural de substitution n'a pas été possible. Brindley et Brown (1980) proposent des calculs d'indices de substitution basés sur les proportions relatives d'intensité des raies de chlorite. Celles-ci n'ont pas montré de similarité avec les intensités relatives des raies pour les faciès, ne permettant pas de statuer sur la nature et le taux de substitution des chlorites. Cette difficulté trouve plusieurs explications :

- le chevauchement des raies de chlorite et de kaolinite sur les diffractogrammes glycolés (EG) ;
- une accentuation de l'intensité de la raie (001) des chlorites après chauffage ;
- l'influence de la nature des surfaces externes sur les proportions relatives des raies de chlorite, particulièrement pour les raies impaires (Sakharov et al., 2004).

La composition des coatings argileux permet de distinguer les différents faciès gréseux étudiés selon leur origine géographique :

- Le coating du grès Vosgien est majoritairement composé par la phase I/S qui représente 70% du complexe argileux (tableau II-15 et figure II-35a). Pour tous les grès à Meules, à l'exception du faciès G (figure 35a et b), la proportion de cette phase est plus réduite et ne constitue que la troisième phase des complexes en importance. Par ailleurs, le pourcentage de feuillets smectitiques dans l'interstratifié I/S, déterminé selon la loi de Méring (1949), est compris entre 12 et 19% (tableau II-16). Cette gamme montre peu de différence dans la nature des I/S et pourrait provenir des incertitudes liées à la méthode de décomposition et au chevauchement de ces pics avec le pic d'illite.



- Les grès à Meules sont principalement composés de kaolinite et d'illite. Le rapport kaolinite/illite est systématiquement supérieur à 1 pour les grès alsaciens et inférieur à 1 pour les grès allemands. Les grès à Meules allemands contiennent en outre une phase chlorite. Ces deux caractères constituant des signes distinctifs des conditions de dépôts dans leur bassin de sédimentation respectifs.

Le faciès altéré de la cathédrale SA se différencie des autres faciès puisqu'il contient à la fois des chlorites, probablement néoformés, et des smectites, vraisemblablement primaires. Le caractère gonflant des smectites, bien qu'elles soient présentes en faible quantité, a pu favoriser et accélérer la dégradation précoce de ce faciès.

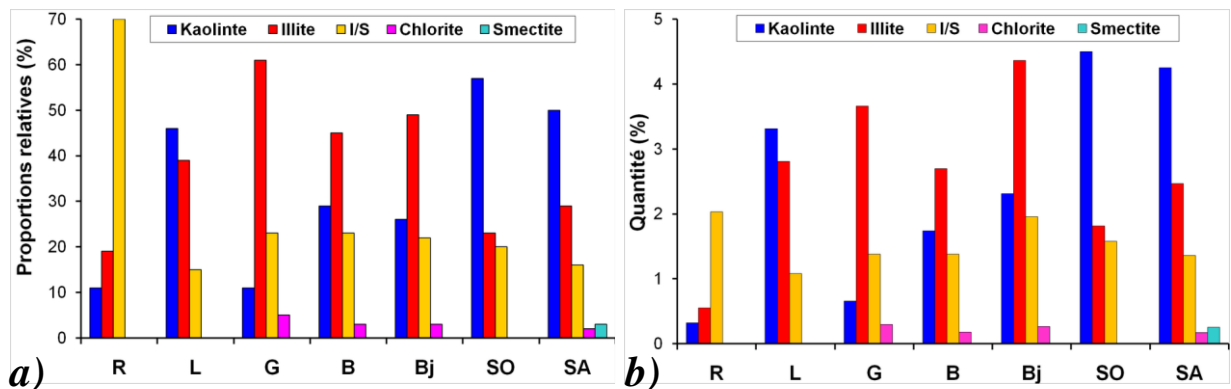


Figure II-35 : Quantité des phases argileuses identifiées dans les fractions inférieures à 2  $\mu\text{m}$ . a) proportions relatives ; b) quantité.

Le faciès altéré et les grès allemands ont ainsi en commun une faible quantité de chlorite (de 2 à 5%). Bien que l'analyse par diffraction ne permette pas de mettre en évidence le caractère gonflant lors du traitement à l'éthylène-glycol, Senkayi et al. (1981) ont montré que des feuillets gonflants peuvent exister dans les chlorites, conséquence de la perte de certains cations des feuillets brucitiques et de l'apparition d'interstratifiés chlorite/smectite par lessivage due à la répétition des cycles d'humidification-séchage.

Les tailles de domaine cohérent des illites varient de 38 à 45 cristallites et ne peut être utilisé pour discriminer les faciès (tableau II-16). Celui des I/S, 3 à 4 fois plus faible, est attribué à la fréquence des défauts dans la séquence d'empilement de ces minéraux ainsi qu'à la coexistence de différents états d'hydratation (Reynolds, 1989 ; Ferrage, 2005) qui perturbent la qualité des profils de diffraction des minéraux interstratifiés. Ainsi, ces faibles valeurs sont à rapprocher davantage au faible degré de cristallinité qu'à la taille réelle des feuillets. Les tailles des domaines cohérents des chlorites s'échelonnent de 20 à 43.

La différenciation des faciès est plus probante en s'appuyant sur les domaines cohérents des kaolinites qui montrent des empilements inférieurs à 40 cristallites pour les grès allemands et supérieurs à 65 cristallites pour grès alsaciens.

<b>Domaine Cohérent DC</b>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
<i>Kaolinite</i>	67	88	28	37	38	93	66
<i>Illite</i>	38	39	41	45	42	39	40
<i>I/S</i>	8	11	13	9	9	12	9
<i>Chlorite</i>	-	-	20	40	43	-	32
<i>Smectite</i>	-	-	-	-	-	-	9
<b>Feuillet smectitique dans l'I/S (%)</b>	14	14	12	13	17	14	19

Tableau II-16 : Domaines cohérent *DC* exprimés en nombre de feuillets et proportion de feuillets smectitiques contenus dans les interstratifiés *I/S* (détermination à partir de la position de la raie (001) du diagramme EG).

L'identification et la semi-quantification des phases argileuses renseignent sur les variations locales des sites d'extraction autant que sur les caractéristiques des espèces minérales.

Les minéraux argileux des faciès L et SO sont marqués par des compositions, des proportions relatives et des domaines cohérents proches, en particulier pour les kaolinites. Cette forte similitude des complexes argileux justifie leur comportement particulier lors du protocole de récupération : les kaolinites ayant un domaine cohérent *DC* élevé (tableau II-16), elles forment des agrégats de grande dimension qui se sédimentent dès les premiers cycles. Avec les soutirages, la diminution de la concentration en particules permet aux forces attraction-répulsion de s'équilibrer et mène à la dispersion des agrégats formant des particules plus petites.

Ainsi, l'application de la méthode de décomposition permet non seulement une semi-quantification des phases argileuse "pures", mais également la détection d'un interstratifié *I/S* dans tous les grès. En outre, la caractérisation de l'état des différentes phases est rendue possible par l'analyse du domaine cohérent.

### 2.3. Propriétés de surface de charge

Les argiles possèdent la propriété de fixer de façon réversible les cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la somme de ces charges qui contrôlent l'adsorption des ions à la surface du solide. L'échange de cations sur les surfaces externes et internes des cristaux n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles. La charge des feuillets est donc liée aux substitutions cationiques.

Les charges permanentes situées dans la zone interfoliaire sont d'autant plus échangeables que les cations interfoliaires présentent de faibles interactions avec les charges structurales. Au contraire, les charges variables localisées sur les surfaces externes sont préférentiellement des liaisons interrompues dans la charpente cristalline ou de défauts émergents sur les faces.

La CEC externe est directement liée à la taille des cristaux et du pH. Les surfaces externes sont plus réduites si les cristaux sont de plus grandes dimensions. La CEC est ainsi définie comme le nombre de milliéquivalent grammes de cations pour 100 g de matériaux argileux sec à pH 7, exprimée en meq/100g ou en centimoles/kg.

### *2.3.1. Principe de la mesure*

Plusieurs méthodes chimiques permettent de déterminer la CEC (Ciesielski et Sterckeman, 1997 ; Bouchet et al., 2000). Le protocole retenu répond à la norme NF X31-130 (1999) et correspond au déplacement des cations alcalins par la méthode à l'acétate d'ammonium (Jackson, 1964). Le principe consiste à saturer les surfaces des minéraux argileux (100 mg séchés à 105°C) par lavages successifs à l'acétate d'ammonium. L'excédant d'ions ammonium est éliminé par lavage à l'alcool éthylique avant de procéder à une distillation Kjeldhal pendant laquelle les ions ammonium libérés sont fixés dans une solution d'acide borique. Leur dosage s'effectue alors par une solution d'acide sulfurique dont le virage coloré, passant du vert au violet à l'aide du réactif de Tashiro, marque la fin de la titration.

Avec les lavages successifs à l'acétate d'ammonium, les cations libérés contenus dans les solutions sont récupérés. Les concentrations en cations échangeables  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont dosées par spectrométrie d'émission de flamme sur un spectromètre Varian® AA240FS en flamme froide air/acétylène. Le dosage s'appuie sur une gamme étalon de 0 à 10 ppm et les concentrations représentent une moyenne de 3 mesures sur une période de 10 s. Les déviations standards pour les cations monovalents sont de l'ordre de 2% tandis qu'elles atteignent 5% pour les cations bivalents.

### *2.3.2. Résultats et interprétations*

Les valeurs de CEC de la fraction fine des grès sont faibles et assez proches entre les faciès (tableau II-17). Elles témoignent d'une certaine stabilité des phases argileuses. Plusieurs facteurs peuvent justifier la faiblesse des CEC mesurées :

- la CEC ne dépend pas strictement du nombre de sites échangeables chargés négativement mais dépend également des cations et de leur capacité d'échange selon les énergies des sites d'échanges ;
- l'influence du coating d'oxy/hydroxydes de fer ainsi que les matières organiques dont les charges peuvent contrebalancer en partie les charges de surfaces des minéraux argileux (Favre et al., 2006) ;
- enfin, on ne peut exclure que certains cations soient fixés de manière irréversible lors des saturations à l'acétate d'ammonium.

	CEC (meq/100g)	$\Sigma$ cations	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
R	10	21	2	2	15	2
L	12	20	2	4	9	5
G	7	20	2	7	9	2
B	8	28(4)	3	3(3)	13	9
Bj	7	21	2	7	10	2
SO	9	12(3)	1	4(3)	6	1
SA	21	32	4	2	24	2

Tableau II-17 : Charges de surface des minéraux argileux de chaque faciès : capacité d'échange cationique (CEC) et sommes et détails des cations échangeables (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>). L'incertitude des mesures est de 1 meq/100g. Entre parenthèses, valeur de l'incertitude lorsqu'elle est supérieure à 1 meq/100g.

Théoriquement la somme des cations échangeables devrait être voisine de la valeur de la CEC. Dans le cas présent, il n'existe pas de relation évidente entre ces deux valeurs ( $r^2=0,38$ ) où la somme des cations échangeables est systématiquement plus élevée (tableau II-17). Cette disparité pourrait être liée à la présence de sels solubles (Meunier, 2002) en particulier pour les faciès issus de l'édifice qui gardent en mémoire l'altération météorique qu'ils ont subie. Elle pourrait également être liée aux oxy/hydroxydes de fer qui possèdent des terminaisons ioniques susceptibles d'impacter ces valeurs. Pour les faciès de carrières, la somme des cations échangeables est similaire ( $\Sigma=20$  meq/100g) à l'exception du faciès B dont la valeur plus élevée s'explique par une concentration plus forte en ions Mg<sup>2+</sup> (tableau II-17).

Les proportions relatives des cations échangeables révèlent que les surfaces des complexes argileux sont majoritairement saturées en ion calcium qui représente environ 50% des cations (figure II-36). Cette proportion est encore plus importante pour les faciès R et SA ( $\geq 70\%$ ) dont les complexes présentent le plus de feuillets smectitiques, respectivement liés à une proportion très élevée d'I/S et à la présence de smectite pure.

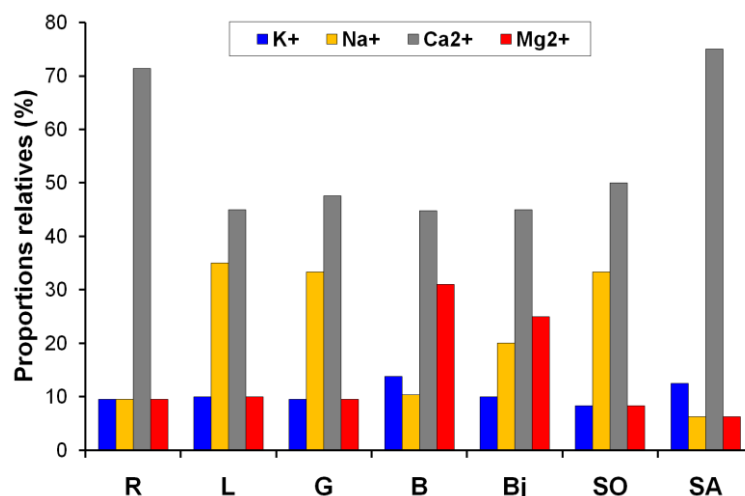


Figure II-36 : Proportions relatives des cations échangeables dans la fraction  $f < 2 \mu\text{m}$  des grès.

Les concentrations extrêmes en  $\text{Ca}^{2+}$  pour les faciès exposés, SA et SO, se corrélaient bien avec leur état de conservation respectif. Ainsi, la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  et en corollaire, la somme des cations échangeables, pourraient constituer un indicateur fiable de l'évolution macroscopique des faciès dans le temps.

#### 2.4. Mesure des surfaces spécifiques

Les mesures de surfaces spécifiques (SSA) sont fondées sur les interactions des molécules avec la surface des minéraux. Elles dépendent des minéraux constitutifs et de la connectivité des pores. Ces interactions sont de deux types :

- la physisorption correspond à des liaisons faibles de type Van Der Waals dont l'interaction avec la surface n'entraîne pas de modification chimique. Ce processus est réversible et l'accrétion de plusieurs couches est possible ;
- la chimisorption implique une modification chimique de la surface par création de liaisons ioniques. C'est une monocouche spécifique qui dépend des groupements moléculaires réactifs à la surface des minéraux.

La surface spécifique varie selon la nature des molécules utilisées. C'est la raison pour laquelle trois techniques distinctes ont été testées.

##### 2.4.1. BET à l'azote

La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) (1938) utilise la courbe d'adsorption d'un gaz inerte jusqu'au voisinage du point de transition B entre l'adsorption monocouche et multicouche. La détermination de la quantité de gaz adsorbée pour former une monocouche,  $n_m^\alpha$  utilise l'équation BET (équation II-6). Elle dessine une droite en fonction de la pression relative  $p/p^0$ , et n'est valable pour des valeurs de pressions relatives inférieures à 0,35 (IUPAC, 1984).

$$\frac{p}{n^\alpha(p^0 - p)} = \frac{1}{Cn_m^\alpha} + \frac{(C - 1)}{Cn_m^\alpha} \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad (II-6)$$

avec  $n^\alpha$ , la quantité de gaz adsorbé pour une pression relative correspondante et C l'affinité entre le gaz et l'adsorbant.

La valeur de C est obtenue par l'intersection de la droite à l'ordonnée et permet d'évaluer la qualité de la mesure. Lorsque la valeur de C est assez élevée ( $\approx 100$ ), la quantité de gaz adsorbée au point B concorde avec la valeur calculée de  $n_m^\alpha$ . Pour des valeurs de C inférieures à 20, le point B n'a pas de signification concrète. Lorsque la valeur de C est

supérieure à 200, le processus d'adsorption correspond au remplissage des micropores et l'on s'écarte alors de la théorie BET.

Connaissant la taille d'une molécule de gaz dont l'empilement est supposé compact, la quantité de gaz adsorbé et la masse de l'échantillon, le calcul de la mesure spécifique s'écrit (équation II-7) :

$$A_S = n_m^\alpha * N * a_m = m * a_S \quad (II-7)$$

avec :  $n_m^\alpha$  la quantité de gaz adsorbée pour former une monocouche (en moles),  $A_S$  l'aire superficielle totale,  $a_m$  l'aire d'une molécule de gaz,  $a_s$  l'aire spécifique,  $m$  la masse d'adsorbant et  $N$ , le nombre d'Avogadro ( $N=6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

Les mesures BET ont été effectuées sur un appareillage Micromeritics® TRISTAR II 3200 NS 137, avec pour gaz inerte l'azote ( $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ nm}^2$  à 77K) et en utilisant une méthode à 5 points de paliers de pression relative d'azote  $p/p^0$  de 0,05 à 0,25. Les échantillons, préalablement dégazés sous vide à 120°C, sont soumis à l'adsorption d'azote dont la quantité est déterminée par une méthode volumétrique. Après correction du volume mort par une injection primaire d'hélium, le suivi des sondes de température et de pression permet de contrôler l'équilibre et de déterminer les quantités de gaz adsorbées.

Les facteurs d'erreurs sur les mesures BET sont cumulatifs et peuvent résulter :

- de la pureté du gaz utilisé et pour l'azote, d'un écart entre la valeur de l'aire de la molécule qui peut varier jusqu'à 20% selon son agencement spatial ;
- des conditions expérimentales : qualité du dégazage, précision sur le calcul du volume mort et de la possible formation d'une seconde et troisième couche de gaz avant que la première ne soit complète sur la gamme de pressions relatives mesurée.

Les mesures d'adsorption BET ont été menées sur un fragment massif de grès ( $\approx 0,5 \text{ cm}^3$ ), sur les grès désagrégés en poudre ( $f < 500$  et  $800 \text{ }\mu\text{m}$  respectivement pour les grès à Meules et le grès Vosgien), et sur la fraction fine ( $f < 2 \text{ }\mu\text{m}$ ). Ces états du matériau permettent d'appréhender les différences de comportement entre la surface interne du réseau poreux par comparaison avec celle des agrégats argileux.

Les mesures BET à l'azote ont été validées par des valeurs de C positives et supérieures à 20 (tableau II-18). Très élevées dans les cas des roches et des poudres, elles traduisent la difficulté de la méthode BET à l'azote, à évaluer de faibles surfaces spécifiques ( $< 4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) (tableau II-18) pour lesquelles l'utilisation du Krypton ou du Xénon est recommandée (IUPAC, 1984). Pour les minéraux argileux, les valeurs de C, comprises entre 67 et 112, confirment la validité de la théorie BET appliquée à nos matrices.

$SSA_{BET}$	R	L	G	B	Bj	SO	SA
Roche ( $m^2/g$ )	$1,01 \pm 0,01$	$3,07 \pm 0,01$	$1,69 \pm 0,02$	$2,20 \pm 0,02$	$3,82 \pm 0,03$	$2,04 \pm 0,01$	$2,07 \pm 0,07$
C	459	142	390	356	293	162	253
Poudre ( $m^2/g$ )	$0,95 \pm 0,01$	$3,38 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,01$	$4,00 \pm 0,01$	$3,07 \pm 0,02$	$3,77 \pm 0,02$
C	481	142	430	156	143	259	197
$f < 2 \mu m$ ( $m^2/g$ )	$34,5 \pm 0,6$	$44,6 \pm 0,4$	$33,1 \pm 0,4$	$33,4 \pm 0,3$	$34,1 \pm 0,3$	$37,7 \pm 0,2$	$33,2 \pm 0,2$
C	67	98	80	83	88	100	112

Tableau II-18 : Résultats des mesures de surface spécifique SSA selon la méthode BET à l'azote sur grès massif, réduit en poudre et sur la fraction fine  $f < 2 \mu m$ . Le paramètre C traduit l'affinité entre le gaz et l'adsorbant.

Les valeurs les plus importantes de surfaces spécifiques des grès correspondent aux faciès L et Bj. Pour le faciès L, cette valeur confirme la valeur de surface spécifique mesurée en porosimétrie au mercure (*cf* tableau II-8) et l'influence des faibles dimensions du réseau de pores. A l'opposé, le faciès R montre des valeurs de surface spécifique faibles, en BET et en porosimétrie au mercure. Ces valeurs s'expliquent par une granulométrie importante et des accès aux pores plus larges.

Ces tendances entre les faciès gréseux sont confirmées par les mesures de surfaces spécifiques sur poudres. La différence entre les surfaces spécifiques sur massif et sur poudre est faible pour les faciès de carrières tandis qu'elle est plus importante pour les faciès exposés, SO et SA. Ce fait est cohérent avec les observations d'autres auteurs (Thomachot-Schneider et al., 2008) qui considèrent qu'avec le vieillissement et les sollicitations répétées (variations d'humidité, gel, ...), la structure interne des réseaux se modifie évolue vers un émoussement des grains par plaquage des particules les plus fines. Cette configuration explique la faible valeur des  $SSA_{BET}$  des faciès SO et SA par rapport à leur valeur de  $SSA_{BET}$  sur poudre, les surfaces n'étant plus toutes accessibles dans les réseaux poreux.

Pour les minéraux argileux ( $f < 2 \mu m$ ), tous les faciès montrent des valeurs de surface spécifique proche de  $34 m^2.g^{-1}$ , à l'exception des faciès L et SO dont les valeurs plus élevées sont à mettre en lien avec leur cinétique de récupération plus lente. Ainsi, pour les minéraux argileux, les mesures de surface spécifique à l'azote sont plus représentatives de la méthode d'extraction que des compositions minéralogiques des amas argileux. En effet, le faciès altéré présente une valeur de surface spécifique équivalente aux autres faciès alors qu'il est le seul à posséder une phase gonflante pure. On peut ainsi douter de la capacité de la méthode BET à évaluer la surface spécifique totale des argiles. Malgré sa faible dimension, la molécule d'azote ne permet de quantifier que les bordures et surfaces externes des argiles car son caractère apolaire restreint l'accessibilité aux surfaces internes des argiles (figure II-37).

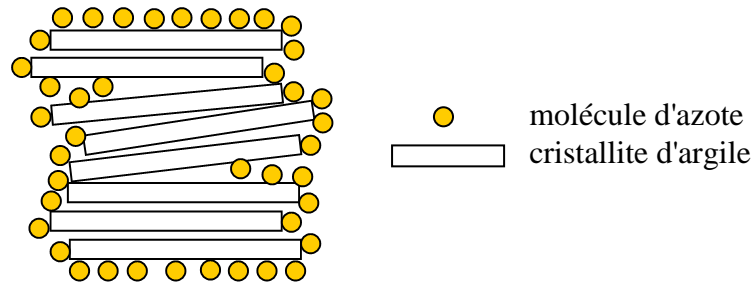


Figure II-37 : Représentation de l'accessibilité restreinte des molécules d'azote aux zone interfoliaires et inter-cristallites des agrégats argileux.

La détermination des surfaces spécifiques totales des minéraux argileux nécessite alors l'utilisation de molécules polaires et nous a amené à envisager deux autres méthodes de mesures : l'éthylène glycol monoéthyl ether (EGME) et le bleu de méthylène (BM).

#### 2.4.2. Ethylène glycol Monoethyl Ether

La mesure de la surface spécifique à l'éthylène glycol monoéthyl ether (EGME) s'appuie sur le mouillage des minéraux argileux par un solvant polaire puis à l'équilibration d'une monocouche de solvant. Développée par Dyal et Hendricks (1950) avec de l'éthylène glycol, la méthode optimisée par Carter et al. (1965) et Heilman et al. (1965) utilise l'EGME car sa plus forte volatilité permet un temps d'équilibration réduit. Bien que cette molécule présente un encombrement stérique plus important que la molécule d'azote, sa forte polarité liée au groupement hydroxyle permet sa fixation aussi bien sur les surfaces externes que dans les espaces interfoliaires.

C'est une méthode gravimétrique simple et indirecte de mesure de la surface spécifique. Un volume fixe (1,5 ml) d'EGME liquide est mis en contact avec une masse  $m_S$  de minéraux argileux sec (0,3 g de  $f < 2 \mu\text{m}$  à  $105^\circ\text{C}$ ). L'ensemble est placé dans un dessiccateur dont l'atmosphère est contrôlée par de l'EGME liquide pour maintenir la pression de vapeur d'EGME et du  $\text{CaCl}_2$  afin d'éviter la condensation d'EGME. La surface spécifique est déduite de la masse d'EGME après stabilisation dans le dessiccateur (équation II-8).

$$S_{EGME} = \frac{m_{EGME} - m_S}{k * m_S} \quad (II-8)$$

avec  $m_S$  et  $m_{EGME}$ , les masses sèches et après équilibration d'EGME, et  $k$  la constante de recouvrement massique de l'EGME. Dans les conditions d'équilibre choisies, utilisant de l'EGME liquide et du  $\text{CaCl}_2$ , la constante  $k$  est égale  $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ .



Cerato et Lutenebeger (2002) ont évalué la répétabilité du test et considèrent la méthode précise à 10%. L'incertitude expérimentale sur les valeurs mesurées ici représente 5 %.

Les valeurs de surface spécifique obtenues avec la méthode EGME sont assez élevées, entre 200 et 300  $m^2.g^{-1}$  (tableau II-19), soit presque un facteur 10 par rapport aux valeurs de BET. Cette différence traduit l'introduction de la molécule d'EGME dans les espaces interfoliaires. Cependant, la possible condensation d'EGME constitue une limitation forte à l'utilisation de la méthode dont les valeurs pourraient être globalement surestimées.

EGME	R	L	G	B	Bj	SO	SA
SSA ( $m^2/g$ )	284 ±12	204 ±11	286 ±12	241 ±11	266 ±12	216 ±11	254 ±11

Tableau II-19 : Mesure de la surface spécifique de la fraction fine ( $f < 2 \mu m$ ) par la méthode EGME.

Les écarts entre les valeurs de surface spécifique restent modérés entre les différents faciès et rendent l'interprétation d'autant plus délicate. Les faciès L et SO possèdent les plus faibles valeurs de surface spécifique ( $\approx 210 m^2.g^{-1}$ ) tandis que les faciès G et R développent les plus grandes surfaces ( $\approx 285 m^2.g^{-1}$ ). Il existe néanmoins une corrélation positive entre les valeurs de surface spécifique à l'EGME et les proportions des phases argileuses, d'illite, d'I/S et de smectite ( $r=0,82$ ) (figure II-38) qui s'améliore encore ( $r=0,96$ ) en ne considérant que les faciès de carrière. Cette relation est en accord avec les morphologies filamenteuses en cheveux ou en nid d'abeille de ces phases qui sont susceptibles de développer des surfaces plus importantes que les assemblages en accordéon des kaolinites. La différence de surface spécifique mesurée par la méthode EGME et la méthode BET met au jour la problématique liée à l'accessibilité de toutes les surfaces des minéraux argileux et de la sous-évaluation des mesures BET à l'azote.

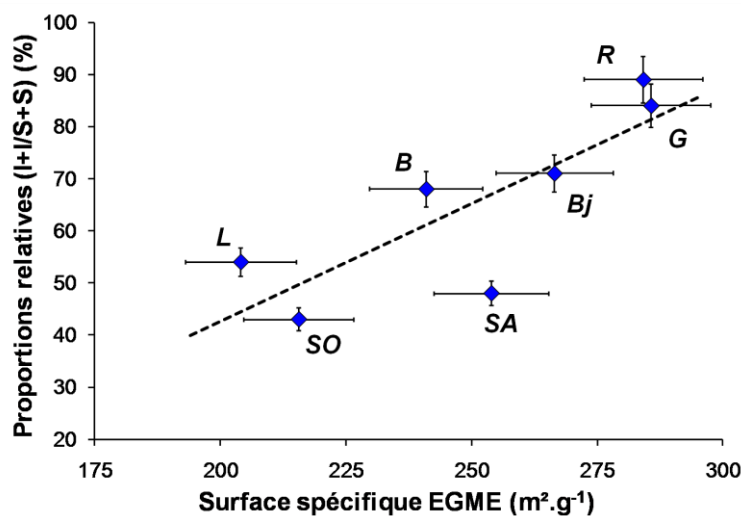


Figure II-38 : Corrélation entre les proportions relatives des phases argileuses (I+I/S+S) et les valeurs de surface spécifique mesurées à l'EGME ( $r = 0,82$ ).

### 2.4.3. Bleu de méthylène

Evoquée dès 1964 par Jones, la méthode de mesure de la surface spécifique au bleu de méthylène (BM) a fait l'objet de développements dans le cadre d'étude sur les roches (Beaulieu, 1979) et de la stabilité des sols (L.C.P.C., 1990). Elle a également été utilisée comme méthode de mesure de la capacité d'échange cationique (Topal, 1996).

La procédure utilisée correspond à la norme EN 933-9. Une quantité connue de sédiments ( $f < 100 \mu\text{m}$ ) est mise en solution, traitée aux ultrasons afin de désagréger les minéraux argileux puis dosée par une solution de bleu de méthylène de concentration  $10 \text{ g.l}^{-1}$ . Comme pour la molécule d'EGME, la polarité de la molécule de bleu de méthylène permet son introduction dans les espaces interfoliaires malgré son encombrement stérique.

Il existe deux méthodes de détermination du point équivalent du dosage (Santamarina et al., 2002 ; Yukselen et Kaya, 2008) :

- par voie humide ou test à la tache ;
- par voie sèche selon la méthode de titration par spectrophotométrie.

Le protocole normalisé préconise le test à la tache qui selon Yukselen et Kaya (2008) permet une détermination plus précise de la quantité de bleu de méthylène.

Ce test s'effectue en 2 étapes successives :

- ajout par pas successifs de 0,5 ml de bleu de méthylène dans la solution soumise à agitation continue ;
- contrôle périodique de la solution par dépôt d'une goutte sur papier filtre après 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 le bleu de méthylène se trouve sous forme libre en solution et que toutes les surfaces accessibles des minéraux sont saturées de bleu de méthylène. L'incertitude de la mesure, principalement liée à l'opérateur, lors du test à la tache est évaluée à 10% (Santamarina et al., 2002).

A partir des résultats obtenus sur la fraction  $f < 100 \mu\text{m}$ , il est possible de recalculer une surface spécifique  $SSA_{\text{BM}}$  théorique de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ) connaissant sa proportion massique et celle de la fraction testée ( $f < 100 \mu\text{m}$ ) évaluée par granulométrie laser (tableau II-20). Ce calcul se justifie par la très grande différence de surface spécifique entre les minéraux argileux et la fraction granulaire. Bien qu'il ne soit pas totalement rigoureux car il considère que l'accessibilité aux surfaces des minéraux argileux est équivalente quelle que soit la fraction granulométrique considérée, il autorise cependant la comparaison directe entre les valeurs de  $SSA$  mesurées au bleu de méthylène à celles des mesures EGME.

<b>MB</b>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
SSA $f < 100 \mu\text{m}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	48,4 ± 4,9	17,5 ± 1,7	13,0 ± 1,3	20,5 ± 2,1	27,7 ± 1,9	17,0 ± 2,2	24,2 ± 1,6
SSA $f < 2 \mu\text{m}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	130 ± 48	97 ± 19	110 ± 17	127 ± 25	157 ± 21	97 ± 19	169 ± 20

Tableau II-20 : Valeurs de la surface spécifique (SSA) évaluée par la méthode au bleu de méthylène (BM), de la fraction testée ( $f < 100 \mu\text{m}$ ) et de la valeur théorique de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ).

Les faciès SA, Bj et dans une moindre mesure R montrent les plus grandes valeurs de surface spécifique de la fraction fine ( $f < 2 \mu\text{m}$ ) tandis que les faciès L et SO ont les valeurs les plus faibles. Ces résultats confirment dans les grandes lignes ceux obtenus avec l'EGME.

Les valeurs de surface spécifique obtenues avec cette méthode sont toujours inférieures à celles obtenues avec la méthode EGME. Plusieurs explications peuvent être avancées pour justifier des différences de résultats :

- les méthodes chimiques de l'EGME et du BM s'appliquent sur des fractions granulométriques différentes, incluant dans le cas du BM une proportion plus importante de minéraux à faible surface spécifique ;
- la méthode de recalcul de la surface spécifique de la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est sous-estimée puisque la limite de détection de la lentille focale du granulomètre laser utilisée étant de  $1 \mu\text{m}$ , les particules de taille inférieure ne sont pas prises en compte ;
- les molécules d'EGME et de BM n'ont ni la même polarité, ni le même encombrement stérique.

En fonction de la nature des cations de saturation, l'accessibilité d'une molécule peut être perturbée. Hang et Brindley (1969) puis Taylor (1985) évoquent cette différence d'accessibilité entre une montmorillonite sodique et une montmorillonite calcique, cette dernière espèce ne serait que partiellement accessible à la molécule de bleu de méthylène. Cependant, les mesures au bleu de méthylène, de mise en œuvre facile, sont de plus en plus utilisées car elles permettent d'établir un lien direct entre les surfaces spécifiques et la limite de liquidité, le gonflement ou encore la compressibilité du complexe argileux (Farrar et Coleman, 1967 ; Fityus et al., 2000 ; Santamarina et al., 2002 ; Yukselen et Kaya, 2008).

#### 2.4.4. Synthèse des méthodes de mesures de surface spécifique

Les valeurs de surface spécifique diffèrent selon la méthode de mesure et les caractéristiques physico-chimiques des molécules conditionnent les résultats.

Les trois techniques testées diffèrent fondamentalement dans leur principe d'application. En adsorption BET, la molécule d'azote est incapable de s'insinuer dans les espaces interfoliaires malgré son faible volume et ne reflète que les caractéristiques des surfaces externes des minéraux argileux. *A contrario*, malgré leur encombrement stérique plus important et bien que les incertitudes de mesure soient plus élevées, les molécules d'EGME et de BM sont capables de pénétrer dans les espaces interfoliaires.

La mesure BET s'effectue en condition sèche où les minéraux argileux sont plus étroitement liés. A l'opposé, l'efficacité de la méthode EGME dépend de la qualité de la pâte formée lors de l'introduction de l'EGME tandis que celle au BM favorise l'ouverture, le gonflement et l'accessibilité des feuillets en milieu aqueux. Ces deux dernières méthodes reflètent donc plus fidèlement les propriétés des surfaces accessibles des argiles.

Les complexes argileux des faciès L et SO contiennent de faibles proportions d'I/S et d'illites, et montrent les plus faibles valeurs de surface spécifique évaluées par ces deux méthodes. Pour les mesures EGME, les faciès R et G montrent les plus fortes valeurs de surfaces spécifiques en lien avec la morphologie des agrégats argileux. En revanche, dans le cas du BM, le faciès altéré SA, le seul à contenir une phase gonflante pure, ainsi que le grès Vosgien (R) comportant la forte proportion d'I/S, présentent les valeurs de surface spécifique les plus élevées. La différenciation des faciès basée sur la méthode au BM apparaît ainsi particulièrement pertinente car les informations semblent plus conformes avec les propriétés des différents cortèges argileux. L'exploitation de ces données de SSA dans le cadre de l'étude du comportement dilatométrique des faciès fait l'objet de la partie III.

## 2.5. Spécificités morphologiques des argiles au MEB

La localisation des minéraux argileux diffère selon la nature des grès.

Les minéraux argileux du grès Vosgien s'organisent sous la forme d'une "gaine" plus ou moins continue qui enrobe les grains. Ce recouvrement des grains du grès Vosgien constitue un tapissage uniforme sous la forme de structures en nid d'abeilles. Ces morphologies sont à relier à l'abondance des minéraux I/S (figure II-39). Des illites à terminaisons filamenteuses généralement peu développées, et de rares kaolinites de petites tailles sont également observées.

Dans les grès à Meules, les argiles se concentrent non seulement sous la forme d'un coating mais également sous la forme d'amas qui encombrant les pores intergranulaires (figure II-40 à 45).

La particularité des faciès de grès alsaciens réside dans la présence de kaolinites bien visibles et abondantes. Les faciès L et SO sont composés de kaolinites hexagonales bien formées dont les tailles sont parfois supérieures à 20  $\mu\text{m}$ . Ces caractéristiques morphologiques se corrélaient bien avec l'évaluation de leur organisation interne qui s'exprime par un domaine cohérent élevé. En revanche les kaolinites du faciès SA ont des bordures amputées ou altérées et forment des amas entiers de taille importante ( $> 60 \mu\text{m}$ ).

Les grès allemands (G, B et Bj) sont majoritairement composés d'illites qui présentent des terminaisons filamenteuses de tailles variées. Parfois sous la forme de filaments fins qui se développent à partir des bordures de feuillets, elles peuvent également se localiser dans les pores sous la forme de cheveux longs de grande taille, jusqu'à 30  $\mu\text{m}$ .

Les faciès Bj et L, et dans une moindre mesure SO, correspondent aux grès qui présentent des bandes de concentrations d'oxydes de fer (anneaux de Liesegang). Lorsqu'ils sont peu concentrés, ces oxydes ont tendance à s'agglomérer sur les filaments illitiques ou entre les feuillets. Ces sphérules de petites tailles ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) sont soit dispersées, soit associées en chapelets très intimement liés aux argiles (figure II-46).

## FACIES R

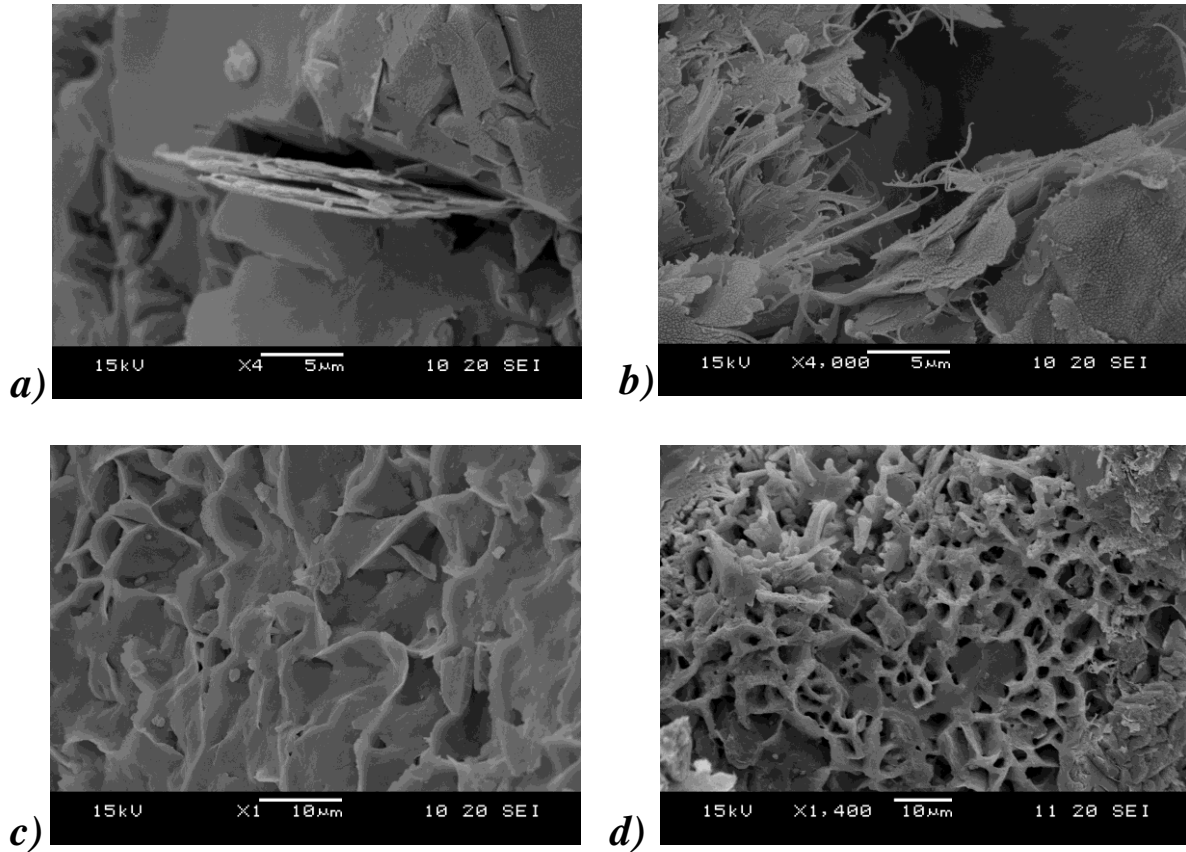


Figure II-39 : Images MEB de la matrice du grès Vosgien R. *a)* kaolinite ; *b)* terminaison filamenteuse des illites ; *c)* morphologie superficielle de la gaine argileuse sur les grains de quartz ; *d)* structure en nid d'abeille.

## FACIES L

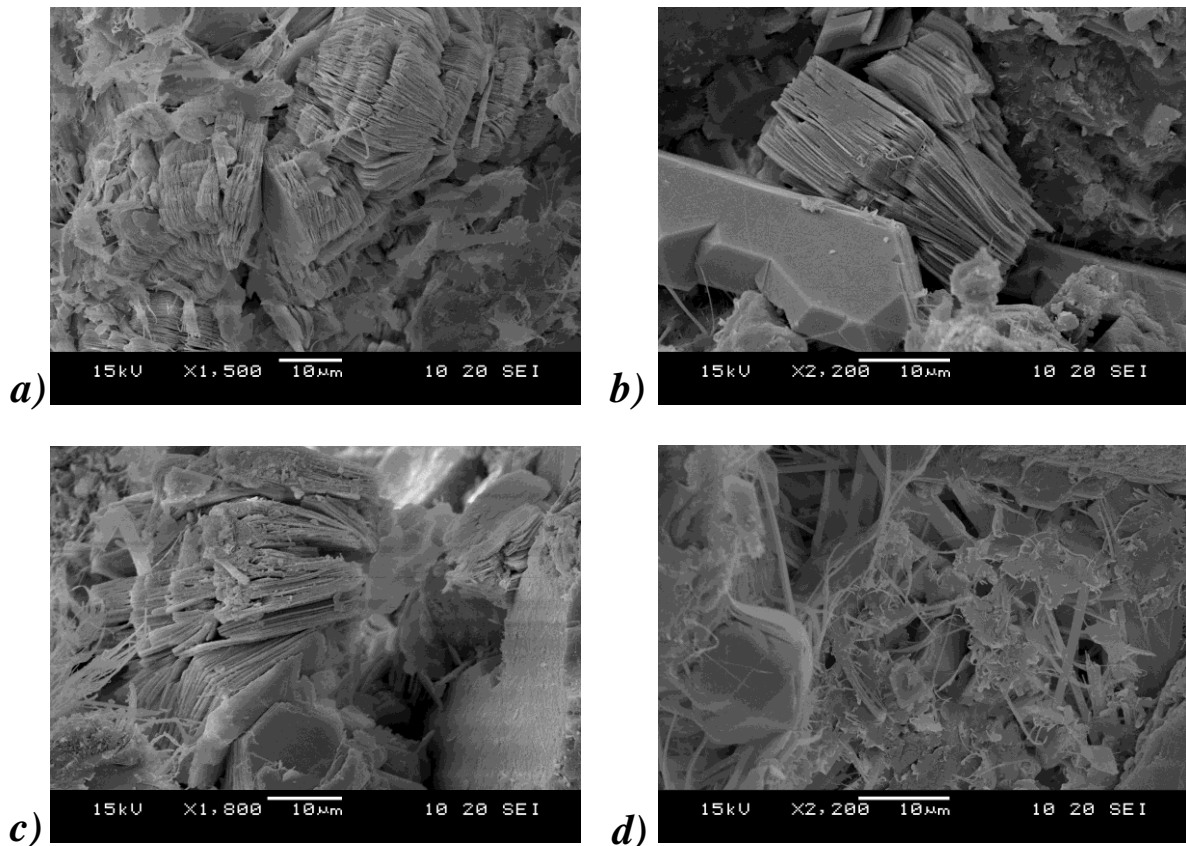


Figure II-40 : Images MEB de la matrice du grès à Meules L. *a)*, *b)* et *c)* : organisation des plaquettes bien distribuées de kaolinites ; *d)* agrégat d'illites.

## FACIES G

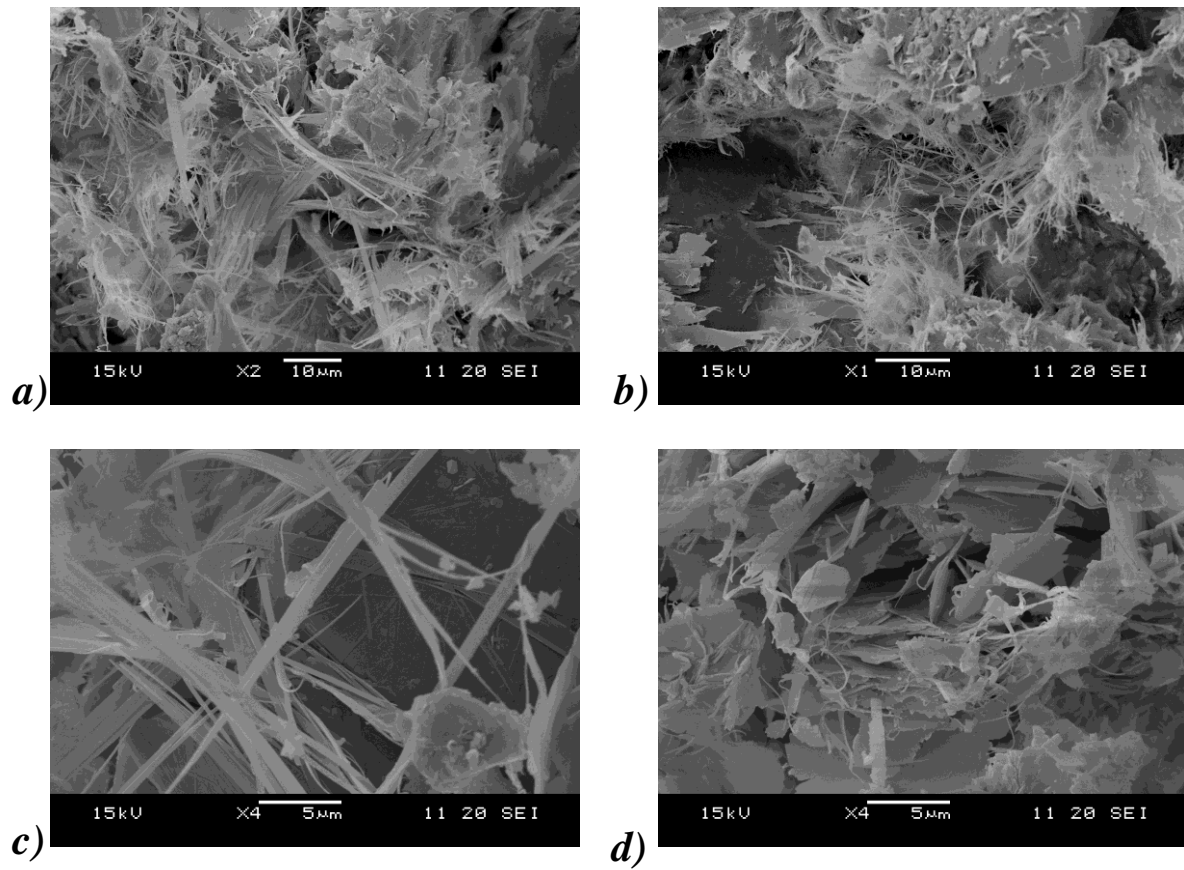


Figure II-41 : Images MEB de la matrice du grès à Meules G. *a)* et *b)* agrégat d'illites ; *c)* cheveux d'illites qui tapissent les grains ; *d)* structure en voiles.

## FACIES B

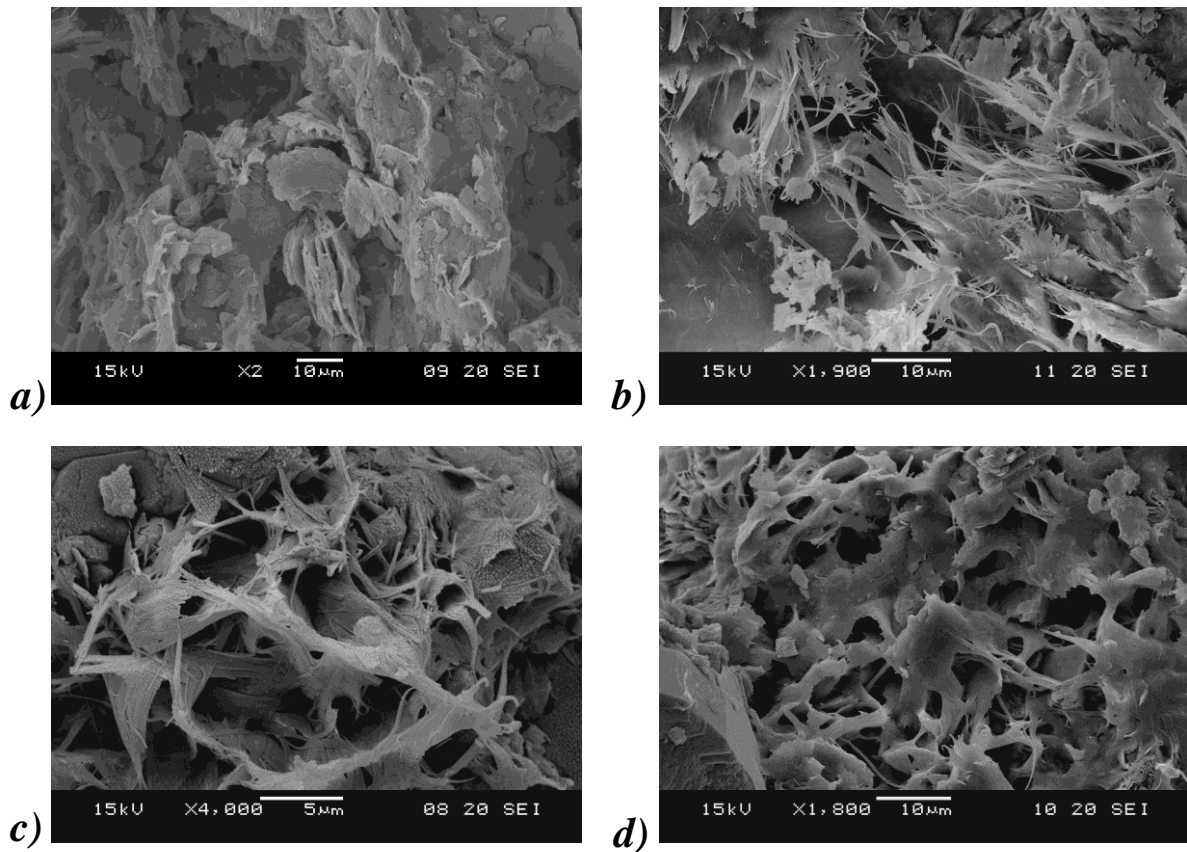


Figure II-42 : Images MEB de la matrice du grès à meules B. *a)* assemblage argileux contenant des kaolinites ; *b)* cheveux d'illites ; *c)* illite formant des agrégats microporeux ; *d)* structure en nid d'abeille.

## FACIES BJ

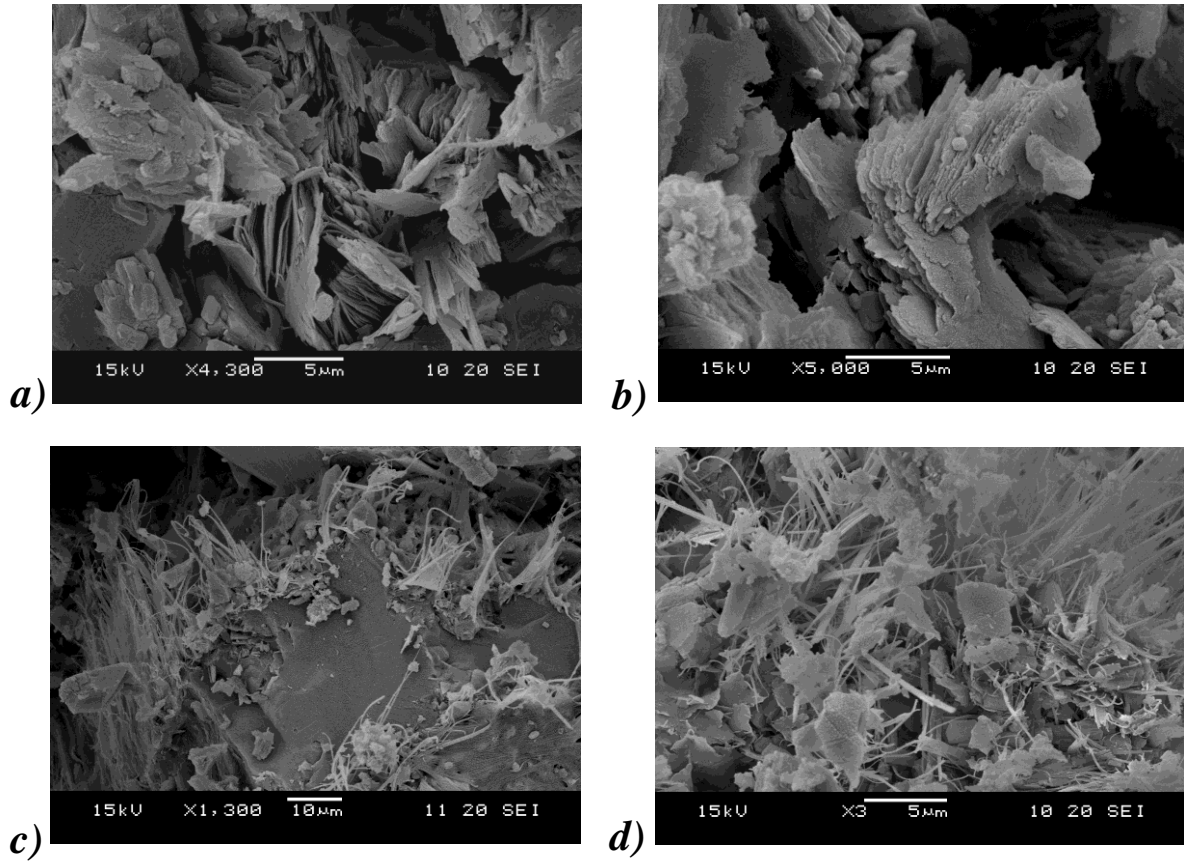


Figure II-43 : Images MEB de la matrice du grès à Meules Bj. *a)* assemblage de minéraux en lamelles, kaolinites mal formés et de voile ; *b)* kaolinites mal cristallées ; *c)* tapissage d'illites et terminaisons filamenteuses ; *d)* agrégat à structure en voiles et en cheveux.

## FACIES SO

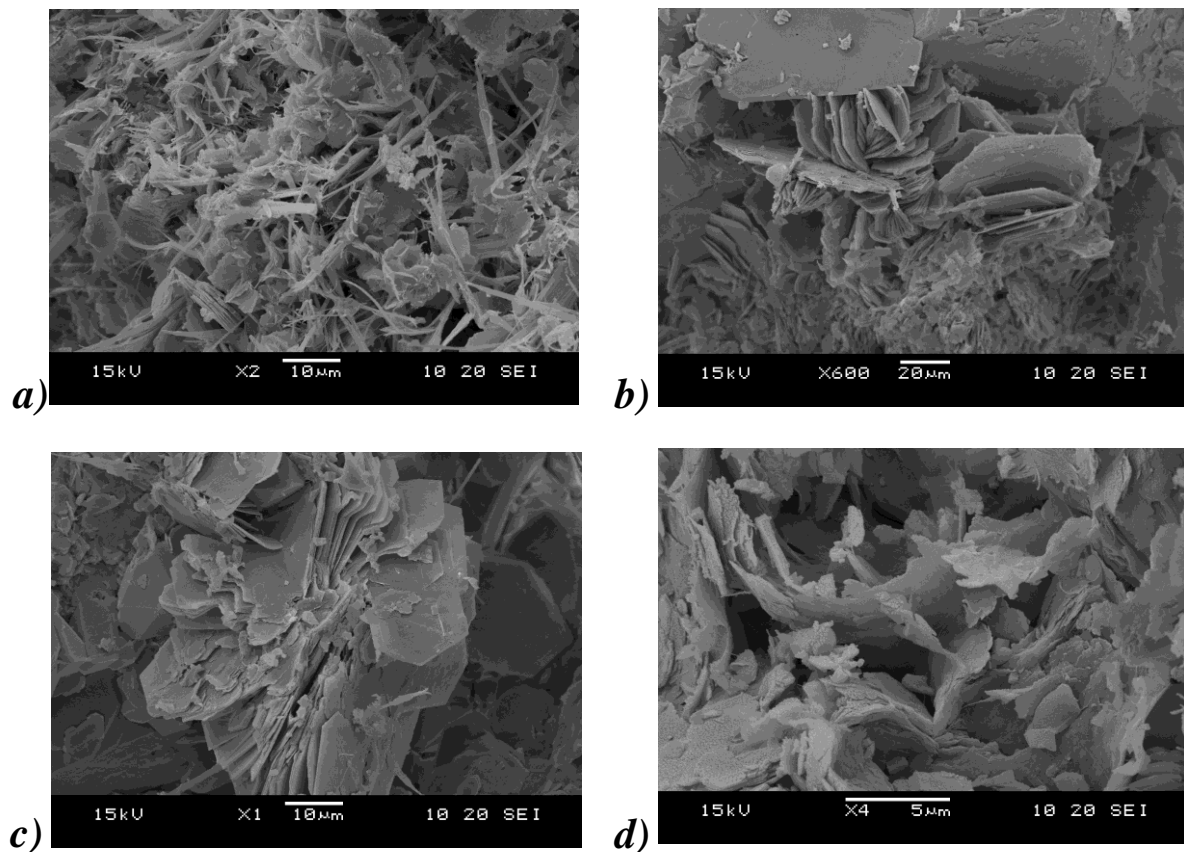


Figure II-44 : Images MEB de la matrice du faciès exposé durable, SO. *a)* structure d'un agrégat ; *b)* et *c)* assemblage de kaolinites ; *d)* minéraux argileux en forme de voile.



## FACIES SA

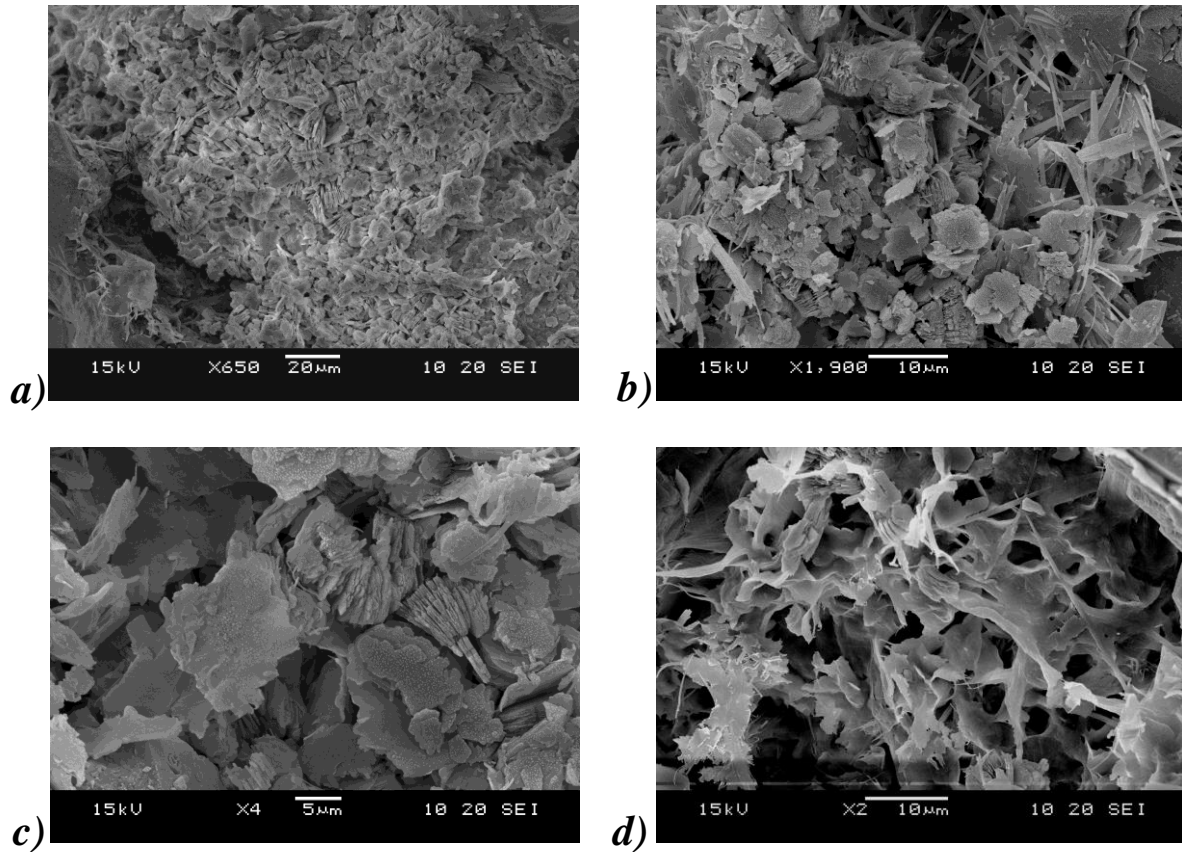


Figure II-45 : Images MEB de la matrice du faciès exposé altéré, SA. a) agrégat de grande taille composé essentiellement de kaolinites ; b) kaolinites et illites ; c) forme des kaolinites ; d) structure en nid d'abeille.

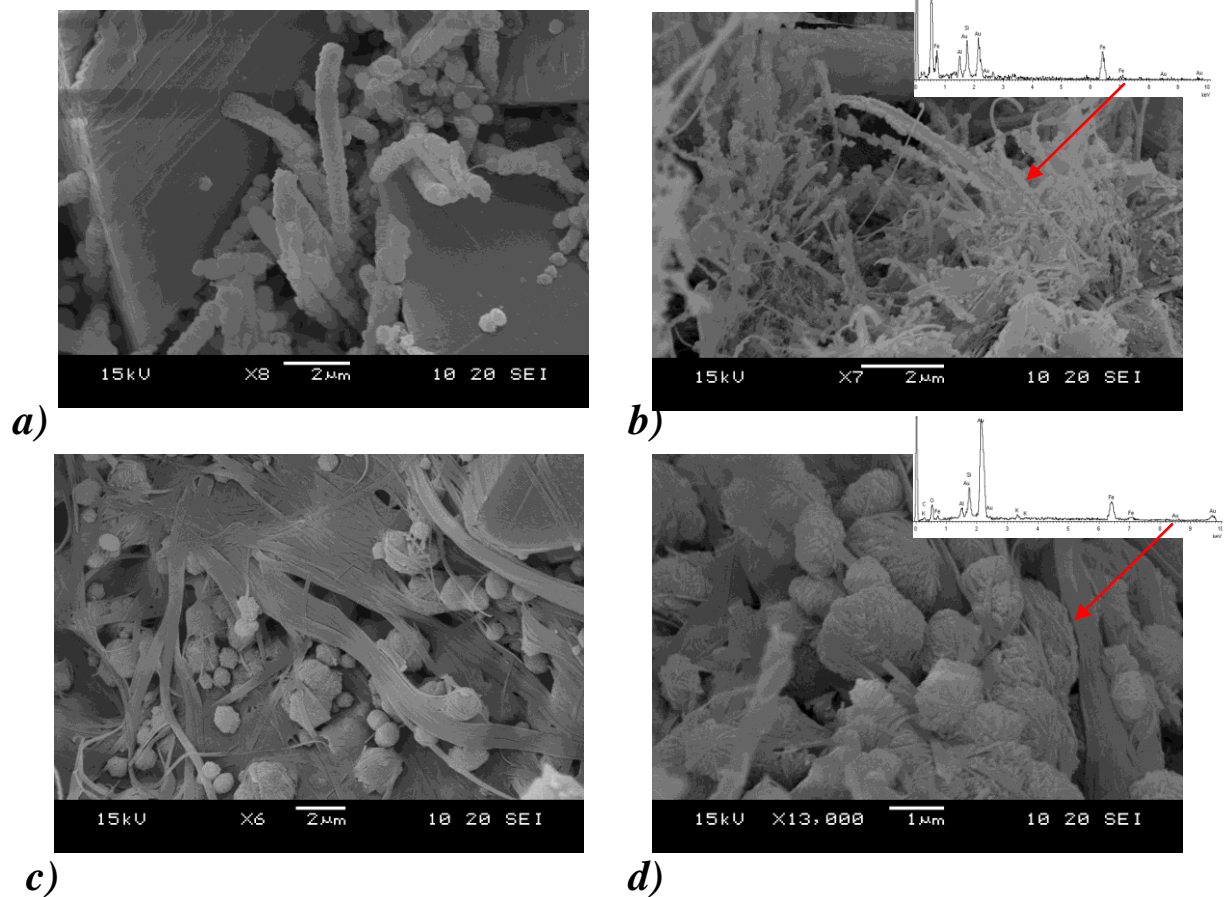


Figure II-46 : Organisation des sphérules d'oxydes-hydroxydes de fer avec les minéraux argileux. a) et b) : faciès L ; c) et d), faciès Bj.



Lorsqu'ils sont très concentrés, comme c'est le cas dans SOBO, ces minéraux ferrifères présentent des morphologies en fibres ou en étoiles (figure II-47). Toutes ces cristallites envahissent les macropores. Elles inhibent les transferts liquides bien qu'elles développent d'importantes surfaces externes.

### SOBO

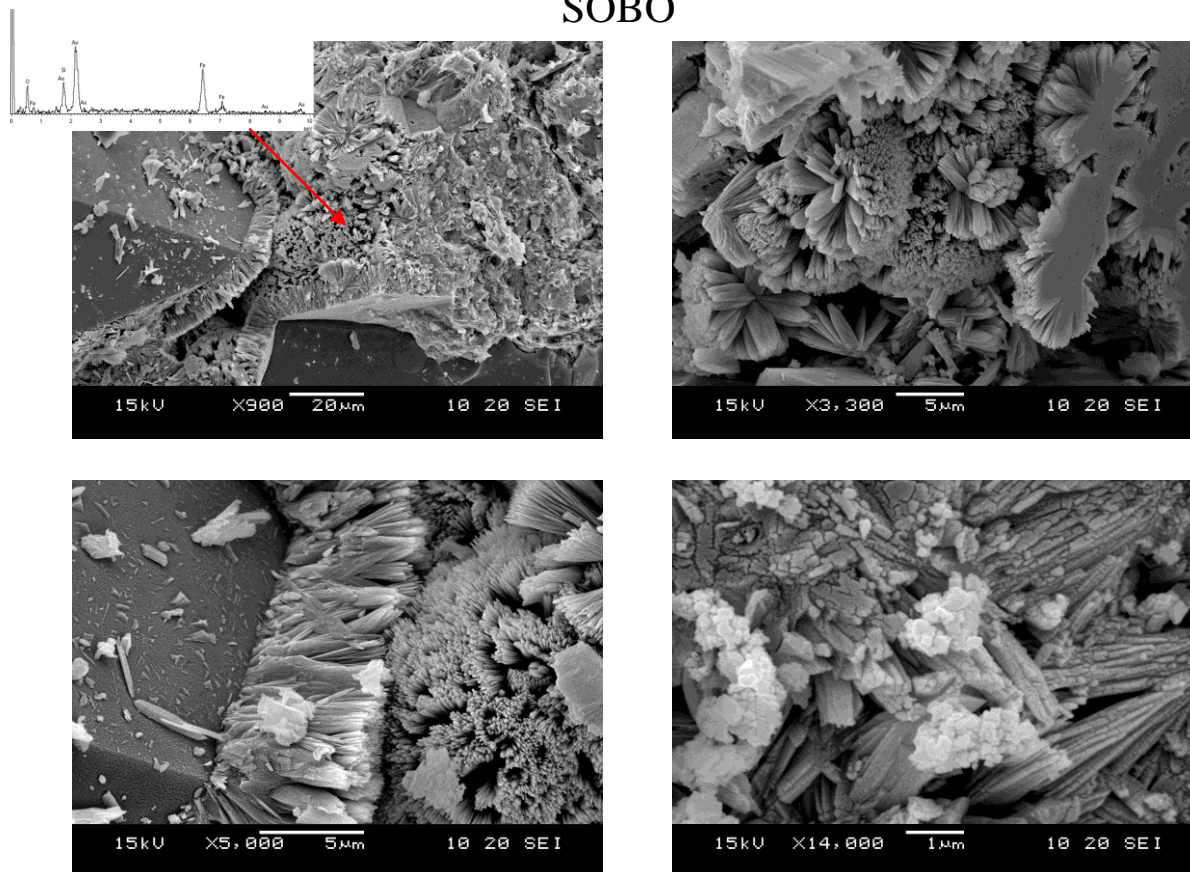


Figure II-47 : Images MEB de la bande de concentration d'oxy/hydroxydes de fer SOBO dans le faciès exposé durable, SO. Ils se présentent sous la forme d'étoiles, de lattes ou de rosettes au contact des grains de quartz.

#### 2.6. Identification des phases ferreuses par diffraction des rayons X et Raman

Ces deux techniques ont été appliquées en vue d'identifier ces phases observées au MEB (tableau II-21).

<i>Positions des 2 raies ou bandes les plus intenses</i>	<b>DRX (Å) <sup>(1)</sup></b>	<b>Raman (cm<sup>-1</sup>) <sup>(2)</sup></b>
<i>Goethite</i>	4,183 (100) et 2,450 (50)	388 et 301
<i>Lépidocrocite</i>	3,294 (100) et 2,472 (76)	254 et 533
<i>Akaganéite</i>	7,400 (100) et 3,311 (100)	323 et 383
<i>Hématite</i>	2,700 (100) et 2,591 (50)	289 et 226
<i>Magnétite</i>	2,532 (100) et 1,485 (40)	665 et 410 <sup>(3)</sup>
<i>Maghémite</i>	2,514 (100) et 1,474 (40)	669 et 542

Tableau II-21 : Données théoriques des positions des deux raies principales en diffraction des rayons X et leur intensité en parenthèse, et des deux bandes principales en spectroscopie Raman. (d'après <sup>(1)</sup> Cornell et Schwertmann, 2003 ; <sup>(2)</sup> Monnier, 2008 et <sup>(3)</sup> référence interne au LADIR (France).

La proximité des raies des différents oxy/hydroxydes de fer rend leur identification délicate sur poudre et sur la fraction fine car ils sont souvent mal cristallisés et leurs raies se superposent à celles des argiles. Afin d'isoler et de concentrer ces phases, deux méthodes de séparation par tri ont été préalablement mises en œuvre.

Le tri magnétique a été pratiqué à l'aide d'un électroaimant pour un champ magnétique croissant allant de 1,5 à 10 kG, ce qui correspond à des valeurs de 150  $\mu$ T à 1 T. Cette méthode de séparation n'a pas été concluante pour les conditions choisies, la gravité et l'association avec les argiles primant sur les propriétés magnétiques des oxy/hydroxydes de fer.

En complément, un tri densimétrique a été effectué à l'aide d'une solution de polytungstate de sodium de densité 2,78. Après insertion des poudres dans la solution dense puis centrifugation, la séparation des phases denses permet de récupérer le surnageant et d'identifier une partie des phases ferrifères. Les faciès de carrière R, L, G et B et dans une moindre mesure le faciès altéré SA, contiennent de l'hématite. Le faciès Bj et la bande de concentration SOBO révèlent la présence de goethite tandis qu'aucune phase n'est détectée dans la masse du faciès durable SO.

Ces difficultés sont à rapprocher du faible du degré de cristallinité espèces ferrifères et de leurs domaines de stabilité parfois réduits comme pour la magnétite ou la maghémite.

L'analyse vibrationnelle par Raman (tableau II-21) s'est focalisée sur des échantillons massifs polis à l'aide d'un microspectromètre Raman confocal Jobin-Yvon® Infinity équipé d'un laser rouge ( $\lambda=633$  nm) et d'un détecteur CCD. Sa résolution est de 1 à 3 micromètres, soit de l'ordre de grandeur des sphérules observées au MEB (figure II-46).

Les spectres Raman confirment la présence d'hématite et de goethite respectivement pour le faciès R et les faciès Bj et SO. Des phases non-identifiées en DRX comme la maghémite, magnétite ou lépidocrocite pourraient être contenues dans les coating argilo-ferrugineux. Mais les spectres de référence de ces phases ferrifères en spectroscopie Raman sont modifiés avec la taille des cristaux et leur degré de cristallinité (Monnier, 2008).

L'identification des phases ferrifères présentes dans les coating argilo-ferrugineux n'a pas pu être déterminée avec certitude et de manière exhaustive en raison de leur très forte association qui empêche une ségrégation efficace. Toutefois, les grès possédant des teintes soutenues du rouge au gris contiennent tous de l'hématite tandis que les grès blonds, Bj et SO, présentent de la goethite.

## **V. CONCLUSION : IMPACT DE LA PHASE MATRICIELLE SUR LA POROSITE ET LES PROPRIETES DE TRANSFERT DE FLUIDE**

Les données minéralogiques discriminent clairement les différents grès :

- le grès Vosgien possède une structure macroporeuse et un coating argilo-ferrugineux régulièrement réparti mais peu abondant qui justifie sa faible réactivité avec l'eau malgré la présence d'I/S ;
- les grès à Meules au contraire, développent des structures de pores de plus petites dimensions qui accroissent le rôle de la matrice argilo-ferrugineuse dans ses interactions avec l'eau.

Ces deux familles de grès se différencient d'abord par la quantité et la nature des argiles. Le grès Vosgien possède une matrice essentiellement composée de phase interstratifiée I/S tandis que les grès à Meules ont pour phases principales des illites et des kaolinites. Le rapport entre ces deux phases et la présence minoritaire de chlorite caractérisent les bassins de sédimentation, et permettent de discriminer les faciès alsaciens des faciès allemands.

D'une manière générale, plus les matrices argilo-ferrugineuses des grès à Meules sont abondantes, plus les cinétiques de transfert de fluide sont ralenties. C'est le cas pour les faciès B et Bj dont les microstructures et la constitution du cortège argileux sont équivalentes : la plus forte quantité d'argile du faciès Bj justifie une cinétique capillaire plus faible et des propriétés d'adsorption et de rétention d'eau plus fortes.

La balance entre ces deux paramètres est délicate. Par exemple, bien que les faciès R et L développent des structures de réseau et des compositions matricielles différentes, leurs cinétiques de transfert de fluide sont équivalentes. Cela suggère que les interactions eau-minéraux ne sont pas contrôlées par des forces motrices de même nature.

Compte tenu de la variabilité morphologique et des propriétés des minéraux argileux, la différence de mouillabilité et d'énergie de surface de ces phases peut être évoquée pour justifier des propriétés hydrodynamiques contrastées. L'implication des oxydes-hydroxydes de fer, dont l'association avec les minéraux argileux est forte, constitue un facteur supplémentaire à prendre en compte dans ce schéma. La poursuite de ce travail vise ainsi à évaluer l'incidence de ces phases, selon la nature des solutions, sur les propriétés hydrodynamiques des grès.



**PARTIE III :**

**REPONSE DIMENSIONNELLE DES GRES SOUMIS A  
UNE VARIATION D'HUMIDITE**



La présence de minéraux argileux primaires ou hérités constitue un facteur qui affecte la durabilité des roches sédimentaires (Veniale et al., 2001 ; Benavente et al., 2008). Nombres d'études ont montré que les propriétés plastiques et de gonflement des minéraux argileux conditionnent les dilatations des roches (Taylor and Smith, 1986 ; Delgado-Rodrigues, 2001 ; Jimenez-Gonzalez et Scherer, 2004 ; Franzini et al., 2007 ; Benavente et al., 2008 ; Scherer, 2008 ; Wangler et Scherer, 2008).

Dans cette partie, il s'agit d'évaluer l'impact réel des minéraux argileux sur les propriétés hydro-mécaniques des grès dans leur réponse aux variations d'humidité afin d'appréhender de manière prédictive leur déformabilité.

## **I. COMPORTEMENT DILATOMETRIQUE**

### **1. Origine et ampleur de la dilatation**

La modification dimensionnelle des roches avec un apport d'humidité résulte de l'application des forces de pression capillaire avec la pénétration du fluide aux joints de grains aussi appelée pression de disjonction, et de la présence de minéraux argileux dont les propriétés de gonflement se transmettent à la roche (Olivier, 1979 ; Félix et Furlan, 1982 ; Snethlage et Wendler, 1996 ; Rodriguez-Navarro et al., 1997 ; Weiss et al., 2004 ; Sebastian et al., 2007 ; Ruedrich et al., 2011a). Le gonflement des minéraux argileux correspond à deux processus distincts (Van Olphen, 1977) :

- le gonflement osmotique qui affecte tous les minéraux argileux, traduit une augmentation de la concentration en électrolyte ;
- le gonflement intracristallin, spécifique des minéraux à faible charge interfoliaire comme les smectites, résulte de l'introduction dans cet espace des cations accompagnés de leur sphère d'hydratation.

La composante minéralogique est largement évoquée comme le principal facteur d'influence sur la réponse dilatométrique des roches (Veniale et al., 2001 ; Franzini et al., 2007) bien que sa mise en évidence directe soit délicate, entravée par la complexité des systèmes. Cette complexité s'illustre d'une part par la variabilité des structures de pore et leur rôle inégal dans les processus de transfert de fluide et d'autre part, par les natures, les distributions et les textures des phases argileuses qui conditionnent les interactions argile-argile.

Les travaux précurseurs (Félix et Furlan, 1982 ; Félix, 1983 et 1995) se sont attachés à définir l'influence des paramètres expérimentaux et des propriétés pétrophysiques sur les dilatations hydriques de grès et de molasses. Les conditions de saturation en eau par immersion instantanée, progressive ou par capillarité, influencent les cinétiques et les dilatations qui ne se corrélaient pas directement avec les quantités d'eau absorbées ou les valeurs de porosité. Ces auteurs considèrent que l'état saturé de l'éprouvette ne constitue pas un état limite de dilatation, la déformation pouvant se poursuivre au delà de 72 heures et

n'atteindre un état stable qu'après plusieurs mois. Néanmoins, Félix (1995) se base sur la mesure par immersion du coefficient de dilatation à 72 heures pour proposer un classement de la sensibilité des pierres à l'altération : les roches peu sensibles possèdent des coefficients de dilatation inférieurs à 0,8 mm/m et celles très sensibles, supérieurs à 1,5 mm/m. Cette limite supérieure est toujours considérée à l'heure actuelle (Jimenez-Gonzalez et al., 2008) tandis que Benavente et al. (2008) confirme l'importance d'un coefficient de dilatation élevé sur la faible résistance des matériaux à l'altération par les sels.

La majorité des études s'appuie davantage sur la valeur du coefficient de dilatation que sur la cinétique ou encore la réversibilité du mécanisme. Nous proposons ici d'approfondir la signification de ces trois facteurs et de déterminer plus précisément leur lien avec les propriétés des matériaux.

## 2. Système de mesure de la dilatation

### 2.1. Description du banc dilatométrique

La mesure des variations unidirectionnelles de longueur des grès a été effectuée sur un prototype de dilatomètre conçu au LRMH. Le banc est composé d'un statif en acier inoxydable supportant huit capteurs de déplacement LVDT type IT-108 (TKW), associés à une sonde de température Pt1000 et une sonde capacitive d'humidité relative (type HIH 4000). La collecte puis le traitement des données sont réalisés de manière informatique grâce à une centrale d'acquisition HP34901A de 20 voies pilotée par le logiciel BenchLink v.1.3 (figure III-1).

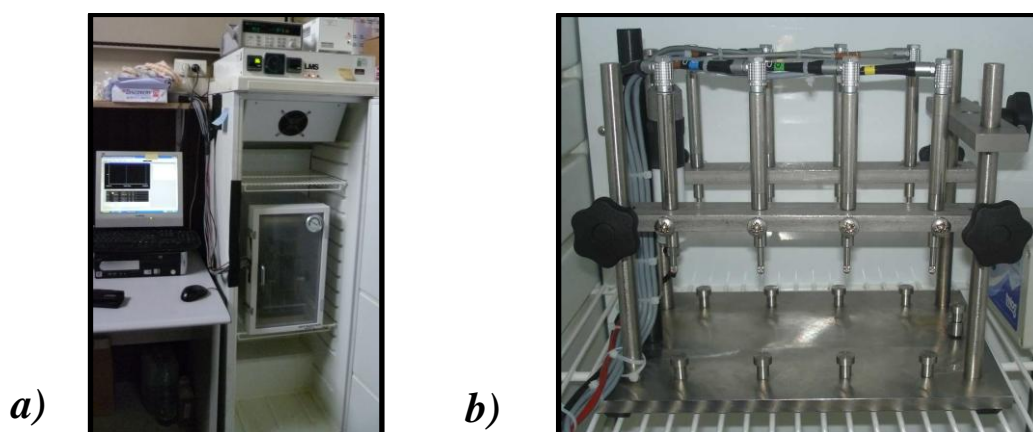


Figure III-1 : Montage expérimental de mesure dilatométrique : a) ensemble enceinte climatisée, centrale d'acquisition et ordinateur ; b) banc dilatométrique et capteurs.

Le dispositif expérimental permet de mener des essais dilatométriques lors d'une variation d'humidité relative de l'air ambiant (dilatation hygrique) ou de teneur en eau des échantillons par succion capillaire (dilatation hydrique). Le système est placé dans un dessiccateur de faible volume afin de pouvoir réguler rapidement l'hygrométrie par du silicagel pour les faibles humidités relatives ou par des solutions salines sursaturées.



Le dessiccateur est introduit dans une enceinte climatique de type LMS (-10/+50°C) thermostatée pour s'assurer de tests en conditions isothermes.

## 2.2. Fiabilisation de la mesure

### 2.2.1. Contrôle de la linéarité et de la pression des capteurs

Les huit capteurs inductifs utilisés, numérotés de <104> à <111>, présentent une course maximale de 10 mm et une plage de mesure de  $\pm 4$  mm. Le signal de sortie, traité par un démodulateur associé à un amplificateur, permet d'ajuster la tension entre 0 et 10 V. De résolution théoriquement infinie, les capteurs délivrent une sensibilité nominale de 1000 mV par millimètre dans la plage de température comprise entre -20 et +80°C. La linéarité des capteurs est de 0,25% sur la plage de mesure. Les déformations linéaires réelles des échantillons étant de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de microns, une vérification de la linéarité autour de la position médiane à 5000 mV, a été nécessaire pour des déformations limitées à  $\pm 50$   $\mu\text{m}$  (figure III-2).

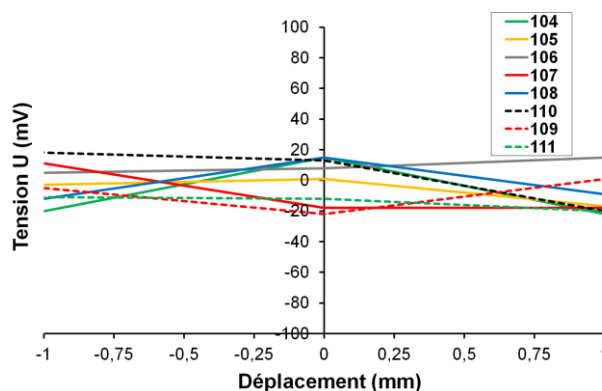


Figure III-2 : Evaluation de la linéarité des capteurs entre -1 et +1 mm en fonction de la tension U.

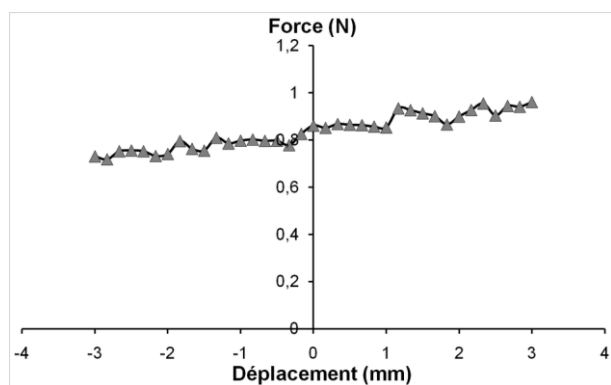


Figure III-3 : Force de rappel exercée par la tête du capteur.

Selon la fiche technique, en position médiane, la tête amovible du capteur exerce une force théorique de 1,7 N. Le suivi de la force, vérifié sur la plage de  $\pm 3$  mm sur une presse Instron Merlin 5500 munie d'un capteur de force étalonné et calibré, a montré une valeur sensiblement plus basse de l'ordre de 0,8 N (figure III-3). Il est surtout intéressant de noter que cette force varie peu, de sorte que l'on peut considérer que la force exercée par le capteur sur l'échantillon est équivalente lors de l'expansion ou de la contraction du matériau.

### 2.2.2. Calibration des capteurs de déplacement

Tous les essais étant réalisés à partir de la position médiane (5000 mV), la réponse de chaque capteur a été enregistrée à l'occasion de tests en conditions isothermes (20°C) à l'aide d'une cale étalon en invar (Mitutoyo SD-45B) de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, enregistrée au National Institute Standard Technology (NIST).

Bien que la centrale de mesure permette d'afficher des tensions à 0,01 mV près, plusieurs perturbations électriques comme la longueur des câbles influent sur la stabilité des mesures. Afin de limiter les erreurs d'interprétation, une différence de 1 mV a été retenue comme valeur stabilisée. La mise en place de 5 séries de mesures successives, avec ou sans cale étalon, a permis de déterminer la précision de chaque capteur qui varie entre 0,3 et 0,38  $\mu\text{m}$  pour une variation de 1 mV (figure III-4).

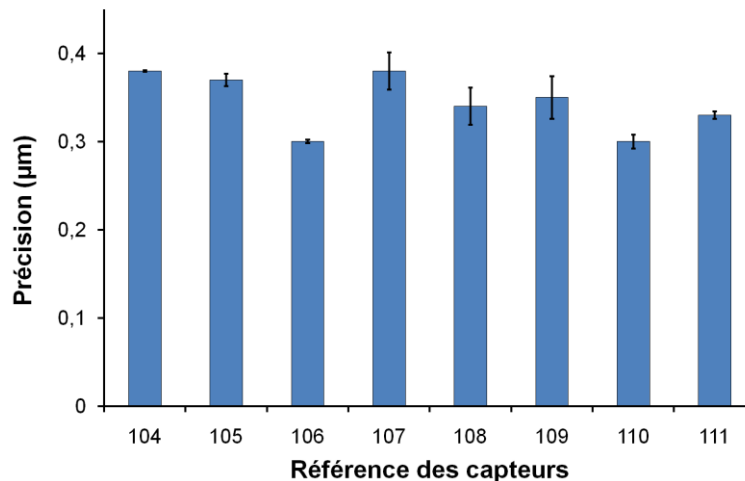


Figure III-4 : Précision des capteurs et incertitude absolue calculée sur cinq mesures successives d'un déplacement égal à 100  $\mu\text{m}$  et pour une variation de tension de 1 mV.

### 2.2.3. Stabilité dans le temps

Les dilatations hydriques ou hygriques s'étalent dans le temps entre quelques dizaines d'heures et plusieurs jours selon le volume des grès soumis aux tests. Au cours des expérimentations, plusieurs perturbations peuvent être à l'origine d'une dérive des capteurs ou d'un non-retour à leur position initiale. Outre le vieillissement du ressort intrinsèque au capteur lui-même que nous considérons comme négligeable, le risque principal réside dans la présence d'eau liquide ou la formation d'une goutte d'eau de condensation à l'interface entre la tête du capteur et la surface de l'échantillon. Cet artefact peut provoquer une augmentation de la dilatation mesurée et conduire à des erreurs d'interprétation des courbes.

Évaluée sur une durée de 6 jours pour 3 cycles successifs de variations d'humidité relative entre 7 et 98% à 20°C (figure III-5), l'évolution des capteurs montre, après stabilisation initiale, une dérive maximale de l'ordre de 0,5  $\mu\text{m}$ . Cette dérive est davantage affectée par les petites variations de température liées à l'ouverture de l'enceinte lors de l'introduction manuelle des bacs régulant l'humidité relative que par les variations de l'humidité relative. Ce suivi satisfaisant "à blanc" a conduit à ne pas utiliser de pièce intermédiaire entre les éprouvettes d'essai et la tête coulissante du capteur ni de collage réversible. Ceci présente l'avantage de pouvoir reproduire divers comportements sur les mêmes éprouvettes de manière non invasive.

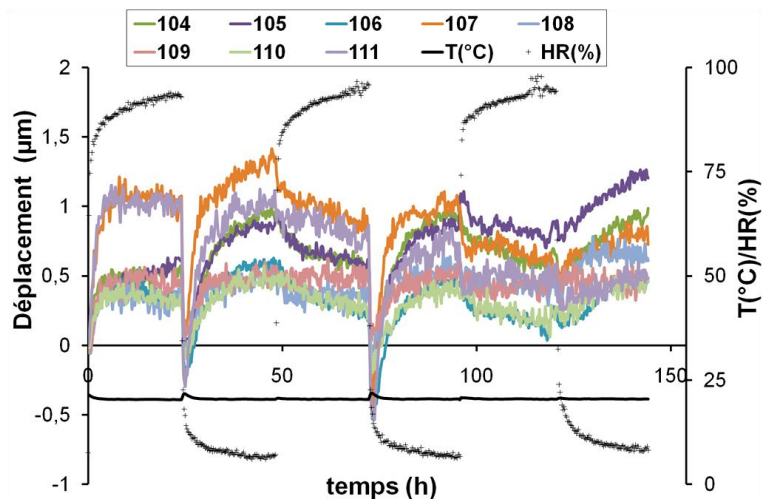


Figure III-5 : Suivi de la stabilité des capteurs "à blanc" au cours de trois cycles d'humidité-séchage.  $T=20,5\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

#### 2.2.4. Calibration du capteur d'humidité

Le signal produit par la sonde capacitive a une précision théorique de 1% jusqu'à 80% d'HR et de 2% au delà. En plus de l'étalonnage en usine, une vérification des valeurs affichées a été menée par paliers successifs à 0%, 33%, 75% et 97% d'HR imposés par du silicagel et des solutions salines sursaturées à température fixe ( $21,2\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ) (figure III-6a). La correspondance entre le signal délivré et l'humidité est une fonction linéaire (figure III-6b).

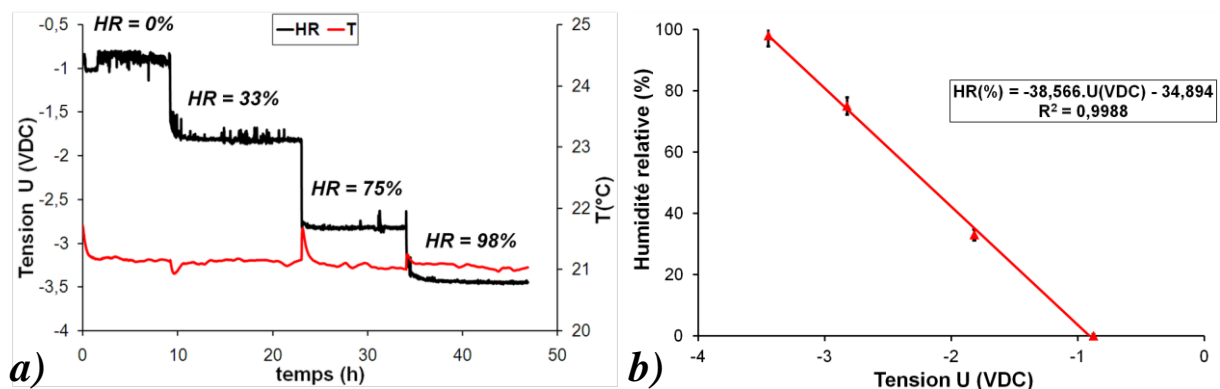


Figure III-6 : Calibration de la réponse en tension de la sonde d'humidité relative. a) évolution de la réponse du capteur d'humidité à différentes humidités de l'air ; b) Anti-corrélation entre l'humidité relative et la tension délivrée par la sonde capacitive U (VDC : Volt en courant continu).

### 3. Suivi dilatométrique au cours des cycles d'adsorption-désorption de vapeur d'eau

Bien que les phénomènes hygriques soient souvent négligés dans les mécanismes d'altération des matériaux compte tenu des faibles masses d'eau mises en jeu, ils affectent

toutefois le matériau. Il semble ainsi important de les prendre en compte et de préciser les paramètres qui interviennent dans ces processus.

### 3.1. Procédure expérimentale

La dilatation des grès est étudiée sur trois cycles d'adsorption-désorption menés pour des conditions isothermes ( $20,1 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) et pour deux humidités relatives imposées par une solution sursaturée de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et par du silicagel. Après l'introduction des bacs permettant le contrôle de l'humidité relative, un équilibre tend à s'établir à des valeurs d'humidité relative de  $97 \pm 1\%$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) et  $13 \pm 2\%$  (silicagel). L'ouverture momentanée des enceintes nécessaire pour régler l'humidité perturbe brièvement la température ( $\Delta T \leq 0,4^\circ\text{C}$ ) avant la re-stabilisation du système.

L'adsorption de vapeur d'eau étant lente, les expériences de dilatation hygrique ont été menées :

- sur les carottes de 80 mm de hauteur et 40 mm de diamètre ayant été soumises aux essais pétrophysiques ;
- sur des carottes de plus petites dimensions, de 60 mm de hauteur et 20 mm de diamètre.

Le rapport 5 entre ces deux volumes autorise des temps d'expérience plus réduits.

Pour chaque faciès, la courbe caractéristique retenue correspond à la moyenne obtenue sur deux carottes distinctes. Ce mode de présentation permet de différencier les faciès entre eux tout en écrêtant les petites différences dues aux hétérogénéités naturelles. Il se justifie car les écarts mesurés sur deux éprouvettes d'un même lot n'excèdent pas 18% de la valeur absolue de la dilatation. Chaque courbe est ainsi considérée comme représentative d'un faciès donné (figure III-7).

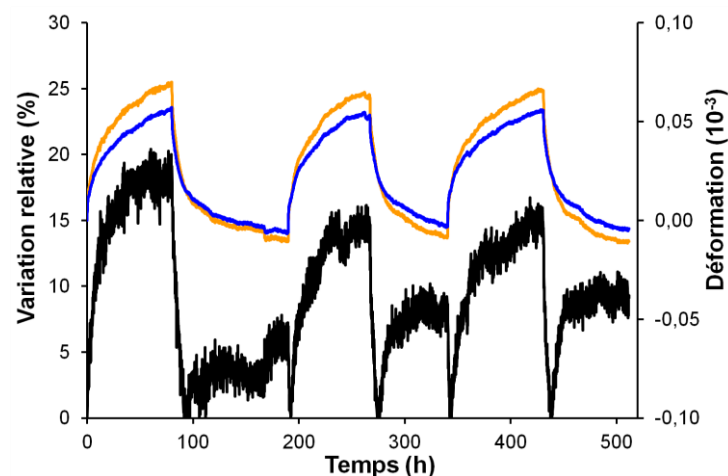


Figure III-7 : Evolution de la variation relative (courbe noire) de la dilatation hygrique  $\varepsilon_{\text{hyg}}$  pour deux éprouvettes du faciès L (courbes en couleur) au cours de trois cycles successifs entre 13 et 97% d'humidité relative.

### 3.2. Analyse de la déformation

Quel que soit le volume d'éprouvette testé, le comportement dilatométrique est réversible avec les cycles d'adsorption/désorption de vapeur d'eau. Les éprouvettes de grès se dilatent avec l'augmentation de l'humidité et se contractent pour les faibles humidités relatives (figure III-8). Dès la modification des conditions hygrométriques dans l'enceinte, la réponse dilatométrique des grès est quasi-instantanée aussi bien lors de la phase d'expansion que de contraction. Avec le temps, un équilibre tend à s'établir entre le matériau et son environnement.

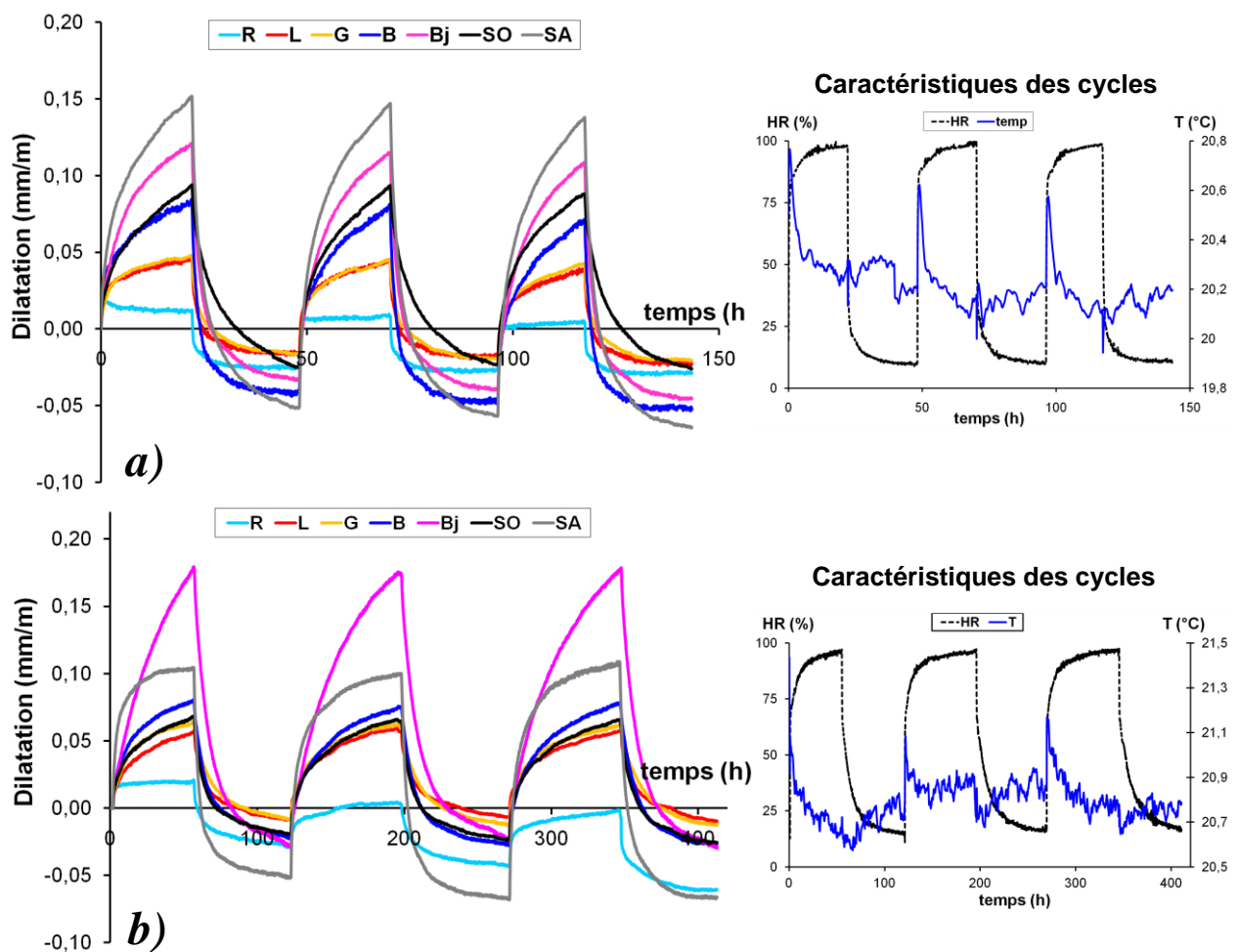


Figure III-8 : Evolution de la dilatation hygrique des faciès de grès au cours de 3 cycles successifs d'humidification-séchage. *a)* expérience sur de petits volumes (hauteur 60 mm, diamètre 20 mm) ; *b)* mesures sur de grands volumes (hauteur 80 mm, diamètre 40 mm).

La durée des phases à haute et basse humidité étant égale, la majorité des grès montre des courbes de contraction qui se stabilisent plus rapidement que les courbes caractéristiques de l'expansion. Cette évolution suggère qu'un état stabilisé en désorption est plus rapidement atteint qu'en adsorption ou encore, que les délais nécessaires pour parvenir à la dilatation maximale peuvent être très longs, supérieurs à 24 h pour les plus petits volumes

(figure III-8a), et à 72 h pour les grands volumes (figure III-8b) ; ceci confirme les résultats d'autres travaux (Félix, 1983).

Seul le faciès de grès Vosgien (R) présente une dilatation hygrique complètement stabilisée dont la valeur maximale est plus rapidement atteinte que pour les autres faciès.

De façon plus ou moins marquée selon les faciès, au cours du premier cycle d'adsorption-désorption, les grès se contractent davantage qu'ils ne se dilatent et atteignent une valeur de dilatation négative. Une fois cette contraction plus forte atteinte, les amplitudes de déformation deviennent constantes avec les variations d'humidité ultérieures.

La différence entre la première valeur de gonflement et les amplitudes de déformation suivantes est interprétée par le calcul du paramètre Z défini par l'équation III-1 (figure III-9) :

$$Z = \varepsilon_1 / \varepsilon_m \quad (III-1)$$

avec :  $\varepsilon_1$ , la première expansion au cycle 1 et  $\varepsilon_m$ , la dilatation moyenne calculée sur les 5 périodes d'HR suivantes (mm/m).

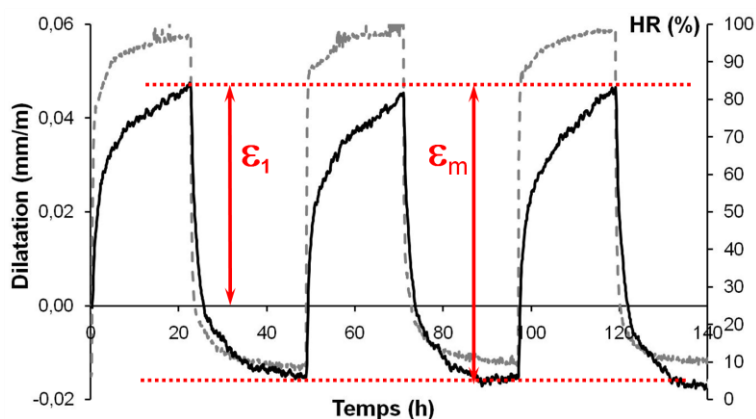


Figure III-9 : Définition graphique du paramètre Z. Exemple d'une courbe dilatométrique du faciès L (60x20 mm) (courbe noire) pour des variations d'HR (en pointillé).

<i>Dilatation hygrique</i>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
<i>Z (6 cm) (%)</i>	37 ±1	76 ±4	76 ±4	68 ±1	80 ±4	80 ±9	75 ±1
<i>Z (8 cm) (%)</i>	45 ±6	88 ±1	88 ±8	79 ±12	88 ±2	78 ±6	62 ±12
<i>ε<sub>Hyg</sub> · 10<sup>-3</sup> (6cm)</i>	0,034 ±0,007	0,060 ±0,002	0,063 ±0,003	0,122 ±0,005	0,151 ±0,017	0,116 ±0,015	0,200 ±0,004
<i>ε<sub>Hyg</sub> · 10<sup>-3</sup> (8cm)</i>	0,045 ±0,012	0,076 ±0,006	0,072 ±0,009	0,102 ±0,006	0,203 ±0,003	0,088 ±0,009	0,165 ±0,024

Tableau III-1 : Dilatations hygriques des éprouvettes de longueur 6 et 8 cm.  $Z = \varepsilon_1 / \varepsilon_m$  et  $\varepsilon_{Hyg}$  : coefficient de dilatation hygrique entre 13 et 97% égal à  $\varepsilon_m$ ,  $n = 2$ .

Le calcul du paramètre Z permet de distinguer nettement le grès Vosgien ( $Z < 50\%$ ) des grès à Meules ( $Z > 60\%$ ) (tableau III-1). De manière plus visible sur les éprouvettes de plus grand volume, les faciès R et SA montrent une tendance à la contraction plus importante, avec l'application des cycles successifs. Ces comportements singuliers peuvent être rapportés aux propriétés minéralogiques de ces grès.

En début d'expérimentation, les éprouvettes séchées à l'étuve à  $60^{\circ}\text{C}$  jusqu'à masse constante, sont placées sur le banc de dilatation dans lequel règne une atmosphère sèche ( $\text{HR} \approx 13\%$ ). Les minéraux argileux des grès sont faiblement hydratés en début d'essai. Lorsque l'HR passe à  $97\%$ , le caractère hydrophile des minéraux argileux conduit à une adsorption rapide des couches d'eau à leurs surfaces. Progressivement, les sites d'adsorption les plus fins se saturent par condensation endogène au fur et à mesure que l'humidité relative croît.

Une fois les surfaces argileuses "mouillées" et pour les conditions isothermes de séchage des cycles suivants, le départ des molécules d'eau dépend de la "magnitude" des interactions qui régissent les forces d'attraction entre ces molécules d'eau et les surfaces argileuses. Dès le début de la transition haute-basse humidité du premier cycle, seules les couches d'eau les plus externes sont libérées dans l'atmosphère où règne une humidité plus faible. Cette désaturation superficielle suffit pour provoquer la contraction rapide des grès. Les molécules d'eau les plus proches des surfaces argileuses sont les plus fortement liées et persistent malgré l'abaissement de l'humidité relative. Les minéraux argileux jouent pleinement leur rôle de rétenteur d'eau et inhibent en partie l'effet lié à l'abaissement de l'humidité relative.

A la fin de chaque cycle à basse humidité relative ( $\text{HR} \approx 13\%$ ), les teneurs en eau sont supérieures aux teneurs initiales des échantillons "secs", en début d'expérience (tableau III-2). Ces masses d'eau sont faibles puisqu'elles ne représentent qu'au plus  $0,10\%$  de la masse des éprouvettes mais confirment la présence résiduelle de molécules d'eau à la surface des argiles. Ce fait traduit le fort déséquilibre entre l'humidité mesurée dans l'enceinte et l'humidité réelle au sein des matériaux.

<i>Quantité d'eau (%m)</i>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
<i>HR=97%</i>	0,28	0,42	0,37	0,36	0,53	0,36	0,59
<i>HR=13%</i>	0,02	0,03	0,03	0,03	0,09	0,03	0,02

Tableau III-2 : Pourcentage massique (g d'eau/g d'échantillon) lors des cycles de variations hygriques à haute humidité relative ( $\text{HR}=97\%$ ) et faible humidité relative ( $\text{HR}=13\%$ ).

La forte contraction au cours de cette période de basse HR résulte donc moins de l'assèchement par élimination des molécules d'eau les plus faiblement fixées sur les surfaces que d'un processus complexe lié à la persistance d'eau résiduelle au sein des argiles.

Sous l'effet de la pression modérée du capteur et du poids de l'éprouvette, la plus forte contraction après le premier cycle d'adsorption ( $Z < 100\%$ ) suggère un effet de ramollissement qui est attribué à la plasticité des argiles. Schmitz et al. (2004) ont montré que les smectites dont l'indice de plasticité est élevé, jouent un rôle significatif dans les cycles dilatométriques. D'autres auteurs (Abdullah et al., 1999) ont montré que les indices de plasticité et les propriétés de gonflement d'un cortège composé de kaolinite, palygorskite, montmorillonite, I/S et d'illite, augmentent après la saturation en ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Les plus faibles valeurs de Z des faciès R et SA traduisent cet effet de plasticité important, corroboré par une forte proportion d'I/S et la présence de smectite pure (cf figure II-35) ainsi que par des teneurs en ions  $\text{Ca}^{2+}$  élevées dans leur cortège argileux (cf figure II-36). Toutefois, l'impact de la présence de microfissures ne peut pas être totalement écarté pour justifier le comportement du faciès altéré SA.

Le grès Vosgien présente une contraction globale qui s'amplifie avec le nombre de cycles d'adsorption-désorption (figure III-8b). Cette différence marquée entre le grès Vosgien et les autres grès révèlent l'effet accru de la plasticité sur le comportement dilatométrique et l'intervention des caractéristiques de la fabrique, en particulier de la cohésion granulaire. Les grains de quartz des grès à Meules sont imbriqués avec des sutures longues, plates ou concavo-convexes (cf tableau II-5). Au contraire, les grains plus arrondis du grès Vosgien présentent des contacts par face ou par point, et sont recouverts d'une "gaine" argileuse plastique qui permet une réorganisation granulaire. De faibles contacts de grains associés à un fort indice de plasticité des argiles apparaissent comme une association de facteur déterminante sur le "ramollissement dilatométrique".

### 3.3. Effet du volume sur le coefficient de dilatation hygrique

Compte tenu des durées expérimentales, la détermination des coefficients de dilatation témoigne d'un état intermédiaire non totalement stabilisé (figure III-8). Les coefficients moyens  $\varepsilon_{\text{Hyg}}$ , calculés sur l'amplitude des dilatations après la première phase d'adsorption, soulignent la faible incidence de la taille et du volume des éprouvettes de grès (tableau III-1 et figure III-10). Les différences sont ténues et davantage représentatives de la variabilité de dilatation au sein des faciès. C'est en particulier le cas pour le faciès SA dont les dilatations se stabilisent rapidement et dont les coefficients de dilatation mesurés sur des durées d'expérience plus longues sont sensiblement plus faibles.

Dans la suite du mémoire, l'interprétation des résultats sera effectuée sur les mêmes volumes.



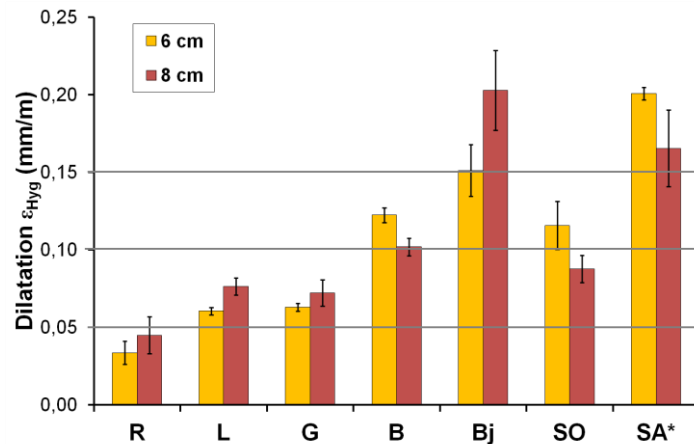


Figure III-10 : Comparaison des coefficients de dilatation hygrique moyens ( $\epsilon_{Hyg} = \epsilon_m$ ), calculés sur l'amplitude de dilatation constante pour deux volumes (6 cm : éprouvettes de haut. 60 mm et diam. 20 mm, 3 cycles de 48 h ; 8 cm : éprouvettes de haut. 80 mm et diam. 40 mm, 3 cycles de 140-150 h).  
\*: pour le faciès SA, toutes les éprouvettes sont de type "6 cm" mais sont testées sur les deux conditions de cycle.

### 3.4. Rôle des minéraux argileux sur les coefficients d'expansion hygrique

Le comportement des grès permet une classification des faciès en fonction de l'importance de la dilatation. On distingue trois groupes (tableau III-1 et figure III-10) :

- faible dilatation ( $\epsilon_{Hyg} < 0,04$  mm/m) : faciès R ;
- dilatation moyenne ( $0,05 < \epsilon_{Hyg} < 0,10$  mm/m) : faciès G, L, B et SO ;
- forte dilatation ( $\epsilon_{Hyg} > 0,15$  mm/m) : faciès Bj et SA.

Cette classification est valable pour les deux volumes d'éprouvettes testés et montre une bonne corrélation avec les masses adsorbées à 97% d'humidité relative.

L'implication des structures de pores sur les variations dimensionnelles est évaluée par les mesures de porosimétrie mercure et ne montre pas de corrélation avec les coefficients de dilatation hygrique (Colas et al., 2011).

En revanche, les coefficients de dilatation hygrique présentent une corrélation positive avec les teneurs massiques de minéraux argileux ( $r = 0,79$ ) (figure III-11).

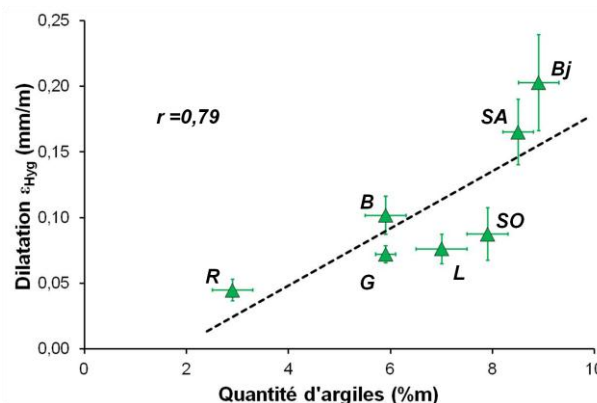


Figure III-11 : Corrélation des coefficients moyens de dilatation hygrique  $\epsilon_{Hyg}$  en fonction des quantités massiques des minéraux argileux ( $f < 2 \mu m$ ), pour la série 8 cm.

Cependant, cette tendance reste grossière car :

- bien que le faciès L soit assez riche en argile (7%), sa dilatation est faible en comparaison du faciès B moins argileux (5,9%) ;
- le faciès SO développe une dilatation plus proche du faciès B moins argileux que des faciès Bj et SA dont la proportion d'argile est voisine (8 à 9%).

Ces exceptions nécessitent de prendre en compte non seulement la quantité de minéraux argileux mais également leurs natures et propriétés.

### 3.5. Impact de la nature des argiles

Les mesures de surface spécifique évaluées à l'éthylène-glycol (EGME) et au bleu de méthylène (BM) évaluent les surfaces totales, externes et interfoliaires, des minéraux argileux. Ces mesures ayant été effectuées sur des fractions granulométriques différentes ( $f < 2 \mu\text{m}$  pour l'EGME et  $f < 100 \mu\text{m}$  pour le BM), il a été nécessaire de calculer la surface spécifique des faciès à l'aide d'un facteur correctif en fonction des proportions granulométriques testées, afin de permettre une comparaison directe de la dilatation des faciès.

La prise en compte des surfaces spécifiques calculées de la roche,  $EGME_R$  et  $BM_R$ , améliore la qualité de la corrélation avec les coefficients de dilatation hygrique (figure III-12a et b). La meilleure corrélation obtenue avec la méthode au bleu de méthylène ( $r = 0,97$ ) par rapport à l'EGME ( $r = 0,90$ ) se justifie par :

- des protocoles expérimentaux différents : la mise en solution pour le BM favorise une meilleure évaluation des propriétés d'interactions de surface des phases argileuses et de leurs représentations au sein du cortège argilo-ferrugineux ;
- des fractions granulométriques testées différentes : l'incidence des minéraux argileux de taille supérieure à  $2 \mu\text{m}$  et des agrégats argileux enchevêtrés intervient dans le processus d'adsorption et d'expansion hygrique globaux.

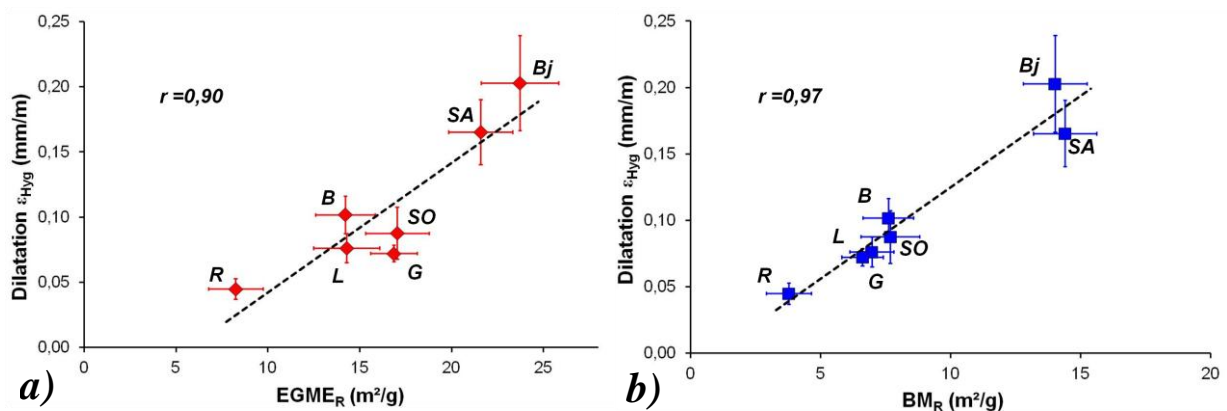


Figure III-12 : Corrélation entre les coefficients de dilatation hygrique  $\epsilon_{Hyg}$  en fonction de la surface spécifique totale des faciès (série 8 cm). a) méthode à l'éthylène-glycol (EGME) ; b) méthode au bleu de méthylène (BM).

### 3.6. Conclusion

Les propriétés d'expansion des grès soumis aux cycles d'adsorption/désorption sont contrôlées par les minéraux argileux. L'amplitude des déformations est déterminée d'une part, par la quantité et d'autre part par la nature et les propriétés de surface des argiles. La forme et l'amplitude des courbes dilatométriques, évaluées par le paramètre Z, renseignent sur les propriétés rhéologiques et en particulier sur le caractère plastique des argiles.

Ainsi, bien que le faciès de grès Vosgien R présente les coefficients de dilatation les plus faibles liés à sa teneur en argiles, sa faible cohésion et sa forte proportion d'I/S justifient une tendance générale à la contraction avec les cycles successifs. Les observations pétrographiques montrent que la localisation des argiles organisées en liseré continu autour des grains et les contacts grain-grain ponctuels ou par face, dans ce faciès, permettent la réorganisation de la structure par glissement des grains entre-eux.

La corrélation entre les coefficients de dilatation hygrique et les surfaces spécifiques des grès est satisfaisante pour les mesures à l'éthylène-glycol (EGME<sub>R</sub>) et est encore améliorée pour les mesures au bleu de méthylène (BM<sub>R</sub>). Ce fait révèle l'importance de prendre en compte les agrégats argileux supérieurs à 2 µm dans le processus de dilatation.

## 4. Suivi dilatométrique au cours de cycles d'imbibition-séchage

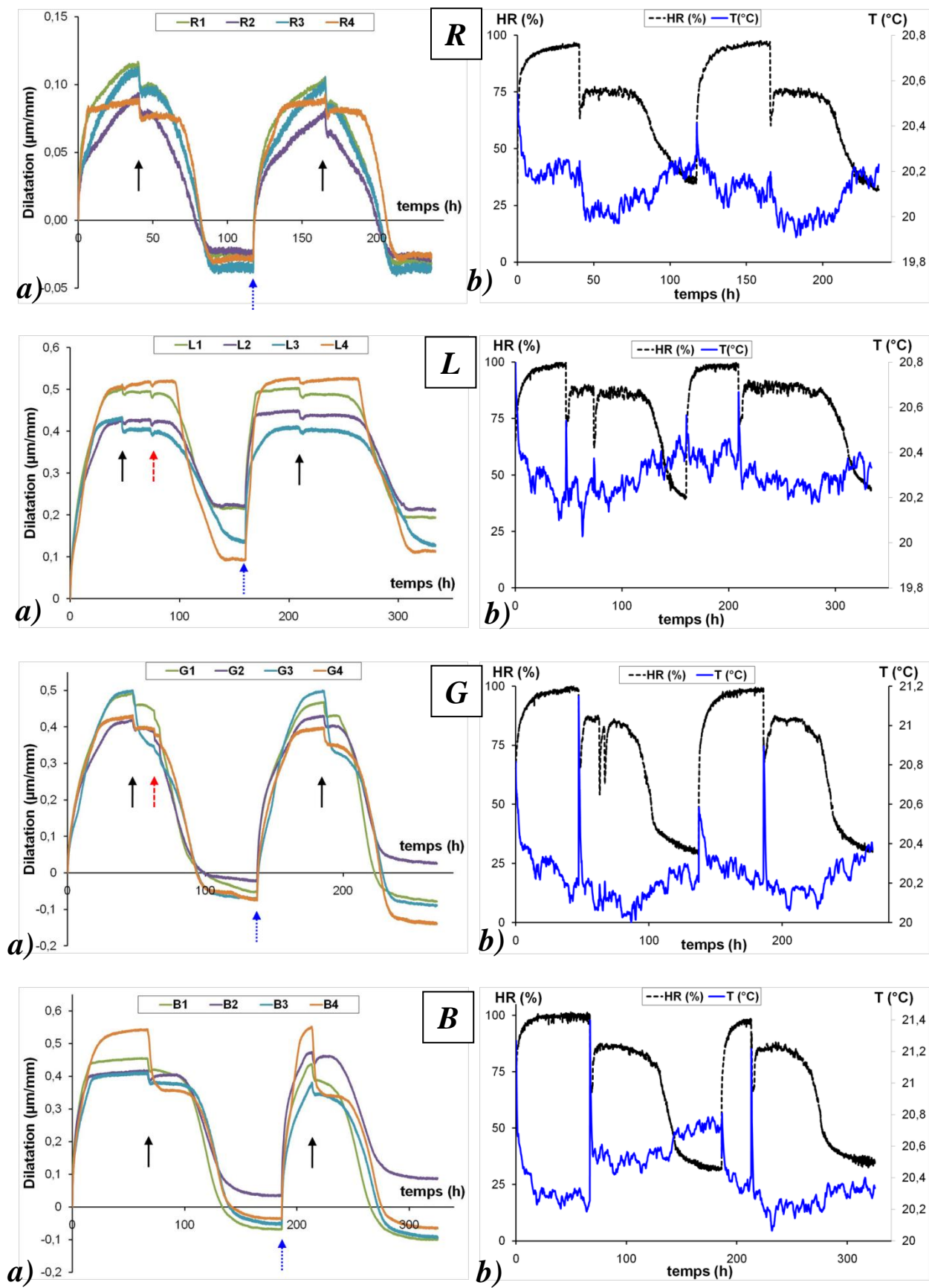
### 4.1. Procédure expérimentale

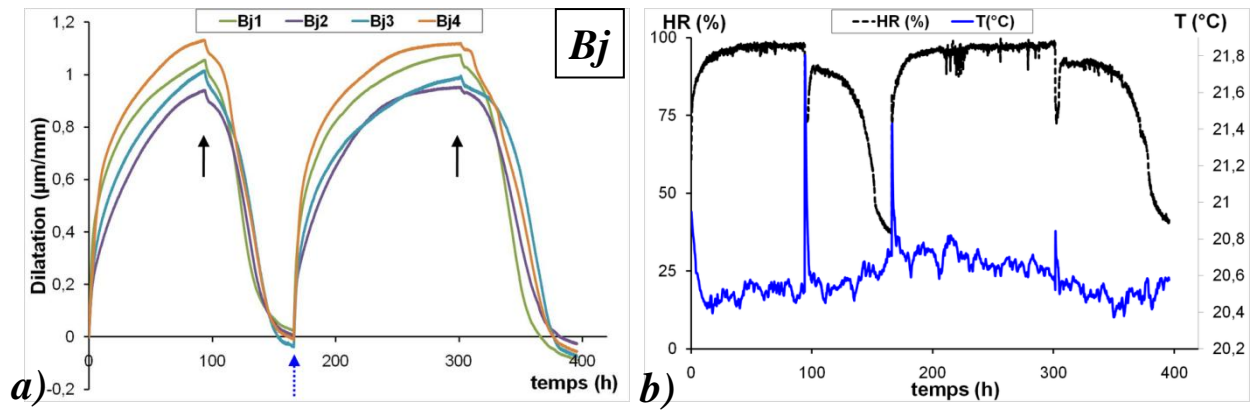
A la procédure d'immersion recommandée par la norme RILEM (Test II-7, 1980), une procédure d'imbibition capillaire a été préférée afin de mieux reproduire les phénomènes capillaires naturels. La dilatation hydrique unidirectionnelle a été évaluée au cours de deux cycles imbibition/séchage successifs, sur quatre carottes de chaque faciès, mesurée selon la direction perpendiculaire au litage comme pour les essais de dilatométrie hygrique. Après stabilisation des conditions ambiantes (20,5±0,2°C ; 30±5% d'HR), de l'eau distillée est introduite jusqu'à une hauteur de 3 à 4 mm de la base des carottes. La phase de séchage est obtenue par siphonage de l'eau en excès et en introduisant du silicagel dans l'enceinte.

### 4.2. Résultats analytiques

Les matériaux se dilatent avec la saturation en eau puis se contractent avec la diminution de l'humidité relative. Les courbes de dilatations hydriques sont réversibles sur les deux cycles testés (figure III-13).

## FACIÈS DE CARRIÈRE





### FACIÈS EXPOSES

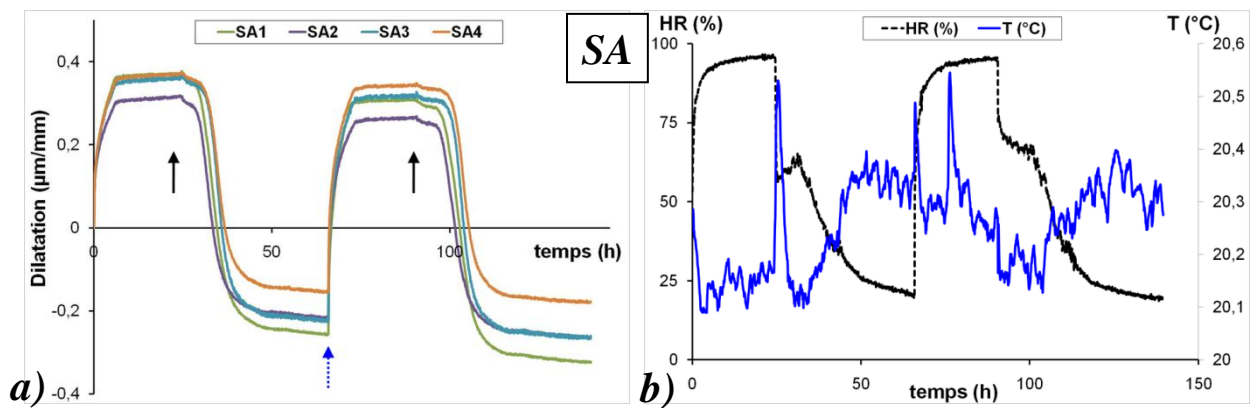
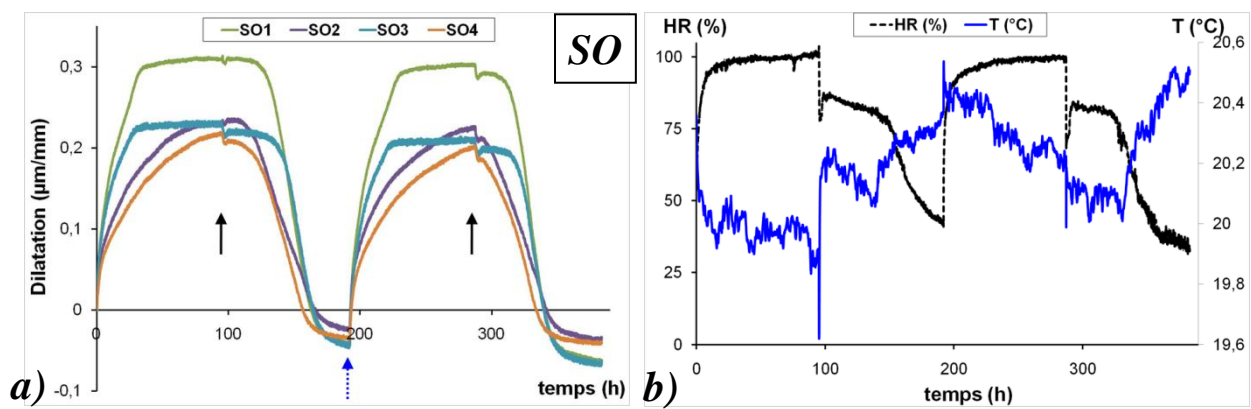


Figure III-13 : Suivis dilatométriques lors de deux cycles d'imbibition-séchage de 4 éprouvettes de chaque faciès (80\*40 mm sauf pour SA 60\*20 mm). a) courbes de dilatation ; b) conditions expérimentales de température et d'humidité relative.

- début du séchage
- insertion de l'eau
- variation de l'HR

Les coefficients de dilatation hydrique ont été calculés sur la moyenne des amplitudes de déformation lors des deux phases d'évaporation et de la seconde phase d'imbibition (tableau III-3). On retrouve les comportements extrêmes des faciès R et Bj : le faciès Bj montre la plus forte dilatation ( $\epsilon \approx 1$  mm/m) tandis que le faciès R se dilate peu et lentement ( $\epsilon \approx 0,1$  mm/m). Sa déformation en présence d'eau liquide est inférieure à la dilatation hygrique du faciès Bj. Entre ces deux comportements extrêmes, les faciès L et SO possèdent des coefficients modérés ( $\approx 0,3$  mm/m) tandis que les faciès G, B et SA se dilatent un peu plus fortement ( $\approx 0,5$  mm/m). D'un faciès à l'autre, les coefficients de dilatation hydrique révèlent un facteur 10 entre la plus faible et la plus forte valeur.

<b>Dilatation hydrique</b>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
$\epsilon_{Hydrique} (10^{-3})$	0,125 $\pm 0,014$	0,306 $\pm 0,077$	0,513 $\pm 0,059$	0,493 $\pm 0,078$	1,058 $\pm 0,081$	0,343 $\pm 0,046$	0,551 $\pm 0,047$

Tableau III-3 : Valeurs des coefficients de dilatation hydrique  $\epsilon_{Hydrique}$ .  $n=4$ .

#### 4.3. Dysfonctionnement expérimentaux

Plusieurs manipulations expérimentales sont à l'origine de perturbations dans la continuité des courbes, principalement au début de la phase de séchage :

- le système n'étant pas entièrement automatisé, l'ouverture de l'enceinte nécessaire pour introduire le silicagel et diminuer l'humidité relative génère un premier décalage, semblable à une contraction. Cet artefact est parfois négligeable en amplitude (figure III-13, faciès R, L, Bj et SO) et ne modifie que faiblement le comportement global des faciès ;
- le décalage beaucoup plus prononcé affecte les faciès B et G (figure III-13). Il résulte des vibrations subies par le banc dilatométrique suite au déplacement de ces éprouvettes d'essais pour lesquelles un suivi massique des quantités d'eau à la fin de la phase d'expansion et de contraction hydrique a été effectué. On montre ainsi que les phases de stabilisation de la dilatation ne se corrélient que très partiellement avec l'état de saturation ou de désaturation des matériaux (tableau III-4). Il persiste dans les microstructures des porosités piégées remplies d'air et, à la fin de la phase de désaturation, des "clusters" d'eau résiduels dont l'incidence sur la dilatation globale est faible.

<b>Faciès</b>	<b><math>N_{48}</math> (%)</b>	<b><math>N_{D(CAP)}</math> (%)</b>	<b><math>N_{D(EVAP)}</math> (%)</b>	<b><math>HR_{CAP}</math></b>	<b><math>HR_{EVAP}</math></b>
<i>B</i>	11,3 $\pm 0,3$	10,3 $\pm 0,9$	0,25 $\pm 0,02$	99,5	32,6
<i>G</i>	9,8 $\pm 0,1$	8,8 $\pm 0,5$	0,30 $\pm 0,04$	98,9	30,3

Tableau III-4 : Etat de la saturation en eau à la fin des phases d'expansion ( $_{EX}$ ) et de contraction ( $_C$ ) des faciès B et G.  $N_{48}$  : porosité libre ;  $N_{D(CAP)}$  : porosité capillaire en fin de phase d'absorption ;  $N_{D(EVAP)}$  : porosité occupée par de l'eau résiduelle après la contraction ;  $HR_{CAP}$  et  $HR_{EVAP}$  : humidité relative affichée dans l'enceinte à la fin d'expansion et de la contraction.  $n = 4$ .

Ces difficultés expérimentales rendent délicate l'interprétation des perturbations enregistrées au début de la phase de séchage, bien qu'elles n'impactent pas l'évolution globale des comportements.

#### 4.4. Influence des paramètres microstructuraux sur les cinétiques de dilatation hydrique

L'expansion des matériaux poreux étant fonction de leur degré de saturation en eau (Snethlage et Wendler, 1996 ; Mertz et Jeannette, 2004 ; Ruedrich et al., 2011a), l'interprétation des courbes de dilatation a nécessité la définition de "vitesses" de déformation (figure III-14) :

- $V_{\varepsilon_A}$  : vitesse d'expansion pendant la phase d'absorption capillaire ( $\text{mm.m}^{-1}.\text{h}^{-1/2}$ ) ;
- $V_{\varepsilon_E}$  : vitesse de contraction pendant la phase d'évaporation ( $\text{mm.m}^{-1}.\text{h}^{-1/2}$ ).

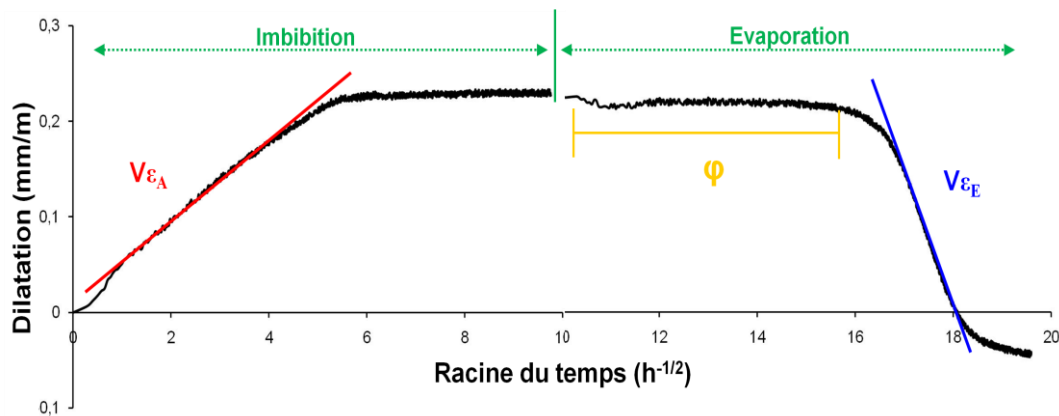


Figure III-14 : Schéma de principe de la détermination graphique des vitesses de déformation en fonction de la racine carré du temps.  $V_{\varepsilon_A}$  : vitesse d'expansion ;  $V_{\varepsilon_E}$  : vitesse de contraction ;  $\phi$  : période de stabilité dimensionnelle au début de la phase d'évaporation.

Les coefficients cinétiques de dilatation calculés correspondent à la moyenne des valeurs sur les deux cycles capillaires et pour les quatre carottes de chaque faciès (tableau III-5 et figure III-15).

<i>Dilatation hydrique</i>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
$V_{\varepsilon_A} (10^{-3}.\text{h}^{-1/2})$	0,018 ±0,007	0,088 ±0,021	0,086 ±0,010	0,101 ±0,014	0,110 ±0,010	0,038 ±0,011	0,147 ±0,032
$V_{\varepsilon_E} (10^{-3}.\text{h}^{-1/2})$	0,039 ±0,024	0,112 ±0,021	0,200 ±0,035	0,171 ±0,028	0,336 ±0,039	0,109 ±0,049	0,491 ±0,087
$V_{\varepsilon_E}/V_{\varepsilon_A}$	2,0	1,3	2,3	1,7	3,1	2,7	3,4

Tableau III-5 : Paramètres de cinétique de dilatation hydrique :  $V_{\varepsilon_A}$  vitesse d'expansion ;  $V_{\varepsilon_E}$  : vitesse de contraction. (N.B. : les valeurs représentatives du faciès SA mesurées sur des éprouvettes de plus petites dimensions (60 x 20 mm) sont données à titre indicatif).



#### 4.4.1. Vitesse d'expansion dilatométrique lors de l'imbibition d'eau

Les vitesses d'expansion lors de l'absorption d'eau discriminent les faciès qui s'individualisent en deux groupes : les grès R et SO à vitesse de dilatation lente ( $V_{\epsilon_A} < 0,04 \cdot 10^{-3} \cdot h^{-1/2}$ ) et ceux à dilatation plus rapide ( $V_{\epsilon_A} > 0,08 \cdot 10^{-3} \cdot h^{-1/2}$ ) (tableau III-5).

Ces vitesses étant *a priori* indépendantes de la valeur de la dilatation finale, une hypothèse est qu'elles sont gouvernées par les interactions entre l'eau et la structure du réseau poreux.

En ne considérant que les faciès de carrière, une relation intéressante peut être établie entre les cinétiques d'expansion et le rayon d'accès aux pores  $r_A$  ( $r = 0,89$ ) (figure III-16) et dans une moindre mesure, avec la quantité de microporosité ( $r = 0,60$ ). Cette moins bonne relation résulte en partie de la sous-estimation de la microporosité des argiles mesurée par la porosimétrie au mercure.

Dans ce schéma, le faciès durable SO s'écarte nettement de l'anti-corrélation malgré des coefficients de capillarité A du même ordre de grandeur que ceux des faciès G et Bj (cf tableau II-10 ;  $8 < A < 14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot h^{-1/2}$ ). L'incidence de la vitesse de capillarité A sur la cinétique de dilatation hydrique doit donc être nuancée. Sur des grès similaires, Thomachot-Schneider et al. (2008) ont mis en évidence une diminution du coefficient d'absorption d'eau A avec l'application de cycles d'imbibition-séchage, interprétée comme une réorganisation du réseau de pores et un blocage de certains sites. Compte-tenu des conditions d'exposition sur l'édifice pendant plus de cinq siècles, le faciès durable SO a subi au cours de son histoire de multiples sollicitations hydriques de sorte que ses propriétés capillaires actuelles résultent d'une longue évolution. L'écart à la corrélation de ce faciès peut ainsi être interprété comme une diminution forte de ses propriétés de succion capillaire à l'origine du ralentissement de sa vitesse de dilatation hydrique  $V_{\epsilon_A}$ .

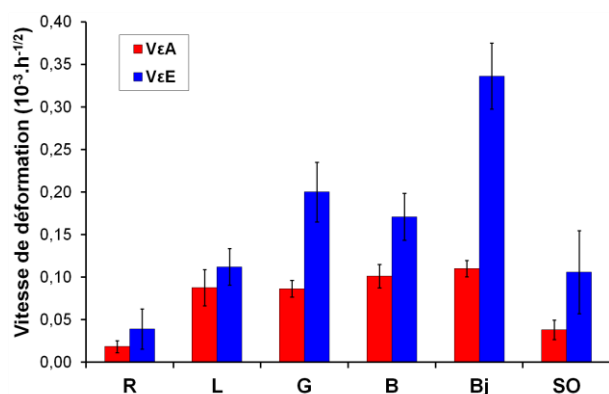


Figure III-15 : Cinétiques de déformation des faciès gréseux soumis à imbibition puis à un séchage (dim : 80 x 40 mm).  $V_{\epsilon_A}$  : vitesse d'expansion ;  $V_{\epsilon_E}$  : vitesse de contraction.

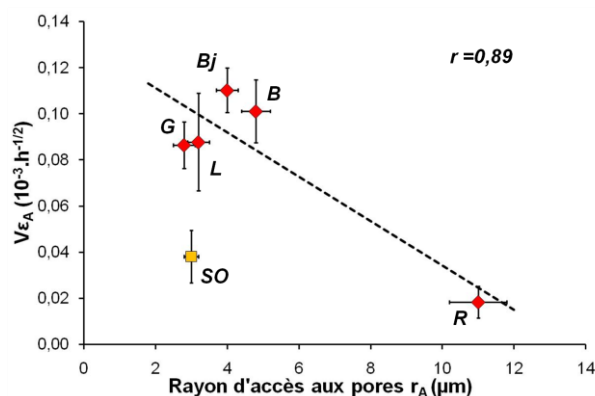


Figure III-16 : Anti-corrélation entre la vitesse d'expansion hydrique et le rayon d'accès aux pores déterminé par porosimétrie au mercure. SO est exclu de la corrélation.

Les cinétiques d'expansion hydrique reflètent ainsi les caractères microstructuraux et géométriques des réseaux de pores, sur une plage de tailles de pores qui dépasse celle des seuls minéraux argileux.



#### 4.4.2. Vitesse de contraction dilatométrique lors de l'évaporation

Lorsque les grès ont atteint leur dilatation maximale, les volumes d'eau mis en jeu sont stabilisés et la porosité accessible par succion capillaire est remplie d'eau. L'humidité relative dans l'enceinte est alors proche de la saturation. Avec la baisse de l'humidité, les grès se désaturent librement par toutes leurs faces. La contraction qui accompagne l'évaporation progressive de l'eau ne correspond donc pas au phénomène opposé à celui de l'expansion, les surfaces soumises à imbibition puis au séchage n'étant pas les mêmes, contrairement aux tests de dilatation hygrique. Cette différence justifie que des vitesses de contraction  $V_{\varepsilon E}$  soient systématiquement supérieures aux vitesses d'expansion  $V_{\varepsilon A}$  (figure III-15).

Les vitesses de contraction des grès ne suivent pas le classement établi pour les cinétiques d'expansion. Les faciès s'individualisent en trois groupes (tableau III-5 et figure III-15) :

- à faible vitesse de dilatation capillaire,  $V_{\varepsilon E} < 0,05 \cdot 10^{-3} \cdot h^{-1/2}$  (faciès R) ;
- à vitesse de dilatation modérée,  $0,1 < V_{\varepsilon E} < 0,2 \cdot 10^{-3} \cdot h^{-1/2}$  (faciès L, B, G et SO) ;
- à vitesse de dilatation élevée,  $V_{\varepsilon E} > 0,25 \cdot 10^{-3} \cdot h^{-1/2}$  (faciès Bj).

Ce comportement en contraction se corrèle assez bien avec le pourcentage d'argiles représentatif de chaque faciès (figure III-17). Tout se passe comme si les minéraux argileux, sensibles à l'eau, tendaient à rétablir rapidement l'équilibre hygrométrique avec le milieu environnant en voie d'assèchement. Cette dynamique témoigne de la forte incidence de la désaturation des couches d'eau faiblement liées aux surfaces des minéraux argileux sur les vitesses de contraction.

Comme pour les vitesses d'expansion, les vitesses de contraction montrent une bonne corrélation avec les coefficients de diffusion apparent  $D^*$  ( $r = 0,87$ ) (figure III-18). Si l'on considère que le faciès durable SO présente un comportement particulier lié à l'évolution de ses propriétés dans le temps, cette corrélation est améliorée ( $r = 0,96$ ).

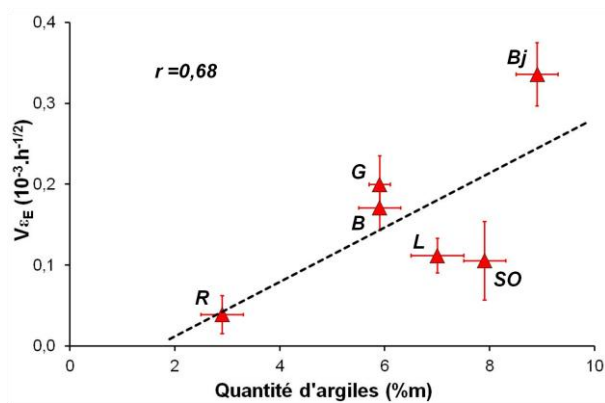


Figure III-17 : Corrélation entre la cinétique de contraction  $V_{\varepsilon E}$  lors de l'évaporation et la quantité de minéraux argileux ( $f < 2 \mu m$ ).

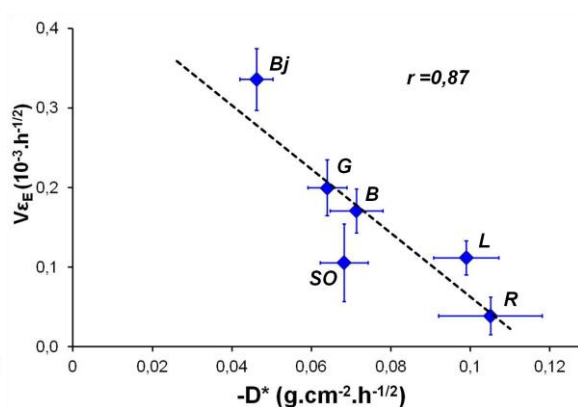


Figure III-18 : Anti-corrélation entre la cinétique de contraction  $V_{\varepsilon E}$  lors de l'évaporation et le coefficient de diffusion apparent  $D^*$ .

Le rapport des vitesses  $V_{\varepsilon_E}/V_{\varepsilon_A}$  (tableau III-5) n'a pas de signification en terme de bilan hydrique mais permet une comparaison des faciès entre eux. C'est un paramètre représentatif d'une "vitesse de retour à l'équilibre", lente pour le grès L et rapide pour les faciès SA et Bj.

#### 4.4.3. Phase de stabilité dilatométrique après saturation à l'eau

Dans la phase transitoire à la fin de l'imbibition et dès le début du séchage (figure III-14), il existe une phase où la dilatation maximale atteinte est maintenue malgré la diminution de l'humidité dans l'enceinte contrôlée par le silicagel. La durée de cette phase  $\phi$  à contraction nulle est reproductible sur les deux cycles. Elle est très discriminante d'un faciès à l'autre mais montre également des différences sensibles au sein d'un même faciès, en particulier pour les grès R et SO (figure III-13). Bien qu'elle dépende de l'état de stabilité hydrique atteint à la fin de l'expansion, cette phase est minimale pour le grès Vosgien R et maximale pour le faciès L. Elle traduit la résistance du grès à se contracter malgré la baisse de l'humidité relative ambiante : elle est interprétée comme une durée au cours de laquelle la continuité hydraulique au sein du réseau poreux est préservée. Les propriétés de transfert de fluide contrôlent ainsi les vitesses de dilatation des grès, particulièrement au cours du séchage.

L'interprétation morphologique des phases de dilatation hydrique a mis en évidence deux points singuliers :

- une différence dans la vitesse de dilatation à l'expansion et à la contraction ;
- un délai plus ou moins marqué, noté  $\phi$ , lors de la désaturation en eau avant que n'intervienne la contraction.

## 5. Signification de l'amplitude des dilatations hygrique et hydrique

Les phénomènes de dilatation hygrique ne sont pas régis par les mêmes processus que la dilatation hydrique. Ils correspondent respectivement à une fixation par adsorption de molécules d'eau, et à un transfert d'eau liquide par succion unidirectionnelle.

Les caractéristiques du coating argileux à l'échelle du matériau massif sont évaluées par la mesure de la surface spécifique ( $BM_R$ ). Ces valeurs de  $BM_R$  montrent de bonnes corrélations avec les coefficients de dilatation hydrique et surtout hygrique (figure III-19). Ainsi, la nature et les propriétés des minéraux argileux conditionnent les mécanismes d'expansion, mettant en évidence l'influence déterminante des gonflements, osmotique et intracristallin.

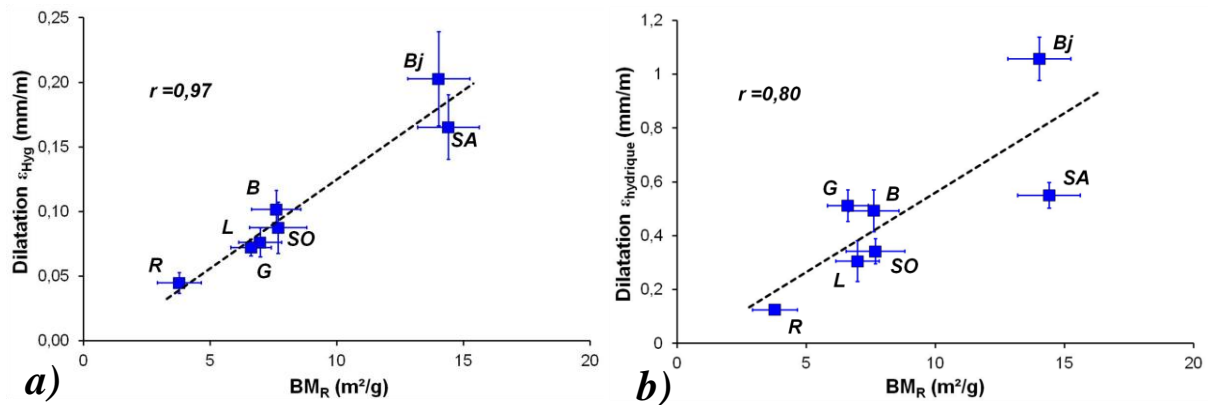


Figure III-19 : Relation entre les surfaces spécifiques des roches ( $BM_R$ ) les déformations hygrique  $\epsilon_{Hyg}$  (a) et hydrique  $\epsilon_{Hydrique}$  (b).

Pour tous les faciès gréseux étudiés, les dilatations hydriques sont toujours supérieures aux dilatations hygriques. La plus faible corrélation entre les dilatations hydriques et les propriétés des cortèges argileux permet d'envisager l'intervention d'un autre mécanisme que les seuls gonflements osmotique et intracristallin.

Ce mécanisme correspond à la pression de disjonction (Weimann, 2001 ; Ruedrich et al., 2011a), c'est-à-dire à l'application différente de la pression capillaire en fonction des dimensions de pores et de leurs accès. Théoriquement, plus les accès aux pores sont petits ( $<0,1 \mu m$ ), plus la pression capillaire qui s'exerce aux joints de grains est forte et est susceptible de favoriser la distension des grains entre eux. L'émergence d'une pression de disjonction à l'approche des agrégats argileux microporeux mais aussi au niveau des angles dièdres aux joints de grains, renforce les phénomènes d'expansion hydrique et conduit à une plus forte dilatation du matériau.

Si l'on considère que les déformations hygriques sont régies quasi-exclusivement par les minéraux argileux, il est possible d'évaluer les effets d'adsorption et de condensation par rapport à ceux liés au transfert d'eau liquide (figure III-20). L'importance de l'adsorption par rapport aux processus d'invasion par l'eau est à relier à la différence de degré de saturation de la porosité, les masses d'eau adsorbées étant infiniment plus faibles que les masses d'eau absorbées. Le rapport entre les masses d'eau adsorbée et d'eau capillaire montre une bonne corrélation ( $r=0,90$ ) avec le rapport des dilatations hygrique et hydrique (figure III-21). Ce rapport dilatométrique s'accroît avec la présence de minéraux gonflants, comme le montrent les faciès R et SA dont les valeurs sont respectivement de 36% et de 30%, tandis que l'importance de la dilatation totale dépend moins de la nature que de la quantité des phases argileuses (faciès Bj).

Il existe dans l'importance des déformations des grès soumis à des variations de teneur en eau, un effet combiné de la quantité d'argiles, de leur répartition et de leur nature, de la microporosité et des rayons d'accès aux pores, qui doit être nuancé en fonction des caractéristiques mécaniques (Felix, 1983 ; Jimenez-Gonzalez et al., 2008).

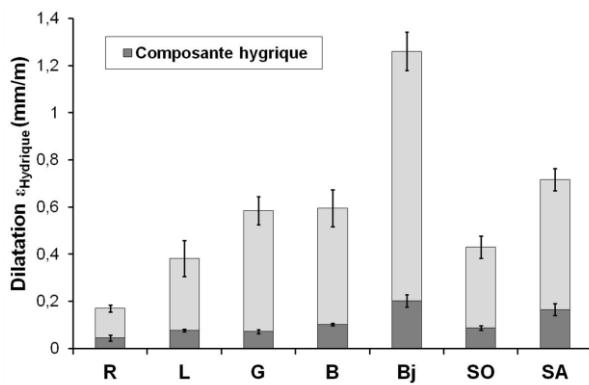


Figure III-20 : Importance de la composante hygrique et de la composante hydrique dans les phénomènes de dilatation des grès.

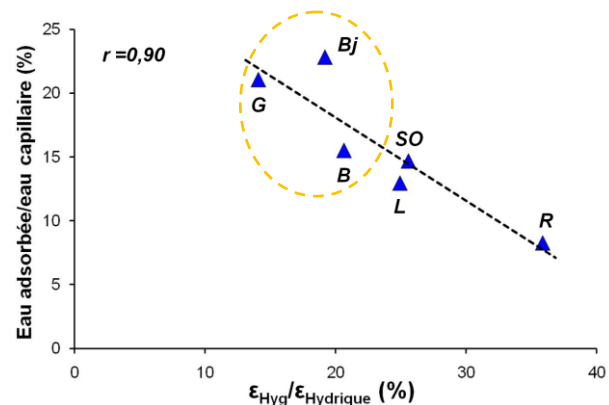


Figure III-21 : Anti-corrélation entre le rapport des dilatations et les degrés de saturation intervenant dans les interactions hygriques et hydriques des grès.

Les dilatations des faciès étudiés sont relativement faibles au regard de celles rapportées par certains auteurs sur d'autres types de grès, qui peuvent atteindre jusqu'à 5 mm/m (Felix, 1995 ; Sneath et Wendler, 1996 ; Benavente et al., 2008 ; Wangler et al., 2011 ; Ruedrich et al., 2011a). L'incidence des données dilatométriques sur la tenue des grès dans leur contexte de mise en œuvre est éminemment complexe. L'interprétation de ces données suggère qu'une petite quantité d'eau correspondant à celle régulièrement adsorbée puis désorbée au gré des fluctuations quotidiennes d'humidité de l'air, a un impact déterminant sur la fatigue du matériau. C'est le cas du grès Vosgien R et dans une moindre mesure du faciès exposé SO pour lequel le rapport  $\epsilon_{Hyg}/\epsilon_{Hydrrique}$  est le plus élevé (figures III-20 et 21).

En contrepartie, chaque apport d'eau liquide assimilable à un évènement pluvieux, constitue une perturbation majeure d'une autre intensité. Son caractère ponctuel et plus exceptionnel peut être compris comme un facteur déclenchant d'une fragilité locale pouvant générer des microfissures. Dans ce contexte, les faciès allemands (B, Bj et G) par référence au grès altéré SA, présentent les plus fortes dilatations hydriques et apparaissent comme des matériaux potentiellement plus sensibles à une imbibition d'eau liquide.

## II. COMPORTEMENT HYDROMECHANIQUE

Les faciès gréseux se dilatent librement dans des proportions comprises entre 0,1 et 1,0 mm/m lorsqu'ils sont soumis à une humidité croissante. A l'échelle macroscopique, ces déformations élastiques sont à l'origine du développement d'une contrainte qui répond à la théorie du comportement mécanique des roches (loi de Hooke), telle que :

$$\sigma = E\epsilon \quad ( III-2 )$$

avec :  $\sigma$  la contrainte (unité de pression),  $\varepsilon$  la déformation ou allongement relatif (%) et  $E$  le module d'élasticité ou module de Young (unité de pression).

Il résulte de ces déformations une pression de gonflement qui, si elle excède la résistance en traction du matériau, peut mener à l'altération du matériau.

Dans les grès, les minéraux argileux contraints sont susceptibles de développer des propriétés plastiques qui confèrent aux roches des propriétés viscoélastiques (Delgado-Rodriguez, 2001 ; Jimenez-Gonzalez et Scherer, 2004). La déformation inélastique de relaxation est généralement attribuée aux glissements des joints de grains. Afin d'évaluer l'ordre de grandeur des contraintes développées lors des phénomènes de dilatation, un test de faisabilité a été mis au point et a servi de guide pour évaluer les comportements mécaniques globaux des grès.

### 1. Estimation de la contrainte d'expansion hydrique

La machine d'essai mécanique utilisée est une presse Instron équipée d'un capteur de force étalonné mais limité (5200 N), piloté de manière informatisée par le logiciel Merlin 5500. Dans les conditions standards d'utilisation et pour une contrainte bloquée, la stabilité du capteur de déplacement incrémental n'est pas garantie et peut être à l'origine d'une dérive temporelle de la contrainte appliquée (figure III-22). Cette dérive, de l'ordre de 0,03-0,06 MPa fournit une estimation de la fiabilité des mesures interprétables.

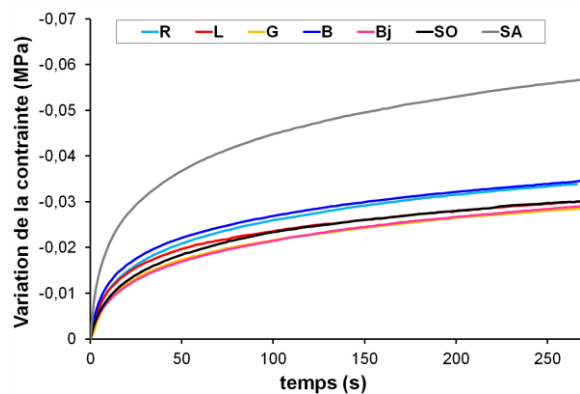


Figure III-22 : Dérive temporelle de la contrainte en fonction du temps après application d'une contrainte bloquée pour tous les faciès (moyenne sur 4 essais).

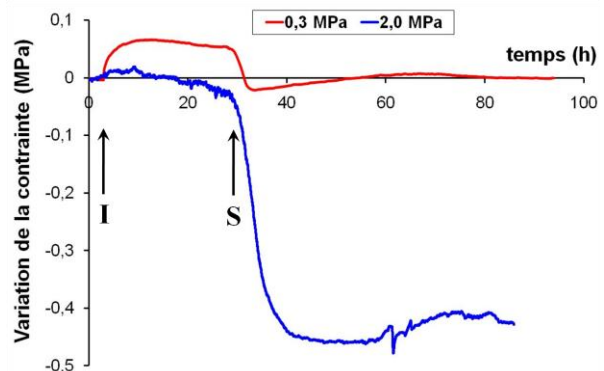


Figure III-23 : Estimation de la contrainte d'expansion hydrique pour deux valeurs de précontrainte bloquée (0,3 et 2,0 MPa). Faciès L (60 x 20 mm). I : imbibition ; S : séchage.

Un test de convenance a concerné le faciès de grès à Meules L contenant 7% d'argile et la plus faible quantité d'interstratifiés gonflants I/S (15%). Il a été sélectionné pour ses propriétés d'imbibition capillaire les plus fortes ( $A = 42.10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$ ) parmi les faciès étudiés. L'expérience s'est déroulée en deux phases successives :

- mise sous contrainte de l'éprouvette sèche pour deux valeurs de précontrainte en compression (2,0 et 0,3 MPa) ;
- suivi de l'évolution de la contrainte d'expansion générée par dilatation lors d'une imbibition capillaire continue d'eau distillée par sa base puis un séchage libre dans les conditions non-contrôlées du laboratoire.

Le test préalable, réalisé pour une contrainte bloquée de 2,0 MPa, met en évidence une contraction du grès. Après stabilisation, l'introduction de l'eau (figure III-23) provoque une expansion hydrique très limitée qui ne contrebalance que partiellement la précharge de 2,0 MPa. Au fur et à mesure de la saturation en eau, la résistance du grès s'amenuise : son module d'élasticité décroît et ne compense plus la charge. Après 24 heures d'imbibition, l'eau est éliminée et s'accompagne d'une chute drastique de la contrainte, d'environ 20 à 25% de la contrainte imposée. Cette évolution reflète la compétitivité entre les contraintes liées à l'expansion et celles, prédominantes, liées au relâchement de la structure due à une précharge excessive.

Un second essai avec une précharge minimale de 10 N (0,3 MPa) pour maintenir un contact continu du plateau d'appui avec le sommet de l'éprouvette a été mené dans des conditions identiques. A sa valeur de dilatation maximale, le faciès L développe une contrainte d'expansion de 0,06 MPa, soit une valeur du même ordre de grandeur que la dérive. La faible fiabilité des résultats obtenus n'a donc pas permis de poursuivre dans cette voie.

## 2. Effet de l'humidité sur le module d'élasticité

Idéalement, le module d'Young ( $E$ ) devrait être déterminé par des mesures en traction directe, ce qui permettrait de se rapprocher des contraintes internes subies par les matériaux dans les contextes d'altération sur les édifices. Cependant, ces mesures en traction, non normalisées pour les pierres, sont très dépendantes de la qualité du montage expérimental. Afin de ne pas faire intervenir de composante en cisaillement, l'essai en compression a donc été préféré malgré les limites de la capacité de la machine d'essai utilisée (5200 N), qui ne permettent pas d'atteindre la rupture compte tenu des dimensions des éprouvettes.

Les modules d'élasticité ont été déterminés sur des lots de cinq éprouvettes de chaque faciès (60 x 20 mm) sèches et saturées selon la procédure de saturation de la porosité libre  $N_{48}$  (figure III-24).

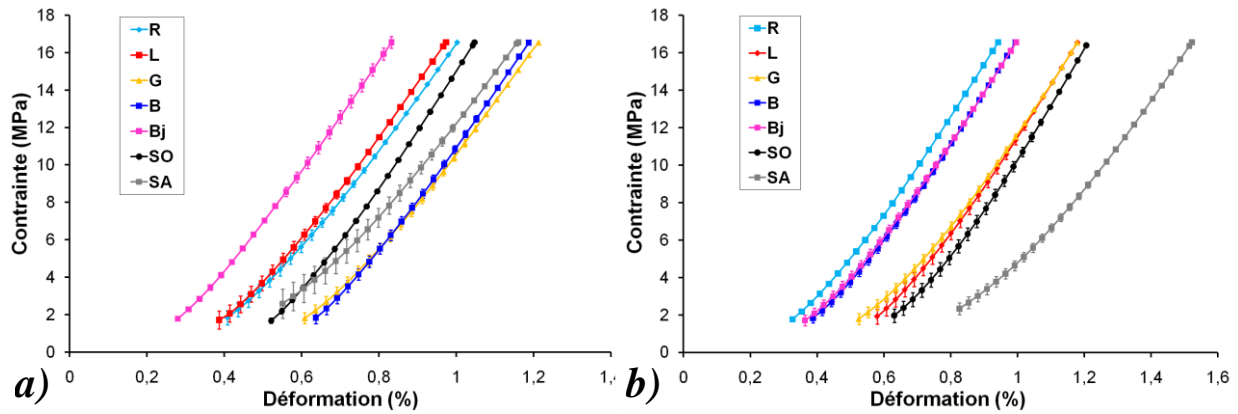


Figure III-24 : Courbes contrainte-déformation en compression uniaxiale des différents faciès. a) Etat sec ; b) Etat saturé à 48 heures. Conditions expérimentales :  $T \approx 20^\circ\text{C}$ ,  $HR \approx 50\%$ , mise en charge à vitesse constante de 1 mm/min.

Les modules d'élasticité statique obtenus à l'état sec sont proches les uns des autres, et sont compris entre 2,49 et 3,02 GPa (tableau III-6 et figure III-24a). Ces valeurs sont vraisemblablement sous-estimées du fait de l'utilisation du déplacement mesuré par la seule traverse. Il existe un facteur 3 à 5 entre ces valeurs et celles mesurées avec un capteur de déplacement sur l'éprouvette (Scherer, *com. pers.*), qui est à l'origine de valeurs propres de 12 à 16 MPa telles que l'on mesurée d'autres auteurs (Guéguen et Bouteca, 2004). Toutefois, les valeurs de module d'élasticité mesurées sont comparables entre-elles.

Pour les faciès de carrière, trois groupes se détachent par ordre croissant de leur module d'Young :

- faciès R et G ;
- faciès L ;
- faciès B et Bj.

Avec la saturation, les modules d'élasticité diminuent de 3 à 10%. Quel que soit l'état sec ou saturé, le faciès G correspond au grès le moins rigide (tableau III-6).

Les faciès exposés, à l'état sec et saturé, montrent les valeurs extrêmes de module d'élasticité. Le faciès altéré (SA) présente la valeur la plus faible tandis que le faciès résistant à l'altération (SO) possède le module d'Young le plus élevé. Ces propriétés particulières des faciès exposés sont significatives car elles résultent conjointement de l'évolution des grès dans le temps tout en prenant en compte leurs propriétés initiales. "L'encadrement" des modules d'élasticité des grès de carrière par ceux des grès exposés confirme l'état de conservation observé *in situ* et valide le choix de ces matériaux comme références absolues.

Module d'élasticité	R	L	G	B	Bj	SO	SA
$E_{SEC} (GPa)$	$2,67 \pm 0,02$	$2,76 \pm 0,03$	$2,65 \pm 0,03$	$2,83 \pm 0,03$	$2,84 \pm 0,03$	$3,02 \pm 0,01$	$2,49 \pm 0,05$
$E_{SAT} (GPa)$	$2,60 \pm 0,01$	$2,64 \pm 0,03$	$2,51 \pm 0,02$	$2,64 \pm 0,02$	$2,56 \pm 0,02$	$2,75 \pm 0,03$	$2,25 \pm 0,02$
$E_{SAT}/E_{SEC} (\%)$	97,3	95,7	94,6	93,2	90,4	91,0	90,4

Tableau III-6 : Modules d'élasticité des grès sec ( $E_{SEC}$ ) et saturés en eau ( $E_{SAT}$ ) et rapport des modules d'Young  $E_{SAT}/E_{SEC}$ .  $n=5$ .

Le rapport de résistance à la compression entre l'état saturé et sec,  $R_{C(SAT)}/R_{C(SEC)}$ , est défini comme le coefficient de ramollissement CR (Winkler, 1985 ; Felix, 1995). De manière analogue, le rapport des modules d'élasticité du matériau entre ces deux états a été calculé.

On constate que plus ce rapport des modules d'élasticité est faible plus la proportion de minéraux argileux est élevée. C'est le cas pour le grès Vosgien R peu argileux qui possède le rapport de modules le plus grand (97%) tandis que les faciès Bj, SO et SA, les plus argileux, présentent les rapports les plus faibles ( $\approx 90\%$ ). En revanche, cette corrélation est imparfaite pour les faciès B, G et L qui montrent des rapports de modules d'élasticité intermédiaires. Si la proportion d'argiles est un facteur essentiel du comportement des grès, d'autres propriétés influencent la qualité des corrélations.

L'analyse conjointe du rapport des modules d'élasticité et des coefficients de dilatation hydrique (figure III-25) montre une bonne anti-corrélation ( $r = -0,70$ ). Si l'on exclut les faciès exposés qui gardent en mémoire les multiples modifications subies depuis leur mise en œuvre, la relation devient très bonne ( $r = -0,97$ ). Le positionnement singulier des faciès SO et SA par rapport aux grès de carrière soulève le problème de la signification actuelle de leur rapport  $E_{SAT}/E_{SEC}$  et de la valeur de leur dilatation hydrique. Peu d'études ont concerné le comportement hydromécanique des roches gréseuses sur le long terme. Toutefois, Felix (1995) rapporte que l'expansion hydrique augmente avec le vieillissement et l'altération. Cet accroissement de la dilatation est évalué à 10 - 20% après 700 cycles d'imbibition-séchage (Jimenez-Gonzalez et Scherer, 2006). Plus récemment, Ruedrich et al. (2011b) ont montré qu'une sollicitation par des cycles de gel-dégel s'accompagne d'une diminution du module, confirmant les observations antérieures de Thomas (1938).

L'écart à la droite de corrélation des deux faciès exposés suggère que la faible valeur du rapport de leurs modules résulte de la fatigue du matériau avec leur exposition dans le temps (figure III-25). Ce décalage est interprété comme la signature de leur vieillissement.

Bien qu'il demeure délicat de statuer sur l'évolution de ces paramètres, à rapport des modules élastiques équivalent, le grès sera d'autant plus résistant à l'altération que son module à l'état sec sera élevé (tableau III-6). En ce sens, les faciès R et G, à  $E_{SEC}$  faible, pourraient constituer des matériaux potentiellement plus sensibles à l'altération météorique que le faciès L, B et Bj.

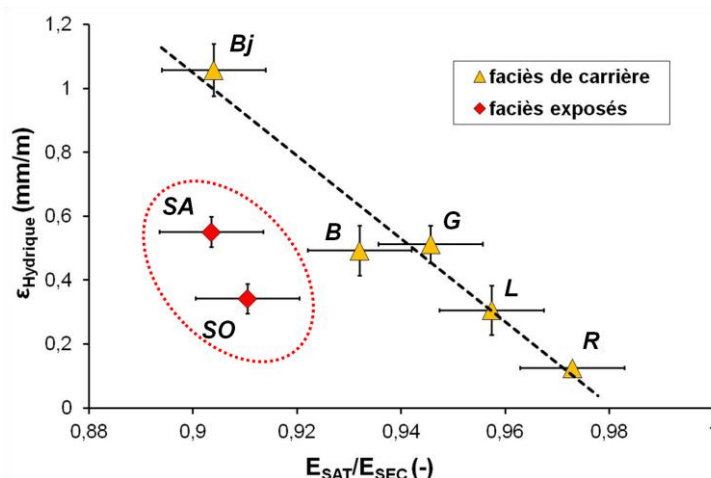


Figure III-25 : Relation entre les coefficients hydriques des différents faciès en fonction du rapport des modules élastiques  $E_{SAT}/E_{SEC}$ . La droite de régression ne considère que les faciès de carrières ( $r = -0,97$ ).



### 3. Résistance mécanique à la traction

#### 3.1. Spécificité de l'essai brésilien

La mesure de la résistance en traction par l'essai brésilien permet de s'affranchir des incertitudes assez importantes des essais directs en traction pour lesquels la contribution d'une contrainte en cisaillement perturbe la valeur obtenue. L'essai brésilien consiste à appliquer une contrainte en compression perpendiculaire au litage. La contrainte maximale à la rupture donne la résistance à la traction, qui est en général beaucoup plus faible que la valeur de la résistance à la compression. La contrainte est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{2F}{\pi dl} \quad (III-4)$$

avec :  $F$  la force (N),  $S$  la surface (m<sup>2</sup>),  $d$  le diamètre (m) et  $l$  la longueur (m) de l'éprouvette.

Les essais brésiliens sont réalisés sur la même presse que celle utilisée pour la détermination des modules d'Young. Ils ont été effectués sur 3 éprouvettes cylindriques d'élanement 1 ( $l \sim d \sim 2$  cm), en conditions sèches et après saturation d'eau à 48 heures. La vitesse d'application de la contrainte est de 2 mm/min ce qui correspond approximativement à un accroissement de charge de 200 N/s.

#### 3.2. Résultats expérimentaux

Sur les éprouvettes sèches, les valeurs de résistance à la traction  $\sigma_{T(SEC)}$  obtenues varient entre 2,9 MPa et 7,7 MPa. On peut classer les faciès en trois groupes (tableau III-7 et figure III-26) :

- faible résistance ( $\sigma_{T(SEC)} < 3,5$  MPa) : R ;
- résistance moyenne ( $3,5 \leq \sigma_{T(SEC)} \leq 7,0$  MPa) : L, G, Bj et l'échantillon altéré SA ;
- forte résistance ( $\sigma_{T(SEC)} > 7,0$  MPa) : SO.

Contrainte maximale à la rupture	R	L	G	B	Bj	SO	SA
$\sigma_{T(SEC)}$ (MPa)	2,9 ± 0,5	5,2 ± 0,5	5,6 ± 1,1	3,9 ± 1,0	6,5 ± 0,6	7,7 ± 0,5	6,1 ± 0,9
$\sigma_{T(SAT)}$ (MPa)	2,0 ± 0,8	3,6 ± 0,7	4,3 ± 0,1	3,2 ± 0,3	3,8 ± 0,4	4,2 ± 0,9	3,3 ± 0,6
$CR^* = \sigma_{T(SAT)} / \sigma_{T(SEC)}$ (%)	69	69	77	82	58	55	55

Tableau III-7 : Résultats des mesures de résistance à la traction par la méthode de l'essai brésilien, à l'état sec,  $\sigma_{T(SEC)}$  et saturé,  $\sigma_{T(SAT)}$ , et coefficient de ramollissement  $CR^* = \sigma_{T(SAT)} / \sigma_{T(SEC)}$ .  $n=3$ .

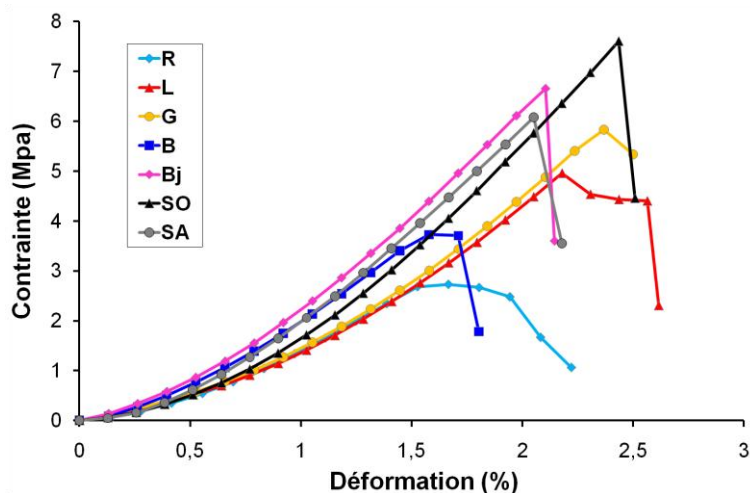


Figure III-26 : Courbes contrainte-déformation représentatives des faciès à l'état sec, lors de la mesure des résistances à la traction par un essai brésilien.

Ces valeurs sont concordantes avec celles rapportées par Thomachot (2002) qui sont respectivement égales à 3,0 MPa pour le grès Vosgien et 3,7 MPa pour le grès à Meules.

Les valeurs de résistance à la traction sont également en accord avec les observations pétrographiques, en particulier avec la nature des sutures et des contacts aux joints de grains. Ceux-ci sont majoritairement ponctuels pour B et surtout pour R, concavo-convexes pour les faciès L et G et concavo-convexes à plats pour les faciès SA, Bj et SO. Ces derniers faciès montrent des soudures grain-grain encore accentuées par des nourrissages siliceux plus abondants qui favorisent la cohésion du squelette granulaire (*cf* tableau II-5). La qualité des sutures entre les grains constitue un facteur prépondérant sur la résistance mécanique.

Une baisse de la résistance à la traction est systématiquement observée, avec la saturation des éprouvettes. Dans les grandes lignes, la "déformabilité" des grès à l'humidité estimée par le rapport  $E_{SAT}/E_{SEC}$  (tableau III-6) se retrouve dans les rapports  $\sigma_{T(SAT)}/\sigma_{T(SEC)}$ .

La signification physique du rapport de ces valeurs de résistance à la traction est approchée par le coefficient de ramollissement adapté  $CR^*$  (tableau III-7 et figure III-27) :

$$CR^* = \sigma_{T(SAT)} / \sigma_{T(SEC)} \quad ( III-4 )$$

Plus ce rapport est faible, plus le matériau présente une perte de ses caractéristiques mécaniques avec l'augmentation de la saturation.

Le coefficient de ramollissement  $CR^*$  présente une anti-corrélation médiocre avec la quantité de minéraux argileux ( $r = 0,66$ ) bien que les faciès les plus argileux possèdent les  $CR^*$  les plus faibles. En ne considérant que les grès à Meules, cette relation entre les  $CR^*$  et la quantité d'argile s'améliore nettement ( $r = 0,94$ ) (figure III-28). Le coefficient de

ramollissement  $CR^*$  semble être un paramètre valable que pour des compositions pétrographiques similaires.

Malgré une proportion moindre de minéraux argileux, le grès Vosgien R présente pourtant un  $CR^*$  équivalent à celui des grès à Meules beaucoup plus argileux. La différence de structure pétrographique et en particulier la qualité des joints de grains, est déterminante.

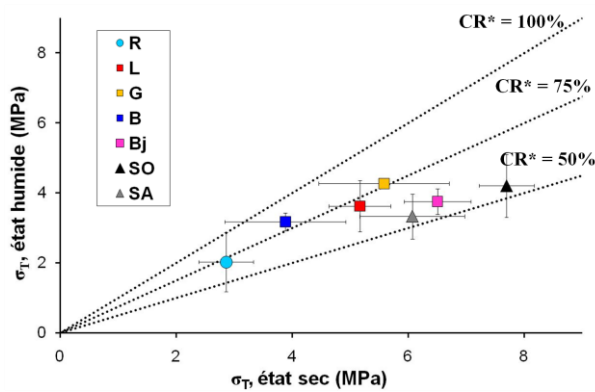


Figure III-27 : Résistance à la traction des grès à l'état de saturation en eau en fonction de sa valeur à l'état sec.  $CR^*$  : coefficient de ramollissement.

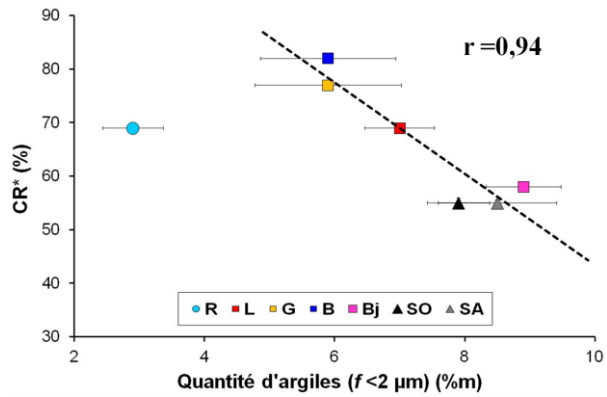


Figure III-28 : Anti-corrélation entre le coefficient de ramollissement  $CR^*$  et la quantité des minéraux argileux ( $f < 2 \mu m$ ).

Le coefficient de ramollissement dépend conjointement de la quantité de minéraux argileux mais également sensible aux effets de structure et d'empilement.

### III. CONCLUSION

Le comportement dilatométrique et mécanique des faciès étudiés souligne le rôle essentiel joué par les minéraux argileux. Les propriétés de gonflement de ces minéraux, osmotique et intracristallin, conditionnent de manière exclusive les dilatations hygriques des grès. En présence d'eau liquide, c'est la pression de disjonction qui justifie la différence des déformations dans lesquelles les agrégats microporeux sont impliqués. Les déformations hydriques sont liées à la modification des propriétés élastiques des grès avec la saturation en eau et conduit à une diminution des propriétés mécaniques. A ce stade, les comportements hydromécaniques dépendent de :

- l'état de plasticité atteint par les argiles ;
- la qualité des sutures et des joints de grains.

La différence marquée entre les sutures intenses des grains des grès à Meules et celles plus ponctuelles du grès Vosgien R justifie la moindre résistance mécanique du faciès R et sa propension à se réorganiser plus facilement.



**PARTIE IV :**

**ALTERATION PAR LES SELS**



Après avoir caractérisé l'effet de l'humidité sur les phases argileuses et ses conséquences sur le comportement mécanique global des grès, je me suis attachée dans cette partie à évaluer la réponse des grès à une contamination saline. L'altération par les sels est abordée à une échelle macroscopique puis microscopique à l'échelle du pore. Par la suite, la pertinence de l'analyse dilatométrique est évaluée afin d'accéder aux premiers stades d'altération par les sels. L'altération par les sels étant fonction de la quantité et de la répartition des sels, cette étude est ensuite complétée par une approche de l'incidence des conditions d'évaporation et de la nature des solutions sur la localisation des sels.

## I. EVALUATION DE LA DURABILITE

### 1. Test normalisé modifié de dégradation accéléré par les sels

#### 1.1. Conditions de test

L'essai suit la procédure normative EN 12370 d'évaluation de la résistance à la cristallisation des sels. Il consiste à appliquer au matériau des cycles successifs de cristallisation/dissolution d'une solution de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) concentrée à 14% massique.

Cette procédure drastique est à l'origine de dommages importants et rapides qui diffèrent des désordres observés dans les conditions naturelles. La sévérité du protocole a amené plusieurs auteurs (Angeli, 2007 ; Van, 2008) à modifier certains paramètres, dont les conditions d'imprégnation par les solutions salines.

Ainsi, plutôt qu'une immersion qui entraîne une contamination en sel concentrée en subsurface, une imbibition par succion capillaire a été préférée pour des raisons de conformité avec les phénomènes naturels.

Chaque cycle s'étale sur une période de 24 heures et se divise en trois étapes :

- 4 heures d'imbibition capillaire par la solution saline à 20°C ;
- 16 heures de séchage dans une étuve à 105°C ;
- 4 heures de refroidissement dans les conditions ambiantes ( $T \approx 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR} \approx 50\%$ ).

La phase cristalline stable du sulfate de sodium dans ces conditions expérimentales lors du séchage et du refroidissement est la thénardite (*cf* figure I-24).

Pour s'assurer de l'imprégnation totale des éprouvettes pendant les phases d'imbibition capillaire, les éprouvettes ont été taillées parallèlement au litage ce qui favorise la cinétique d'absorption. Leur hauteur a été choisie après un test préliminaire d'imprégnation par de l'eau. Après une durée de 4 heures, la hauteur minimale de la frange capillaire étant de 5 cm, un coefficient de sécurité de 2 a été choisi pour dimensionner les éprouvettes. Ainsi pour chaque faciès de carrière, 5 éprouvettes de 5x5x2,5 cm ( $L \cdot l \cdot h$ ) sont taillées parallèlement au litage stratigraphique et soumises aux cycles de cristallisation/dissolution.

Les cycles ont été arrêtés lorsque les pertes de masse par décohésion des grains excèdent 30% de la masse initiale des éprouvettes.

### 1.2. Evolution globale

L'évaluation de la sensibilité des faciès gréseux est appréhendée par un suivi massique en fonction du nombre de cycles appliqués (figure IV-1 et IV-2).

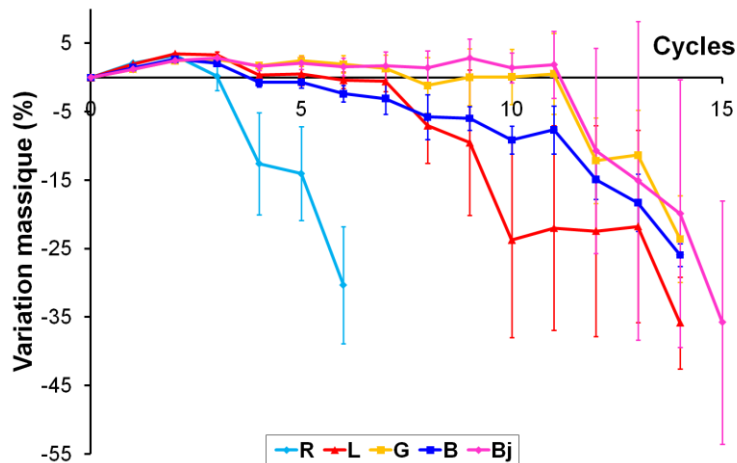


Figure IV-1 : Evolution de la masse des faciès de carrière en fonction du nombre de cycles de cristallisation. Nombre d'éprouvettes par faciès : 5.

Avec le nombre de cycles, l'évolution globale de la masse correspond à la compétition entre le gain en masse de sel et la perte de matière des grès. Au cours des trois premiers cycles, l'effet majoritaire est un gain de masse lié à l'accumulation du sel. Il est logiquement plus important pour les faciès L et R les plus poreux et plus capillaires (figure VI-3).

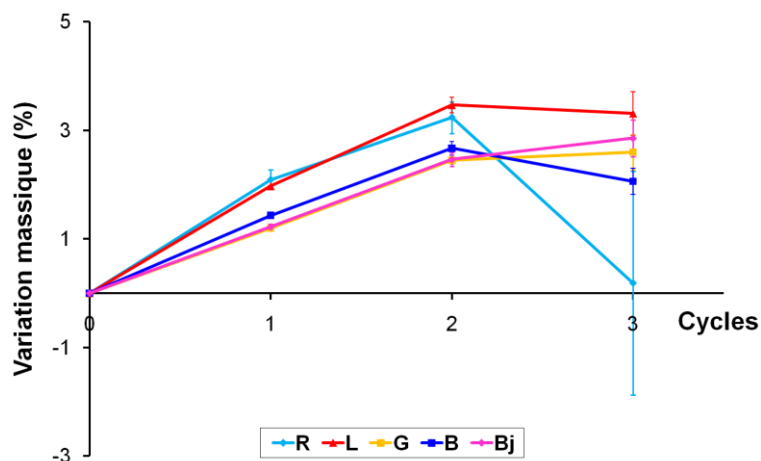


Figure IV-3 : Taux d'absorption massique en sel des faciès au cours des trois premiers cycles.





**R (6)**



**L (14)**



**G (14)**



**B (14)**



**Bj (15)**

Figure IV-2 : Etat final des éprouvettes de grès à la fin du test de cristallisation-dissolution des sels au sulfate de sodium. Le nombre entre parenthèses correspond au nombre de cycles réalisés.

A partir du troisième cycle, la perte de matière par décohésion granulaire devient plus importante que l'apport en sel pour les faciès L, B et surtout R. Cette différence s'accroît avec le nombre de cycles et permet de distinguer trois groupes selon leur résistance :

- le faciès R se désagrège rapidement. 6 cycles suffisent à entraîner une perte de masse supérieure à 30% ;
- les faciès L et B montrent une perte de grains à partir du 4<sup>e</sup> cycle et une cinétique de dégradation plus lente ;
- les faciès G et Bj présentent une période de pseudo-stabilité plus longue au cours de laquelle la perte de matière est compensée par le gain en masse de sel. Après le 11<sup>e</sup> cycle, cet équilibre se rompt et déclenche la rapide décohésion du matériau.

Pour les grès à Meules, la variabilité de comportement des blocs au sein d'un même faciès restreint leur discrimination fine dans les conditions très agressives de ce test. Néanmoins, la différence de résistance entre les grès à Meules et le grès Vosgien souligne l'effet néfaste d'une quantité de macropores plus élevée et d'une résistance à la traction plus faible.

### 1.3. Contrôle des premiers stades d'altération

#### 1.3.1. Protocole

L'impact des cycles successifs de cristallisation/dissolution des sels sur le réseau poreux est apprécié par un contrôle porosimétrique de la distribution des tailles de pores sur des éprouvettes de petit volume (hauteur 8 mm x diamètre 13,5 mm) soumises aux mêmes conditions de test. L'évolution des microstructures avec la sollicitation des sels est évaluée au cours des trois premiers cycles correspondant chacun à une contamination (S) et une décontamination (SD) (figure IV-4).

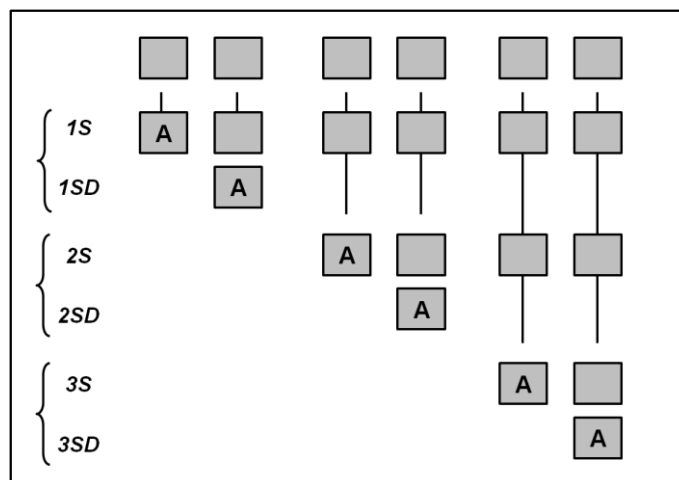


Figure IV-4 : Plan expérimental par porosimétrie. A : analyse après les 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles de résistance à l'altération par les sels. S : éprouvettes salées ; SD éprouvettes salées puis dessalées.

La procédure de dessalement (SD) s'effectue par dissolution des sels dans un grand volume d'eau (500 ml) afin de réduire le nombre de cycle de dessalement. Les éprouvettes, placées sur une grille et plongées dans de l'eau distillée, sont soumises à une agitation modérée qui permet de :

- ne pas limiter les échanges ioniques ;
- réduire la manipulation des éprouvettes ;
- homogénéiser les concentrations ioniques dans la solution.

La qualité du dessalement est confirmée par un suivi conductimétrique de la solution (conductimètre HI 8820 Hanna Instrument). Cette procédure a été répétée jusqu'à l'obtention d'une valeur de conductivité de la solution des bains proche de celle de l'eau distillée, soit de l'ordre de 10  $\mu\text{S/cm}$  (figure IV-5).

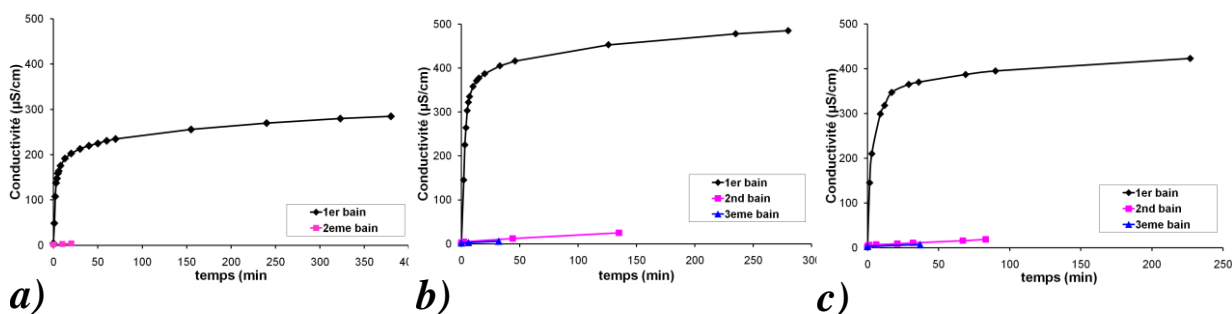


Figure IV-5 : Suivi conductimétrique des bains de dessalement. a) après le 1<sup>er</sup> cycle de cristallisation/dissolution ; b) après le 2<sup>ème</sup> cycle ; c) après le 3<sup>ème</sup> cycle.

Dès le deuxième cycle de dessalement, une faible valeur de conductivité est atteinte. Toutefois, pour les séries ayant subi plus de 2 cycles de cristallisation, un dernier renouvellement de l'eau du bain a été mis en œuvre afin de s'assurer de la totale élimination des sels (figure IV-5).

### 1.3.2. Evolution des paramètres de masse et de porosité

Après dessalement, les variations de masse liées uniquement à la perte de matière par décohésion du matériau (figure IV-7) mettent en évidence :

- peu de différence entre les grès lors du premier cycle de dissolution des sels. Cette stabilité apparente suggère d'une part, que la variation massique lors de la première contamination en sel est exclusivement due à la quantité de sel et d'autre part, que le premier dessalement n'engendre pas de désagrégation, pris ici dans le sens d'une perte de grain. L'altération est néanmoins possible, par exemple par création de microfissures ;
- une dégradation progressive avec le nombre de cycles ;
- une cinétique de perte de matière plus faible pour les grès à Meules que pour le grès Vosgien, mais qui tend à s'accroître avec l'application des phases de dessalement.

L'évolution massique des petites éprouvettes confirme les résultats obtenus sur les plus grands blocs malgré le changement d'échelle. Elle souligne clairement la différence entre les grès à Meules et le grès Vosgien, plus sensible, pour lequel la décohérence granulaire prédomine rapidement sur l'apport en sel même en absence de dessalement (figure IV-6).

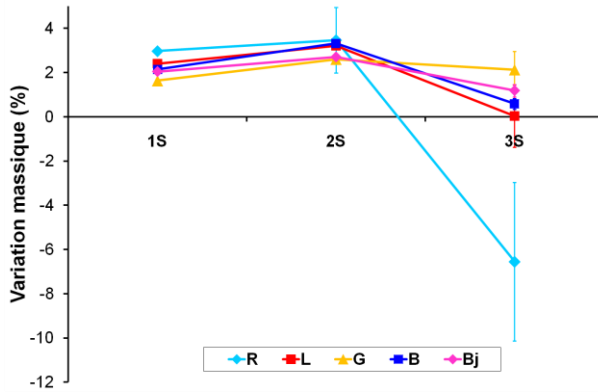


Figure IV-6 : Evolution de la masse des éprouvettes en fonction du nombre de cycles (moyenne sur les deux éprouvettes avant dessalement).

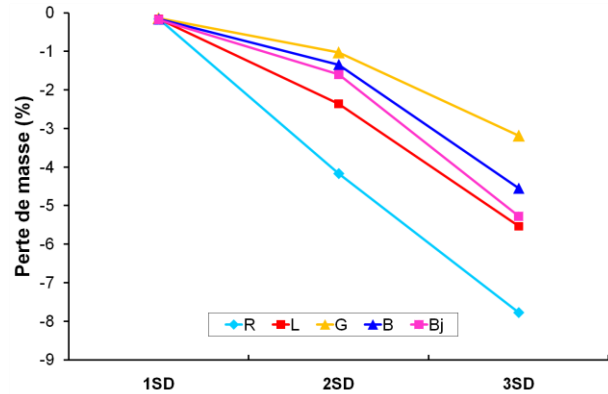


Figure IV-7 : Evolution des pertes de matière après dessalement en fonction du nombre de contamination.

La porosité au mercure  $N_{Hg}$  constitue le second paramètre pour appréhender l'évolution globale des grès. Quel que soit l'état salé ou dessalé des éprouvettes, on observe peu de modification sur la porosité compte tenu de l'incertitude de mesure (2%) liée à l'hétérogénéité des faciès (figure II-20).

Certains faits remarquables doivent cependant être soulignés :

- Sur les éprouvettes salées (figure IV-8a), dès le premier cycle de contamination, le grès Vosgien (R) montre une diminution radicale de sa porosité avant que celle-ci n'augmente lors des phases ultérieures d'imbibition et de concentration des sels. Cette réduction de la porosité initiale traduit un colmatage des pores par les sels. Au second et troisième cycle de contamination, l'augmentation de la porosité représente une porosité nouvelle, associée à une désagrégation granulaire comme l'atteste la perte de masse de 7% au cycle 3S (figure IV-6) ;
- Les différences de porosité à la fin des cycles 3S et 3SD sont ténues et s'expriment par une tendance à la stabilité, voire à l'accroissement de la porosité des faciès de grès à Meules après dessalement (figure IV-8a et b). *A contrario*, le grès Vosgien R évolue de manière inverse et montre une diminution franche de sa porosité avec le dessalement (figure II-8a et b). Cette évolution inhabituelle est interprétée comme le résultat d'un affaissement du squelette granulaire, consécutive à la décohérence et à la perte de matière.

Les modifications subtiles des porosités totales et des masses appellent à préciser le type de pore impliqué au cours des trois cycles appliqués.



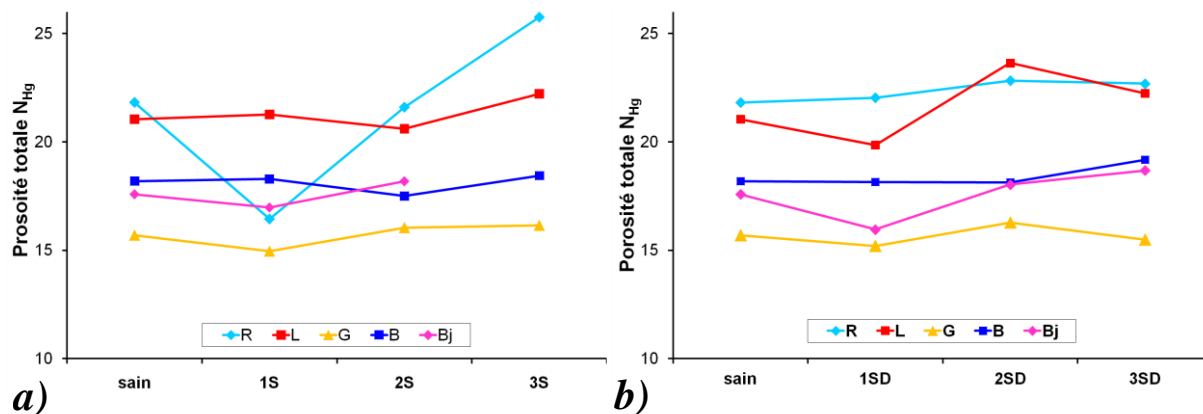


Figure IV-8 : Evolution de la porosité ouverte au mercure  $N_{Hg}$  après altération par les sels. a) Eprouvettes salées ; b) Eprouvettes salées puis dessalées.

### 1.3.3. Impact des cycles de cristallisation/dissolution sur les microstructures

L'étude morphologique des spectres de distribution des rayons d'accès aux pores ne révèle aucune évolution significative en dessous d'une valeur seuil de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  (figure IV-9). Les espaces poreux les plus fins ne semblent pas affectés par les sollicitations imposées lors des cycles quel que soit l'état salé ou dessalé des grès. *A contrario*, des distinctions significatives apparaissent dans la gamme des pores d'une taille supérieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Pendant les phases d'imprégnation par la solution saline (figure IV-9a), les profils microstructuraux évoluent avec le nombre de cycles. Après la première contamination (1S), le pic principal, centré sur le rayon moyen, présente à sa base un resserrement systématique. Il traduit le colmatage par les sels de tous les macropores supérieurs à 20  $\mu\text{m}$  pour le grès Vosgien et 10  $\mu\text{m}$  pour les grès à Meules. Ce pic principal tend également à se décaler vers les pores les plus petits, ce qui pourrait indiquer la création de microfissures. Avec les contaminations ultérieures (2S et 3S), l'effet du colmatage s'amenuise au profit du développement d'une porosité secondaire dans la gamme des pores d'ouverture 20-100  $\mu\text{m}$ . La contamination croissante en sel impliquant des cristallisations de plus en plus importantes, est donc responsable d'une nouvelle famille de pores. Elle résulte de l'élargissement des macropores primaires, d'une distension du squelette granulaire et s'accompagne de pertes de grains sous l'effet des contraintes de cristallisation. Le ratio volumique entre les espaces macroporeux nouvellement créés et le volume poreux initial constitue un indicateur de l'altération.

La phase de dissolution des sels intervient après des contaminations successives et croissantes. Au cours du dessalement, l'extraction des sels a un impact différent sur les structures poreuses selon l'état de la contamination initiale (figure IV-9b). Tous les faciès de grès à Meules présentent des évolutions similaires et se caractérisent par deux aspects essentiels :

- le pic principal, centré sur le rayon moyen des accès aux pores, subit un léger décalage vers les pores de plus petites dimensions. Ce décalage est souvent associé à une diminution de l'aire du pic. Il est bien visible par rapport au spectre du matériau sain et d'autant plus prononcé que les contaminations ont été nombreuses. Cette évolution est particulièrement nette pour le faciès Bj, peu poreux et peu capillaire (figure VI-9b). Le décalage du rayon moyen d'accès vers les pores les plus fins, perceptible jusqu'à des valeurs de pores de 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$ , confirme l'existence d'une mésoporosité pouvant correspondre à une décohésion au niveau des joints de grains ;
- l'élargissement de la base du pic principal vers les grands pores, apparaît conjointement avec l'apparition d'une porosité secondaire au voisinage de 100  $\mu\text{m}$  (figure IV-9b). Cette porosité nouvellement créée témoigne d'espaces libérés par les sels lors de leur dissolution. Elle est d'autant plus importante que la contamination a été forte et s'accompagne d'un détachement des grains sans augmentation significative de la porosité totale des grès (figure IV-7 et IV-8b).

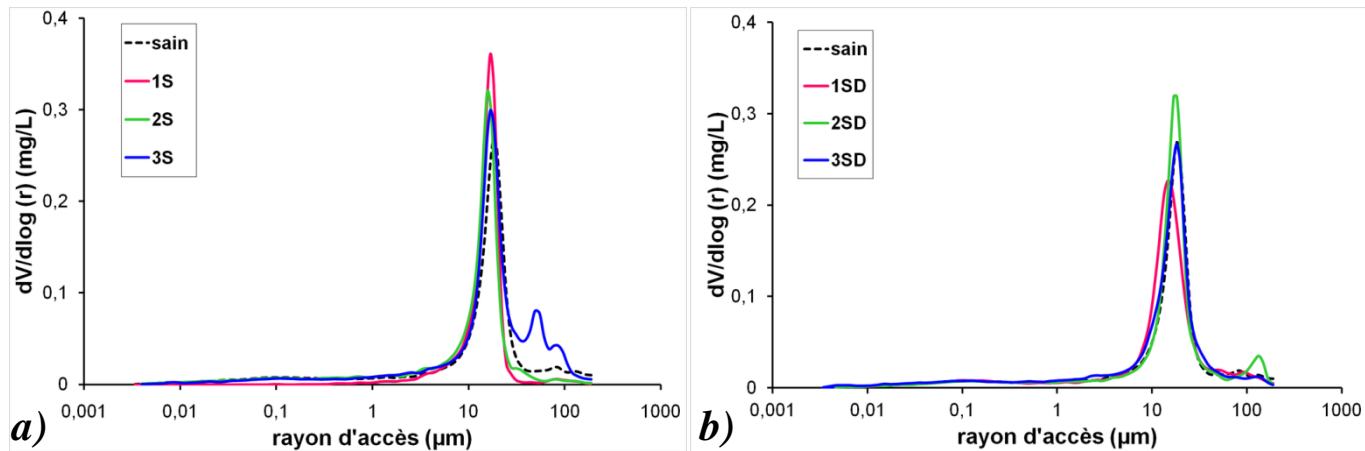
Le grès Vosgien (R) présente une évolution singulière au dessalement. Alors qu'une nouvelle classe de macropores est générée pendant les phases de contamination du sel, cette macroporosité induite s'atténue ou disparaît après dessalement. La dissolution des sels participe ainsi à la réorganisation profonde de la microstructure. Elle se traduit macroscopiquement par des pertes de matière substantielles, par un affaissement de la structure sans modification de sa porosité après les dessalements (figure IV-8a et b). Ce réassemblage granulaire est à rapprocher de l'effet de plasticité des minéraux argileux déjà évoqué pour ce faciès (*cf* Partie III-I.3.4).

## 2. Conclusion

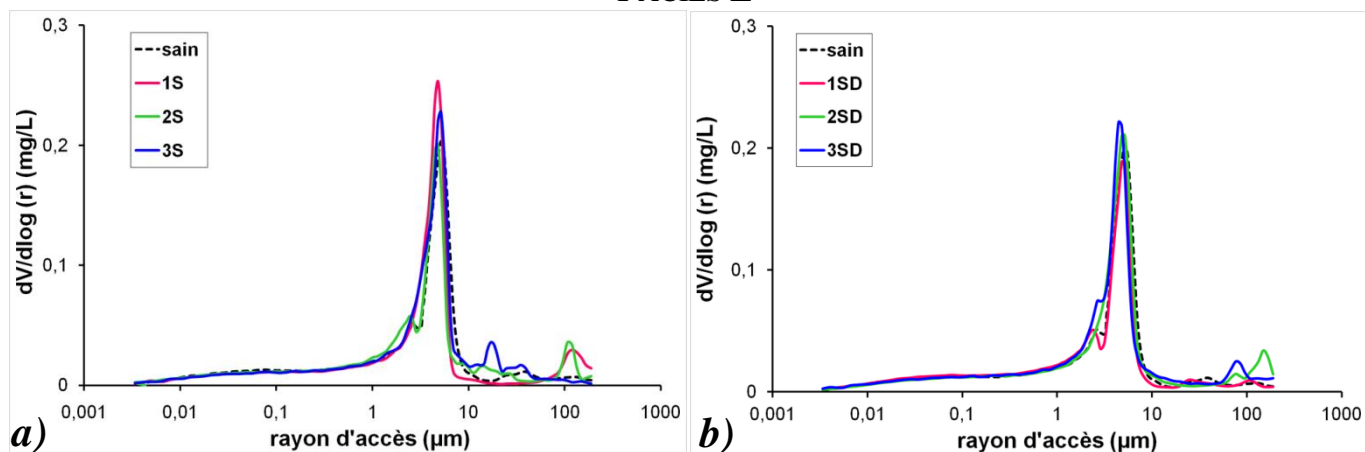
Le test macroscopique d'altération par les sels adapté du test normalisé EN 12370 met en évidence des différences marquées entre le grès Vosgien qui s'altère rapidement et les grès à Meules, plus résistants. Cette différenciation globale peut être affinée, pas à pas, aux premiers stades de l'altération. Les 3 premiers cycles de cristallisation suggèrent un processus de dégradation en deux étapes successives : le colmatage partiel de la structure par les sels avant la création conjointe d'une porosité de fissures et d'une macroporosité consécutive à la décohésion de la microstructure.

Chaque phase de contamination traduit la dualité entre le blocage de la porosité par les sels et l'accroissement d'une porosité secondaire due aux pressions de cristallisation des sels. La phase de dissolution des sels après un nombre croissant de contaminations permet d'identifier les tailles et les volumes de pores créés pour chaque type de grès. Elle constitue à ce titre une méthode fiable de l'évolution de la porosité des différents faciès soumis à une contamination saline.

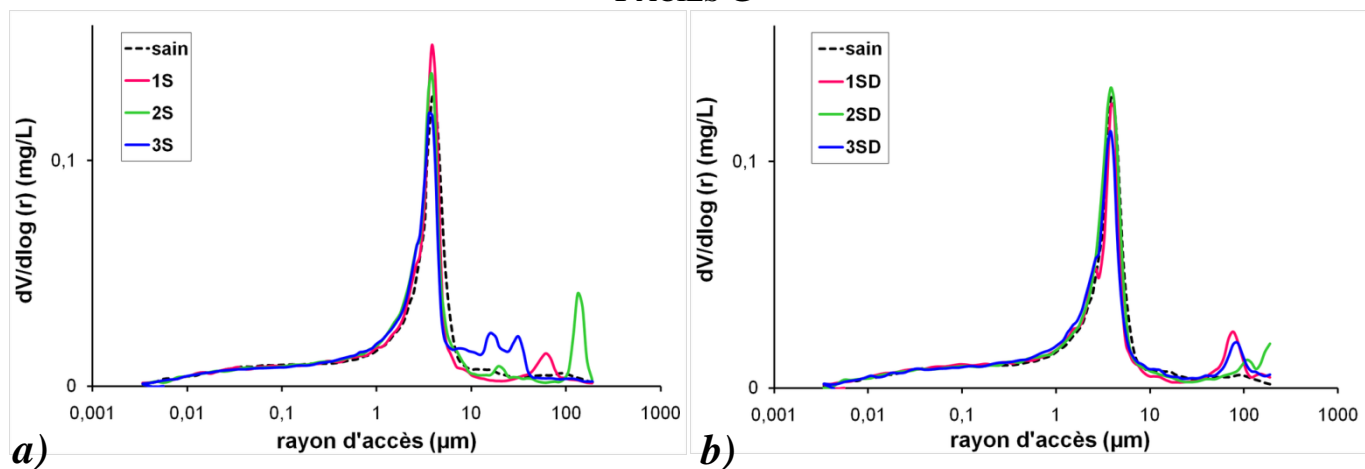
FACIÈS R



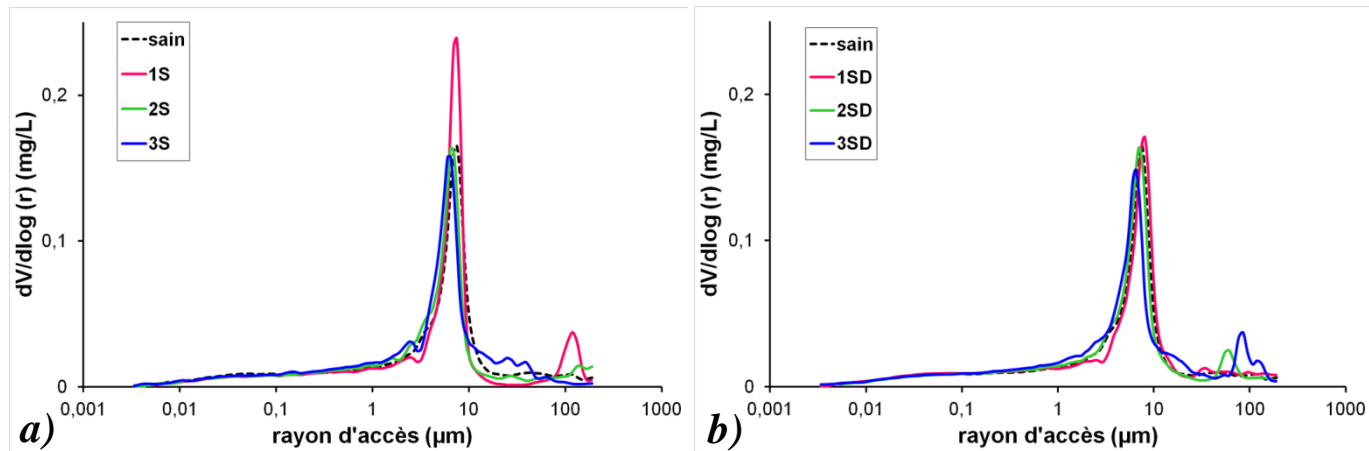
FACIÈS L



FACIÈS G



FACIÈS B



FACIÈS BJ

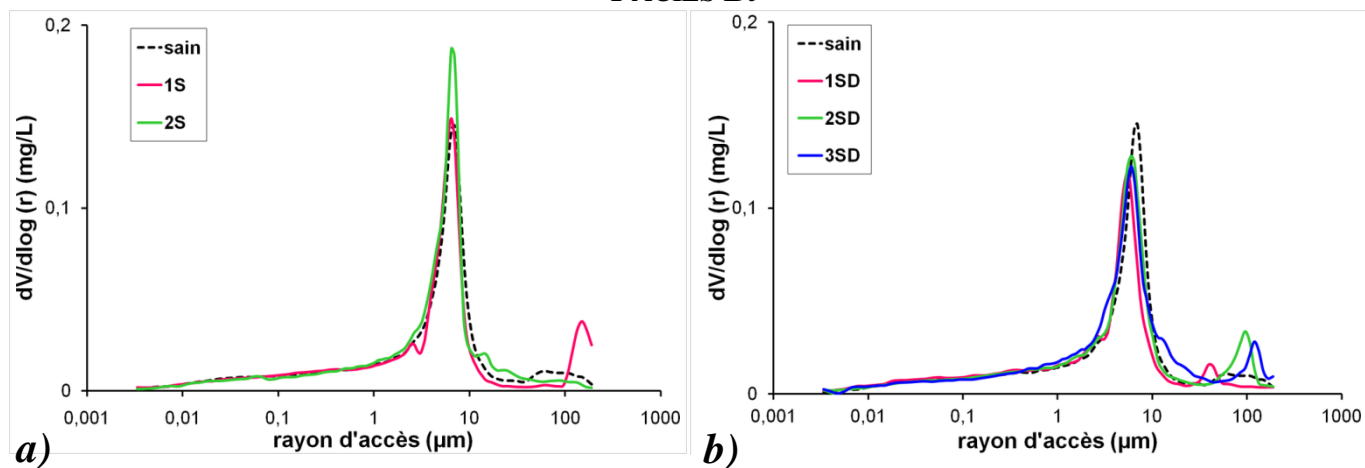


Figure IV-9 : Evolution de la distribution des accès aux pores avant et après l'application de 1, 2 et 3 cycles de cristallisation/dissolution de sulfate de sodium selon la procédure normalisée modifiée. *a)* analyse sur éprouvette contaminée par les sels ; *b)* analyse sur éprouvette contaminée puis dessalée.



## II. MODIFICATIONS DES PROPRIETES DILATOMETRIQUES DES GRES CONTAMINES PAR LES SELS

Les essais classiques d'altération par les sels ne permettent pas une différenciation suffisamment fine du comportement des grès. Trop globaux, ces tests ne fournissent que peu d'information sur le rôle spécifique de la minéralogie ou de la microstructure. La technique dilatométrique intègre au contraire l'implication des cortèges argileux et l'effet des variations d'humidité ou de teneur en eau (cf Partie III-I). C'est la raison pour laquelle cette technique a été choisie dans le but :

- d'évaluer l'impact des solutions salines par rapport à l'eau sur les comportements dimensionnels des grès ;
- d'appréhender la nature et les conséquences des interactions sel-argile dans les milieux poreux ;
- de discriminer la sensibilité des grès à une sollicitation par les sels aux premiers stades d'altération.

### 1. Impact des sels sur les propriétés dilatométriques

La présence de sel dans les pierres et l'expansion associée à leur cristallisation dans les pores, modifient le comportement dilatométrique du système pierre-sel (Bourgès et al., 2003 ; Lombardo et al., 2004 ; Ruedrich et al., 2007 ; Al-Naddaf, 2009). Snethlage et Wendler (1996) puis Lubelli (2006), ont montré que pour des cycles d'humidité relative, la déliquescence puis la recristallisation des sels régissent les variations dimensionnelles des matériaux (grès et mortier). Lors des périodes de haute humidité relative, le matériau se contracte sous l'effet de la dissolution du sel tandis que lors des périodes de faible humidité relative, la cristallisation génère une dilatation du matériau et la création de tensions aux joints de grains. Dans des situations extrêmes, la succession de cycles hygriques entraîne l'apparition de contraintes résiduelles croissantes et d'une déformation irréversible (figure IV-10).

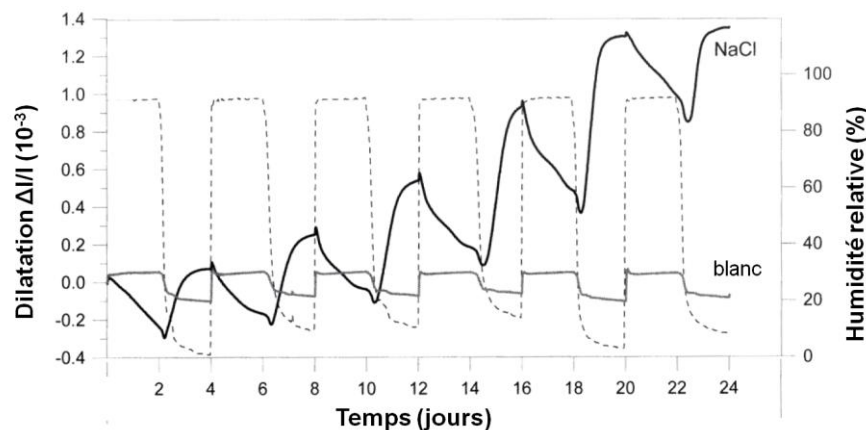


Figure IV-10 : Comportement dilatométrique d'un mortier contaminé par du NaCl (2% en masse) sous l'effet de cycles d'humidité relative (d'après Lubelli, 2006).

La modification du comportement dilatométrique ne se produit que si l'humidité relative dans le réseau poreux oscille de part et d'autre de l'humidité d'équilibre du sel. Dans cette configuration, la dilatation est donc exclusivement imputée à la cristallisation ou à la dissolution du sel dans les structures poreuses. Après contamination du matériau, l'émergence d'une dilatation différentielle entre la zone contaminée et la zone saine, au même titre que les tensions aux joints de grains liées à la croissance cristalline à l'échelle du pore, participent à la fatigue et à l'altération du matériau.

Il s'agit ici de préciser l'effet d'un gradient de température et d'humidité relative sur les comportements dimensionnels de grès contaminés par deux types de sel afin de préciser, en fonction de la nature du sel et de sa concentration, le rôle des interactions sel-matériau dans l'initiation des désordres.

## 2. Dilatation thermique

Chaque minéral présente un coefficient d'expansion thermique  $\alpha_T$  variable selon l'axe cristallographique considéré. Par exemple, la dilatation thermique de la calcite et du quartz vaut à 20°C respectivement  $25.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  suivant l'axe c et  $-6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $14.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  suivant les directions perpendiculaires (Gascon et Balbas, 1986 ; Weiss et al., 2004). Le coefficient de dilatation thermique d'une pierre dans une direction donnée correspond à la somme des dilatations unitaires des grains. Il est le reflet de la constitution minéralogique globale, de l'orientation des grains et des forces de cohésion (Siegesmund et al., 2000 ; Weiss et al., 2004 ; Benavente et al., 2008).

### 2.1. Principe de mesure du coefficient d'expansion thermique

Pour des conditions d'hygrométrie stabilisées, le coefficient de dilatation thermique linéaire  $\alpha_T$  s'écrit :

$$\alpha_T = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (IV-1)$$

avec :  $L_0$  la longueur initiale de l'éprouvette (m),  $\Delta L$  la variation de longueur (m) et  $\Delta T$  le gradient de température (°K).

La dilatation des faciès a été déterminée en utilisant le banc dilatométrique présenté précédemment (cf Partie III-I.2) pour une élévation de température comprise entre 5 et 40°C et des conditions d'hygrométrie de  $8,5 \pm 0,7$  % d'HR (figure IV-11).

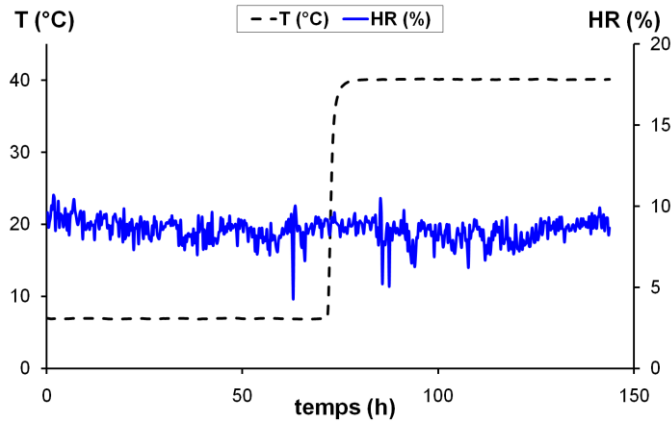


Figure IV-11 : Conditions expérimentales de mesures de la dilatation thermique.

Le banc expérimental étant en acier inoxydable, il est sensible aux variations de température. Afin de s'affranchir de sa dilatation propre, un essai préalable (blanc) a été réalisé en utilisant des barreaux cylindriques en invar® (alliage Fe-Ni 36%) de même dimension que les éprouvettes de grès. Le choix de l'invar® se justifie par sa faible dilatation  $\alpha_T$  égale à  $1,5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ . Les coefficients de dilatation ont été calculés après correction de la déformation du banc, déterminée pour le même gradient de température ( $\Delta T = 35^\circ C$ ).

## 2.2. Dilatation des grès avant contamination saline

Les mesures de dilatation thermique ont été effectuées sur deux éprouvettes de chaque faciès (60 x 20 mm), toutes taillées perpendiculairement au litage stratigraphique. Chaque éprouvette est destinée à subir ultérieurement une contamination par des sels, une par du chlorure de sodium et l'autre par du sulfate de sodium.

Les valeurs de dilatation thermique obtenues avant contamination (tableau IV-1) sont conformes aux coefficients de dilatation des roches gréseuses mentionnés dans la littérature (Weiss et al., 2004 ; Benavente et al. 2008 ; Al-Naddaf, 2009).

Le faciès résistant, SO, présente des propriétés de dilatation semblables aux faciès de carrière autour de  $7$  à  $8 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$  (tableau IV-1). Le faciès dégradé SA montre, au contraire, des valeurs sensiblement plus faibles dont l'origine est inconnue.

$\alpha_T (10^{-6}/K)$	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
<i>Eprouvette 1</i>	5,93	7,00	7,93	4,69	9,02	5,93	4,04
<i>Eprouvette 2</i>	8,21	8,14	8,91	7,26	8,53	8,47	6,47
<i>Moyenne</i>	$7,1 \pm 1,6$	$7,6 \pm 0,8$	$8,4 \pm 0,7$	$6,0 \pm 1,8$	$8,8 \pm 0,3$	$7,2 \pm 1,8$	$5,3 \pm 1,7$

Tableau IV-1 : Résultats des mesures de coefficient de dilatation thermique sur deux séries de grès.

Dans les roches sédimentaires, l'effet de la température n'est pas négligeable en comparaison des phénomènes liés à la présence d'eau. Un calcul simple suggère qu'une différence de 20°C environ suffit pour que l'expansion thermique soit égale à la dilatation hygrique (tableau III-1). Par contre, il faut atteindre des gradients irréalistes proches de 100°C pour avoir un effet significatif par rapport à la dilatation hydrique (tableau III-3).

### 2.3. Modification des propriétés thermiques en présence de sel

Les deux éprouvettes ont ensuite été contaminées par une saumure de concentration 180 g.l<sup>-1</sup>, une en NaCl et l'autre en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, selon la procédure d'imbibition à 48 heures. Après saturation capillaire, les éprouvettes ont été séchées à 60°C pendant 7 jours avant mesure de leur dilatation thermique.

La concentration de la solution de contamination étant la même pour tous les grès, la teneur réelle en sel dépend des propriétés capillaires et de la porosité des faciès. Elle est donc plus élevée pour les grès R et L, plus poreux et plus capillaires, que pour G et Bj.

L'expérimentation conduit à une diminution systématique du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_T$  (figure IV-12). Cette diminution est observée pour tous les faciès et quelle que soit la nature du sel, mais elle est plus marquée pour les grès à Meules que pour le grès Vosgien R.

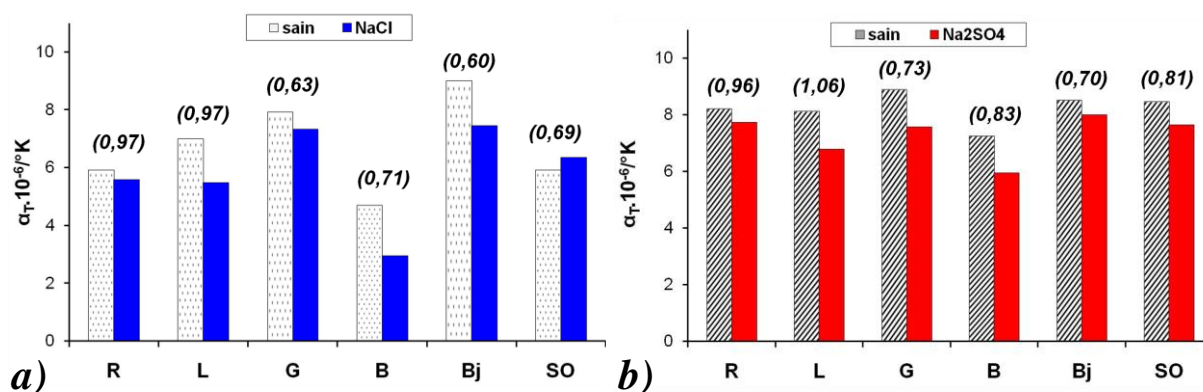


Figure IV-12 : Evolution du coefficient de dilatation thermique  $\alpha_T$  des faciès avant et après contamination par une saumure de 180 g/l : a) en chlorure de sodium ; b) en sulfate de sodium. Le nombre entre parenthèses correspond au degré de contamination massique en sel, g/g (%).

Cette diminution des propriétés thermiques en présence de sel est, *a priori*, contradictoire avec les données de la littérature (Al-Naddaf, 2009). Le coefficient de dilatation thermique de la halite étant quatre fois supérieur à celui du quartz (Skinner, 1966), la plus forte dilatation des pierres salées par les sels est généralement attribuée au différentiel de dilatation entre les minéraux et ce sel et au remplacement des contacts grain-grain.

La diminution des coefficients  $\alpha_T$  des grès contaminés par les sels s'explique mal. Outre la rétraction connue des minéraux argileux avec la température (Boucly-Norotte, 1991 ; Ais et al., 2005), le phénomène observé ne peut se concevoir qu'en considérant que la forte

dilatation initiale des argiles consolidées par les sels, acquise lors du séchage préalable à 60°C, soit en partie mémorisée et soit inférieure à celle induite par le gradient de température imposé ( $\Delta T \approx 35^\circ\text{C}$ ).

### 3. Influence de la nature du sel sur les propriétés hygriques

#### 3.1. Conditions de mesures et choix de la contamination en sel

L'influence de la contamination en sel sur le comportement dilatométrique des grès a été abordée par un suivi de la dilatation hygrique au cours de trois cycles d'humidité relative en conditions isothermes ( $20,1 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) et pour des conditions de cycle (durée des phases et variations de l'humidité relative) identiques à celles déjà décrites (*cf* Partie III-I.3.1). Afin de se soustraire de l'hétérogénéité naturelle des grès au sein d'un même faciès, les mesures de dilatation ont été effectuées sur les mêmes éprouvettes avant et après contamination.

Les travaux préalables (projet UE SCOST, 2002) ont montré que des concentrations de l'ordre de 0,18% massique de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  suffisent à produire une altération des grès à Meules. L'étude a également montré sur un échantillonnage statistique de 936 prélèvements issus de pierre des monuments historiques, que les contaminations réelles en sel étaient comprises entre 0,1 et 5% en masse.

Concernant nos faciès de grès, les conditions du test EN 12370 modifié (*cf* Partie IV-I) suggèrent une détérioration très rapide, équivalente à une teneur en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 3% massique au 3<sup>ème</sup> cycle de contamination. Ainsi, dans le but de comprendre l'influence des sels dans les premiers stades d'altération, le choix de la concentration des solutions salines a dû être adaptée aux grès et répondre à deux critères :

- être dans la gamme de concentration observée sur les monuments ;
- être supérieure à une concentration-seuil à partir de laquelle les altérations sont visibles.

Les concentrations massiques des solutions salines ont ainsi été calculées pour des contaminations en sel entraînant une élévation de la masse des éprouvettes de 0,25% et 1%. A partir de la masse théorique de sel à introduire pour obtenir ces augmentations de masse, les concentrations massiques ont été déterminées par rapport à la masse d'eau nécessaire pour saturer la porosité libre des grès. Puisque les masses et les porosités libres de chaque grès varient, les concentrations massiques calculées de la solution peu concentrée (0,25%) correspondent à une gamme de concentration comprise de 36 à 57  $\text{g.l}^{-1}$ , et entre 145 et 230  $\text{g.l}^{-1}$  pour la plus forte concentration (1%). Ainsi, afin d'évaluer la réponse des faciès à une même sollicitation, les concentrations massiques des solutions salines ont été choisies égales à 45  $\text{g.l}^{-1}$  et 180  $\text{g.l}^{-1}$ . La limite de solubilité du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 20°C étant proche de 200  $\text{g.l}^{-1}$ , il n'a pas été possible d'envisager une contamination plus importante. La plus grande solubilité du NaCl (357  $\text{g.l}^{-1}$ ) a permis de tester une troisième contamination à 260  $\text{g.l}^{-1}$ .

Deux séries d'essais ont été pratiquées pour deux volumes d'éprouvettes (80 x 40 mm et 60 x 20 mm) (tableau IV-2).

<i>Faciès gréseux</i>	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$
<i>Essai 1</i> (80 x 40 mm)	0 g.l <sup>-1</sup> 45 g.l <sup>-1</sup> (0,32 mol.l <sup>-1</sup> )	0 g.l <sup>-1</sup> 45 g.l <sup>-1</sup> (0,77 mol.l <sup>-1</sup> )
<i>Essai 2</i> (60 x 20 mm)	0 180 g.l <sup>-1</sup> (1,23 mol.l <sup>-1</sup> ) -	0 180 g.l <sup>-1</sup> (3,08 mol.l <sup>-1</sup> ) 260 g.l <sup>-1</sup> (4,50 mol.l <sup>-1</sup> )

Tableau IV-2 : Récapitulatif des conditions de saturation des éprouvettes en fonction du sel et des tailles d'éprouvettes testés lors des suivis dilatométriques. N.B : Le faciès SA n'a subi que l'essai 2.

Comme pour les expériences thermiques, les concentrations des solutions étant identiques pour chaque faciès, la contamination réelle en sel varie d'un faciès à l'autre (tableau IV-3).

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (%m)	R	L	G	B	Bj	SO	SA
45 g.l <sup>-1</sup>	0,22	0,25	0,16	0,19	0,15	0,19	-
180 g.l <sup>-1</sup>	0,89	0,87	0,59	1,07	0,53	0,48	0,61

$\text{NaCl}$ (%m)	R	L	G	B	Bj	SO	SA
45 g.l <sup>-1</sup>	0,20	0,22	0,15	0,17	0,14	0,19	-
180 g.l <sup>-1</sup>	1,02	0,88	0,58	0,67	0,56	0,59	0,70
260 g.l <sup>-1</sup>	1,60	1,59	1,08	1,22	1,02	1,29	1,23

Tableau IV-3 : Contaminations réelles en sel des éprouvettes de grès (% massique) après imprégnation par des solutions salines de NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 3.2. Effet du sulfate de sodium

L'effet d'une contamination de 45 g.l<sup>-1</sup> en sulfate de sodium induit peu de différence par rapport aux éprouvettes avant contamination (figure IV-13c-e). Les éprouvettes se dilatent à haute humidité relative et se contractent durant les périodes de faible humidité relative. Durant les trois cycles de variation d'humidité relative, les déformations sont réversibles et reproductibles. Aucune contrainte résiduelle liée au sulfate de sodium n'est détectée.

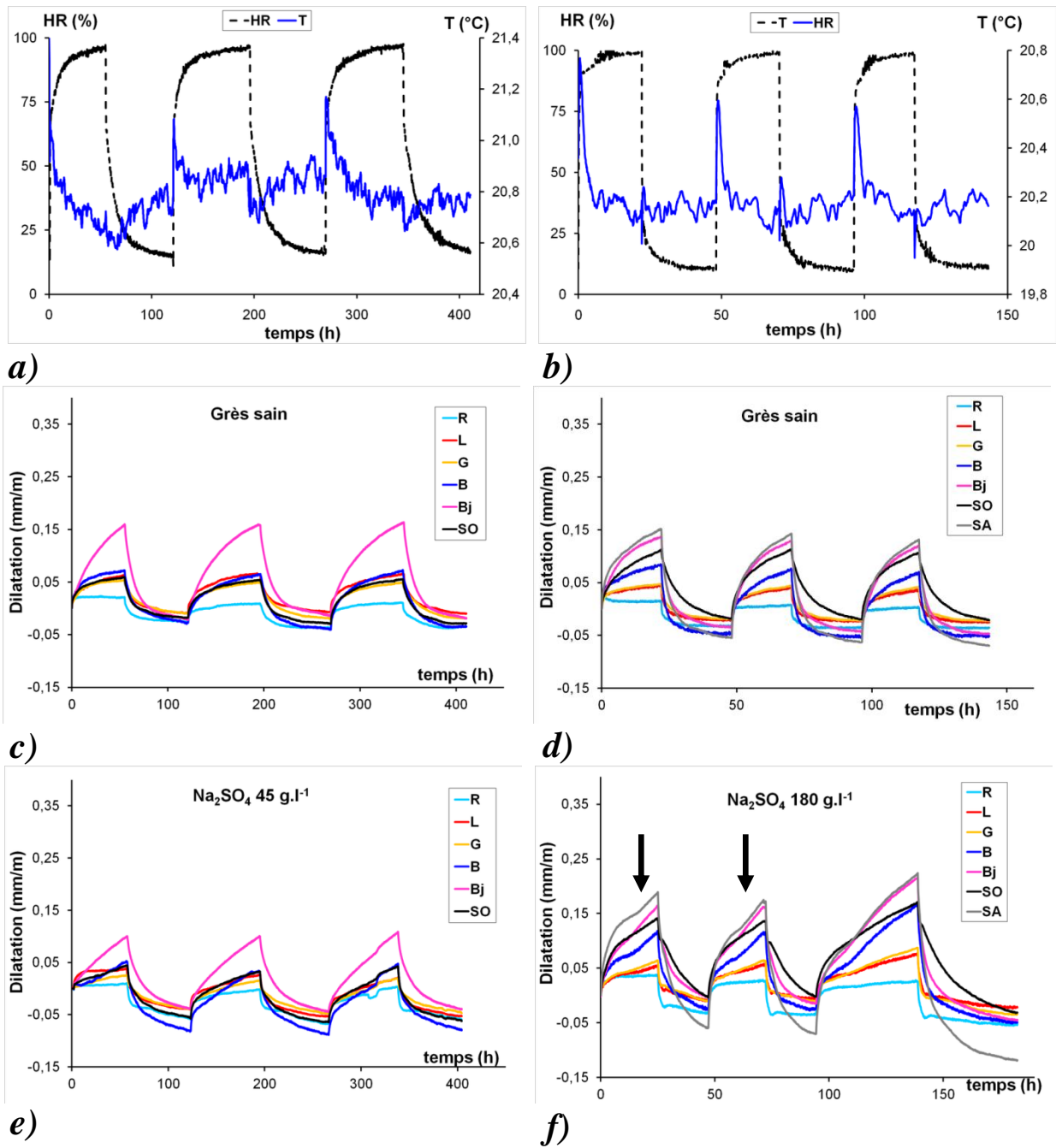


Figure IV-13 : Conditions expérimentales et suivis dilatométriques pour une contamination en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , (a) variation T/HR au cours de l'essai 1 ; b) variation T/HR au cours de l'essai 2 ; (c) dilatation des grès sains, essai 1 (80 x 40 mm) ; d) dilatation des grès sains, essai 2 (60 x 20 mm)). Dilatation des grès contaminés par du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (e) essai 1 : solution de concentration  $45 \text{ g.l}^{-1}$  (80 x 40 mm) ; f) essai 2 : solution de concentration  $180 \text{ g.l}^{-1}$  (60 x 20 mm).

Par rapport au comportement de ces mêmes grès avant contamination en sel et pour des mêmes conditions de cycles, les principales différences résident dans :

- la modification de la cinétique d'expansion qui est sensiblement moins rapide en fonction du temps (figure IV-13c et e) ;
- une tendance au ralentissement de la vitesse de contraction pendant la phase de séchage. Cette évolution est probablement à rapprocher des caractéristiques hygroscopiques du sulfate de sodium.

Avec l'augmentation de la contamination en sel ( $180 \text{ g.l}^{-1}$ ) (figure IV-13f), les perturbations apparaissent à la fois pendant les phases d'humidification et de séchage.

Lors des phases d'humidification, les éprouvettes se dilatent de manière analogue aux éprouvettes non-contaminées pendant une durée d'une dizaine d'heures. Après une quinzaine d'heures, il se produit un léger ralentissement de l'expansion (figure IV-13f, flèches) puis une reprise de la dilatation jusqu'au changement des conditions d'hygrométrie. Cette modification de cinétique pourrait être attribuée :

- à l'augmentation du volume molaire des cristaux de sulfate de sodium avec la transition de phase thénardite-mirabilite pour de hautes valeurs d'humidité relative ;
- à la déliquescence du sel et traduire le gonflement osmotique qui intervient lorsque les argiles sont en contact avec une solution riche en électrolytes. La présence d'électrolytes dans les solutions salines, modifie la double couche diffuse des argiles et entraîne une augmentation des forces de répulsion entre les minéraux argileux. Bien que ce phénomène soit difficile à mettre en évidence à la suite de ces expériences, il semble confirmer que le sel est bien dissout.

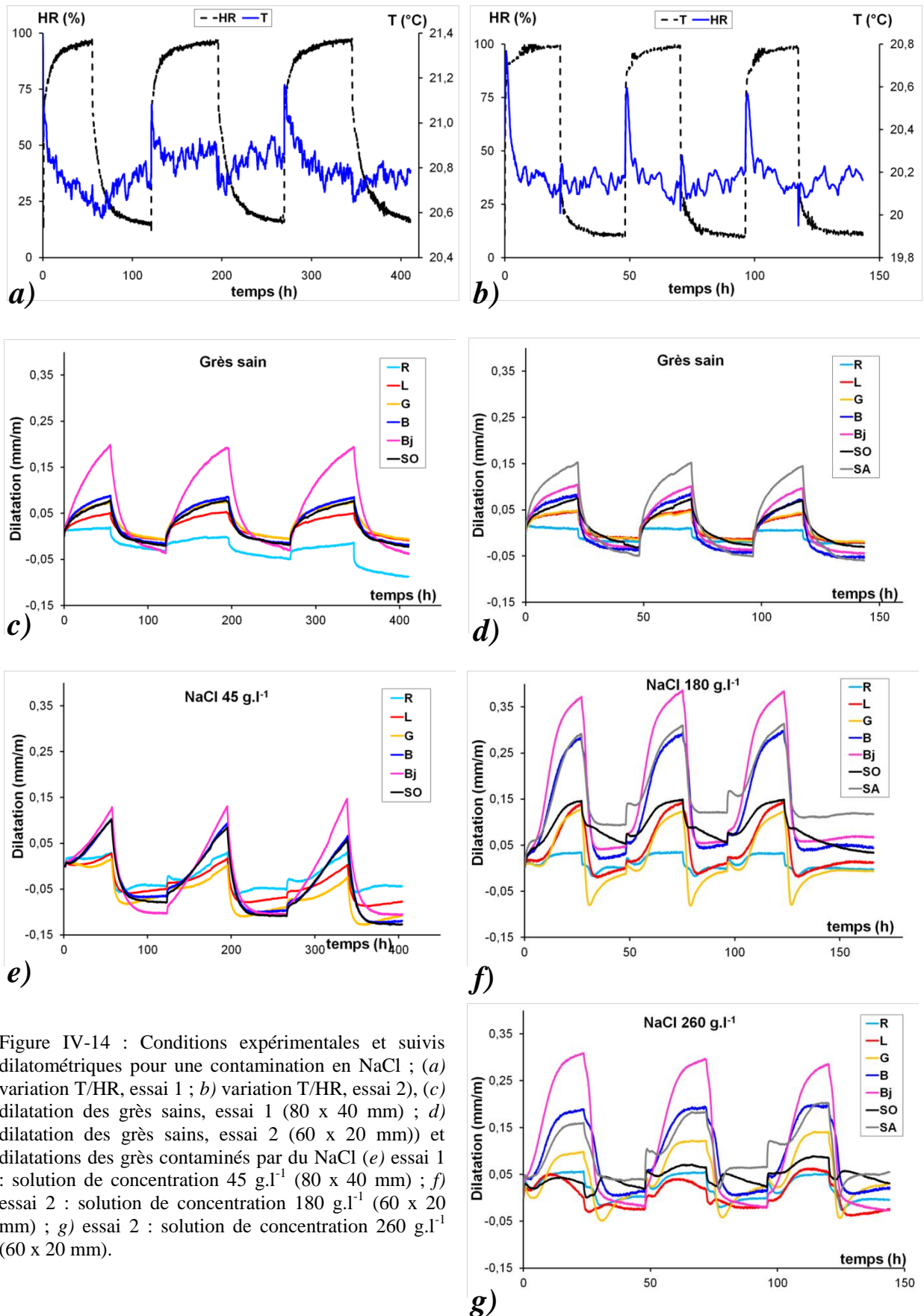
La modification de la cinétique de dilatation est particulièrement nette pour les faciès Bj et SA, les plus argileux, et dans une moindre mesure sur le faciès B et pourrait ainsi être davantage liée à l'interaction solution saline- minéraux argileux.

### 3.3. Effet du chlorure de sodium

#### 3.3.1. *Comportement dilatométrique*

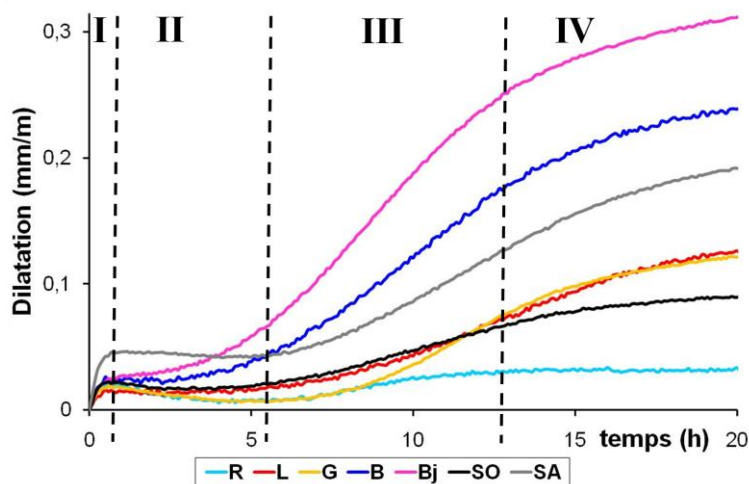
Les modifications de dilatation des faciès sont beaucoup plus influencées en présence de chlorure de sodium, et ce, même pour une faible contamination (figure IV-14). L'amplitude des déformations augmente et des perturbations locales apparaissent avec l'augmentation du degré de contamination. Les comportements dilatométriques demeurent réversibles et les déformations sont reproductibles avec les cycles d'humidité relative.





Quels que soient le degré de contamination en NaCl et le type de grès, lors des périodes d'humidification, l'expansion des grès montre une évolution atypique en quatre phases successives (figure IV-15) :

- **Phase I** : dès l'introduction de la solution sursaturée de  $K_2SO_4$  permettant d'atteindre des valeurs d'humidité relative élevées ( $\approx 97\%$ ), il se produit un gonflement quasi-instantané similaire à celui des grès non-contaminés ;
- **Phase II** : après trente minutes, la dilatation des grès évolue différemment d'un faciès à l'autre, allant d'un ralentissement de la cinétique d'expansion jusqu'à une contraction totale de la structure. Durant cette phase, l'accroissement de la contraction augmente avec le degré de contamination en sel pour tous les faciès (Annexe 5). Cette contraction met en évidence la déliquescence des sels et son impact sur la déformation macroscopique. Elle traduit un relâchement des tensions qu'exerçaient les sels dans le réseau. Cet effet d'affaiblissement diffère en amplitude selon les faciès. Il témoigne de la dualité des phénomènes entre une tendance à l'expansion par gonflement hygrique et la relaxation de la structure liée à la déliquescence du sel ;
- **Phase III** : cette phase correspond à une période de dilatation linéaire continue et permet le calcul d'une vitesse de dilatation  $V_{III}$  (tableau IV-4). Comme pour l'amplitude des déformations des échantillons sains (*cf* Partie III-I.3), les corrélations entre les vitesses de dilatation  $V_{III}$  et les quantités de minéraux argileux sont moyennes mais s'améliorent nettement en y intégrant les propriétés de surface spécifique (tableau IV-5 et figures IV-16a et b). En ne prenant en compte que les faciès de carrière, les corrélations s'améliorent encore. Ainsi, les cinétiques de gonflement lors de cette phase décrivent un phénomène imputé au gonflement osmotique des minéraux argileux d'autant plus que le chlorure de sodium ne présente pas de phase hydratée stable dans les conditions expérimentales. Ceci permet ainsi de confirmer les hypothèses précédemment émises (*cf* § 3.2) et d'affirmer qu'outre la probable expansion volumique liée à l'hydratation du sulfate de sodium, l'interaction sel-argiles reste prédominante et contrôle cette phase ;
- **Phase IV** : un ralentissement de la cinétique de dilatation est expliqué par l'équilibre qui s'établit progressivement entre les propriétés hygroscopiques des grès contaminés et les conditions d'humidité ambiantes jusqu'à atteindre un palier de stabilisation.



$V_{III} NaCl (10^{-3}.h^{-1})$	R	L	G	B	Bj	SO	SA
45 g.l <sup>-1</sup>	10 ±4	11 ±2	10 ±2	25 ±2	35 ±7	23 ±2	-
180 g.l <sup>-1</sup>	47 ±3	96 ±4	134 ±6	192 ±6	277 ±9	73 ±6	146 ±24
260 g.l <sup>-1</sup>	62 ±4	73 ±10	141 ±8	150 ±3	230 ±5	35 ±7	143 ±49

Tableau IV-4 : Vitesses de dilatation  $V_{III}$  caractéristique de la phase III (moyenne sur les phases III des trois cycles successifs).

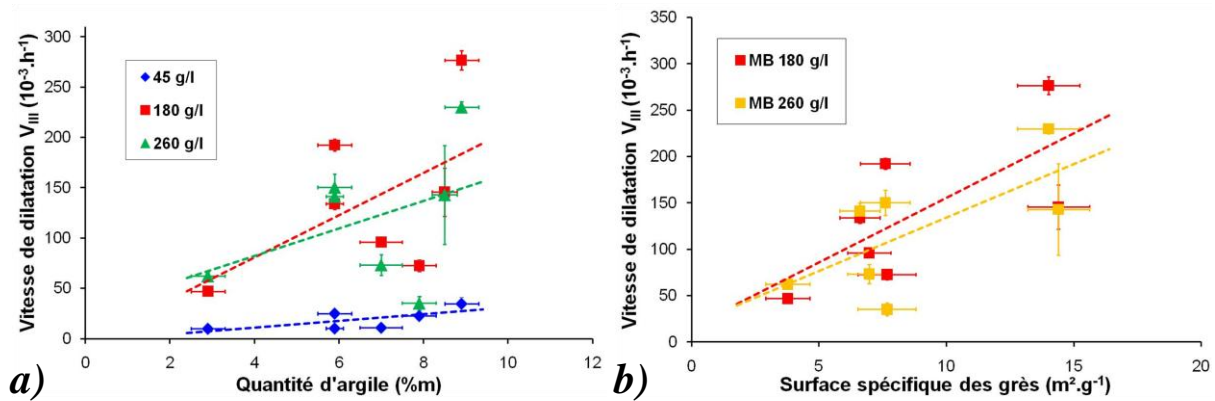


Figure IV-16 : Corrélation entre les cinétiques de dilatation des faciès contaminés à différentes concentrations de NaCl lors de la phase III à haute humidité relative. a) avec la quantité d'argiles (% m) ; b) avec les surfaces spécifiques mesurées au bleu de méthylène (BM).

Coefficient de regression r	Faciès de carrière et exposés			Faciès de carrière			
	contamination en NaCl	45 g.l <sup>-1</sup>	180 g.l <sup>-1</sup>	260 g.l <sup>-1</sup>	45 g.l <sup>-1</sup>	180 g.l <sup>-1</sup>	260 g.l <sup>-1</sup>
$V_{III}/Argile (%m)$		0,69	0,55	0,42	0,68	0,81	0,75
$V_{III}/(Argile * BM) (m^2.g^{-1})$		0,87	0,71	0,69	0,89	0,94	0,91

Tableau IV-5 : Coefficients de régression entre la vitesse de déformation  $V_{III}$ , la quantité de minéraux argileux et leur surface spécifique mesurée au bleu de méthylène (BM), pour les trois degrés de contamination.

L'augmentation de la contamination saline (tableau IV-4) se traduit par un accroissement prévisible de la vitesse d'expansion hygrique  $V_{III}$ , qui semble atteindre un maximum pour la contamination intermédiaire de 180 g.l<sup>-1</sup>. Au-delà, pour la contamination de 260 g.l<sup>-1</sup>, les valeurs des vitesses  $V_{III}$  stagnent ou restent du même ordre de grandeur. Ce comportement suggère l'influence de la concentration en électrolyte dans la solution sur le degré du gonflement osmotique. Cet état n'est pas contradictoire si l'on introduit la notion de seuil de contamination. En effet, les solutions de contamination sont dans les deux cas très fortement concentrées et pourraient ainsi être supérieures au seuil de modification optimal en dilatométrie.

Pour les faciès L et SO contaminés à  $260 \text{ g.l}^{-1}$  (figure IV-14g) un phénomène de stabilisation, voire de contraction se met en place rapidement après la phase du gonflement osmotique (phase III). Cet événement pourrait résulter de la modification des propriétés mécaniques des minéraux argileux, comme la plasticité, avec la forte présence de sel.

Lors des périodes de séchage, les courbes montrent une évolution spécifique en deux ou trois phases successives (figure IV-17) :

- dès le début de la diminution de l'humidité relative dans l'enceinte, il se produit une contraction intense liée à l'élimination des molécules d'eau les plus faiblement liées. Cette phase se caractérise par une cinétique de contraction d'autant plus rapide que la quantité d'eau adsorbée a été plus importante, c'est-à-dire que la contamination en sel a été élevée ;
- au fur et à mesure que l'humidité relative de l'air s'équilibre aux alentours d'une valeur de 30%, la contraction maximale est atteinte. A ce stade, l'amplitude de la contraction avoisine et parfois excède celle du gonflement maximal mesuré à haute humidité ;
- selon l'état de la contamination saline, une dernière phase d'expansion plus ou moins soutenue se met en place. Cette dilatation est attribuée aux tensions qui se développent dans les réseaux poreux dues à la croissance cristalline du sel (figure IV-16).

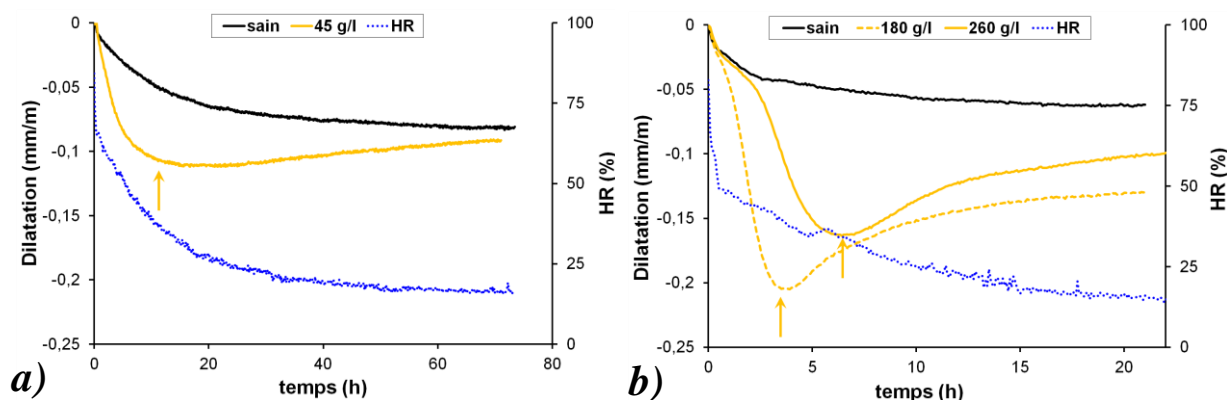


Figure IV-17 : Cinétiques caractéristiques de la dilatation au séchage en fonction de la contamination en NaCl. a) éprouvette de 8 cm (80 x 40 mm) ; b) éprouvette de 6 cm (60 x 20 mm). Exemple du faciès G, 2<sup>ème</sup> cycle. La flèche représente la déformation maximale.

Dans ce schéma de déformation global, il est possible de caractériser plus précisément l'état du NaCl dans les différentes phases et ses changements d'état dans les milieux poreux en fonction des variations d'humidité imposées par les cycles.

L'analyse comparative du comportement des grès montre que la phase de déliquescence du sel (figure IV-15, phase II et Annexe 5) en période d'adsorption est perceptible dès la plus faible contamination. Elle se confirme et s'accroît notablement pour les taux en sel supérieurs ( $180$  et  $260 \text{ g.l}^{-1}$ ). Cette perturbation du comportement dilatométrique des faciès étant reproductible avec les cycles d'HR, la durée d'application des phases à haute et basse humidité est, par conséquent, suffisante pour assurer la dissolution puis la cristallisation du sel.

Au cours de la période de séchage à basse humidité relative, l'expansion consécutive à la cristallisation du NaCl ne s'exerce pas avec la même amplitude (figure IV-14 et IV-17). Elle dépend conjointement du niveau de contamination et du type de grès. Ainsi, pour la plus faible contamination, la cristallisation des sels n'engendre pas de tensions suffisamment fortes pour générer une réelle déformation macroscopique pour des grès à Meules. Pour le grès Vosgien, au contraire, l'expansion liée à la cristallisation du sel est déjà perceptible. A  $180 \text{ g.l}^{-1}$ , cet effet est accentué sur le faciès R et est observable également pour les faciès G et dans une moindre mesure L. En revanche, les faciès SA et surtout SO résistent aux tensions générées par la cristallisation du NaCl. A  $260 \text{ g.l}^{-1}$ , les faciès G, R et SA présentent les gonflements au séchage les plus intenses. L'amplitude de l'expansion a tendance à croître avec le nombre de cycles, en particulier pour les faciès SA et G.

L'évolution dilatométrique n'est donc pas linéaire avec l'accroissement de la contamination en sel. Au cours des cycles, le phénomène de déliquescence-recristallisation des sels se produit au sein de tous les faciès. Leur différenciation comportementale se base ainsi non pas sur le phénomène de cristallisation lui-même mais sur l'effet macroscopique discriminant induit par la cristallisation des sels lors des périodes de faible humidité relative.

### 3.3.2. Morphologie des cristallites de sel au MEB

La localisation des cristaux de NaCl dans les faciès contaminés avec la solution de concentration  $180 \text{ g.l}^{-1}$  révèle des différences significatives dans la morphologie des cristaux entre les grès (figure IV-18). Dans tous les faciès, les cristallites se localisent sur les parois des pores, sur les faces des quartz et aux joints de grains mais ne semblent occuper ni les grands pores, ni les interstices les plus fins. Ils épousent parfois les aspérités du coating argileux et englobent les terminaisons filamenteuses des illites.

Généralement en amas xénomorphes et globuleux, les cristaux de sel peuvent prendre des formes cubiques sub-automorphes de 2 à  $10 \mu\text{m}$  de côté en particulier pour les faciès G et R. Ces petites différences de forme et de taille des cristallites suggèrent des conditions de cristallisation différentes selon les grès qui pourraient être à l'origine d'une plus ou moins grande sensibilité dilatométrique de ces faciès.

La susceptibilité différente à l'effet de déliquescence et de recristallisation du NaCl des grès G et R s'explique mal par leurs caractéristiques structurales, leur comportement dilatométrique ou encore par la quantité d'argiles. En revanche, les compositions minéralogiques des complexes argileux de ces grès (R et G) montrent des proportions non-négligeables de minéraux interstratifiés illite/smectite (I/S). Prédominante dans le grès Vosgien R (70%), la proportion d'I/S est plus faible dans le faciès G (23%) ce qui, en proportion, correspond à la seconde phase la plus représentée pour ce faciès après les illites, ils présentent des surfaces spécifiques élevées (figure II-38). J'émetts l'hypothèse que cette association de minéraux argileux confère aux coatings de ces deux faciès, des propriétés de surface particulières, capables d'influencer la forme et la taille des cristaux de sel formés. L'effet de la nature et de

la texture des argiles constitue une piste à envisager pour mieux comprendre leurs comportements particuliers.

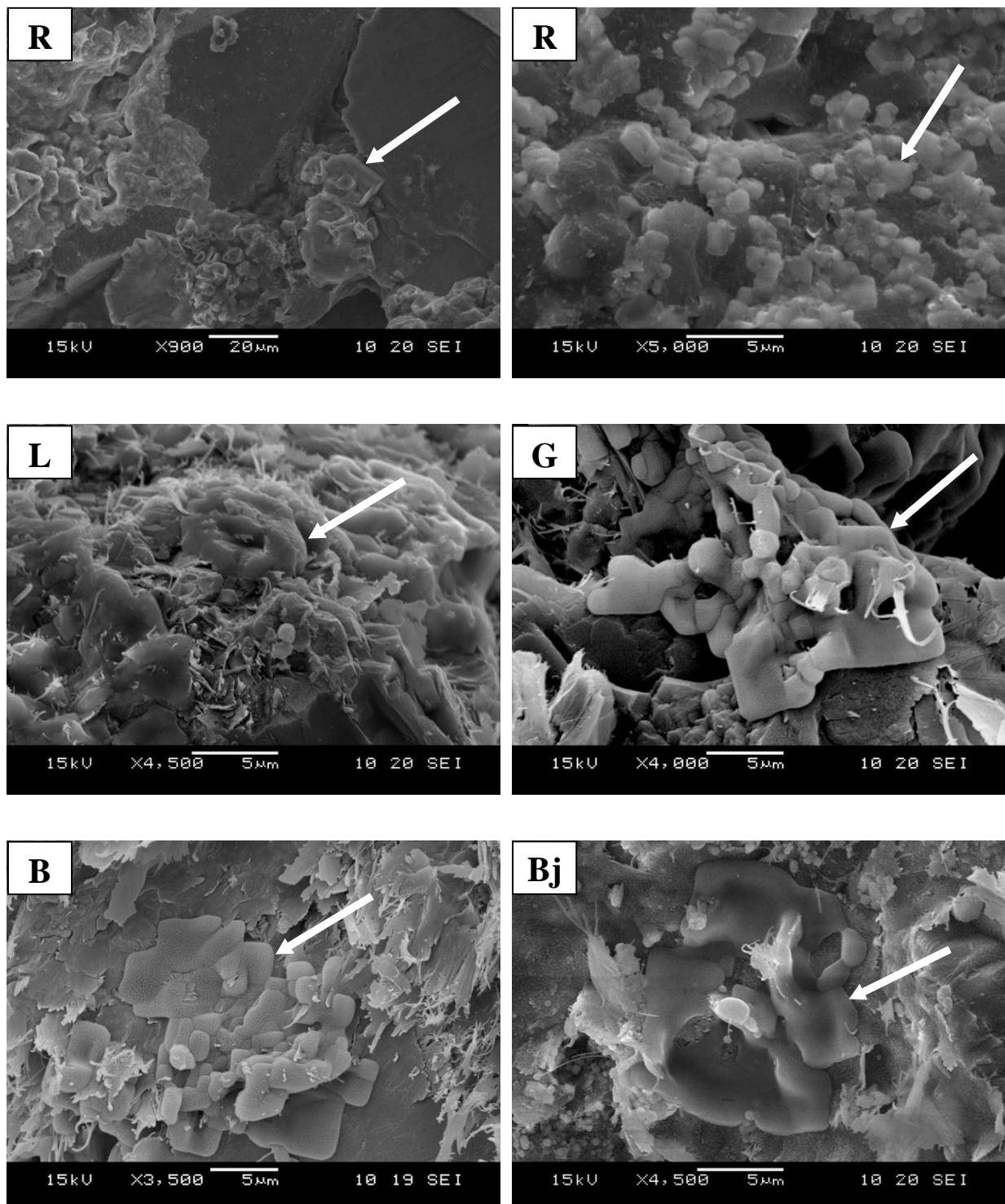


Figure IV-18 : Aspects au MEB des cristallites de chlorure de sodium. Concentration de la solution : 180 g.l<sup>-1</sup>.



### 3.4. Bilan des mesures de dilatométrie hygrique

Pour les variations d'humidité relative appliquées, l'incidence différente du NaCl et du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> peut être rapprochée des transitions de phases et des morphologies des cristaux. Dans le cas du système sulfate de sodium-eau, les épisodes de déliquescence-recristallisation pourraient n'engendrer que des transitions solution-thénardite non préjudiciables au matériau contrairement aux phases hepta et decahydratées (Desarnaud et al., 2011).

L'effet de la dissolution–recristallisation du chlorure de sodium est plus tranché. La morphologie et la taille des cristallites du NaCl influencent plus facilement la déformation macroscopique (Lubelli, 2006). Avec les cycles d'humidité relative ultérieurs, la déformation augmente due à l'accroissement progressif des cristallites par purification progressive (Desarnaud et al., 2011).

Le suivi dilatométrique des faciès contaminés par ces deux types de sel révèle la plus forte influence du chlorure de sodium que du sulfate de sodium, ce qui est en accord avec les travaux antérieurs (Lubelli, 2006, Desarnaud et al., 2011). Pour les mêmes contaminations en sel (45 g.l<sup>-1</sup> et 180 g.l<sup>-1</sup>), les cinétiques d'expansion-contraction ne sont que faiblement modifiées avec le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tandis que des différences et des inversions de dilatation apparaissent avec le NaCl dès les plus faibles concentrations. Les modifications de cinétiques sont d'autant plus marquées que les solutions salines sont plus concentrées.

Le comportement dilatométrique des grès confirme qu'avec l'augmentation de l'humidité relative, la dissolution du sel s'accompagne d'une contraction et d'un ramollissement temporaire des matériaux. A l'inverse, la cristallisation des sels en période d'assèchement entraîne une expansion. Malgré la réversibilité des déformations avec les cycles, l'intensité de la dilatation au séchage est discriminante entre les faciès gréseux.

## 4. Conclusion

La présence des sels modifie le comportement dilatométrique "normal" des grès. Si les contraintes thermiques apparaissent limitées, celles liées aux variations d'humidité relative et aux interactions sel-argile jouent un rôle essentiel sur la déformation.

A haute humidité relative, après dissolution du sel, ces interactions se traduisent par un accroissement de la dilatation attribuée au gonflement osmotique dû à la modification de la double couche diffuse. La seconde expansion intervient au cours de la phase de désorption de la vapeur d'eau (à faible HR), les tailles et les morphologies des cristallites de sel semblent influencées par les compositions des complexes argileux et ainsi conditionnées l'importance des contraintes dans le matériau.

Le rôle des argiles, aussi bien sur les déformations que sur les interactions qui s'établissent avec les sels solubles, constitue un facteur déterminant dans la fatigue et les désordres potentiels induits par les sels.

### III. IMPACT DES SOLUTIONS SALINES ET DES PARAMETRES EXTERNES D'EVAPORATION SUR LA LOCALISATION DES SITES DE CRISTALLISATION

Les transferts de fluide lors de la désaturation des réseaux poreux sont gouvernés par des paramètres environnementaux (température, humidité relative et agitation de l'air) et par les propriétés des matériaux et des solutions (Hammecker, 1993 ; Rodriguez-Navarro et al., 1999 ; Rousset-Tournier, 2001 ; Benavente et al., 2003 ; Lubelli, 2006 ; Diaz-Goncalvez et al., 2007 ; Ruiz-Agudo et al., 2007 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008b ; Sawdy et al., 2008). La présence de sel dans les solutions de percolation modifie leurs propriétés (viscosité, tension de surface, densité, etc...) et leurs interactions avec les minéraux. Les propriétés de drainage d'une solution conditionnent *in-fine* la distribution des sels. La localisation des cristallites de sel dépend donc du transfert de fluide et du transport des sels contrôlés par deux phénomènes (Pel et al., 2002) :

- l'advection : lors de la phase capillaire de désaturation, les ions sont transportés avec la solution à la surface du matériau ;
- la diffusion : la concentration en sel dans le matériau tend à s'homogénéiser dans la solution. Les forces osmotiques induisent un transport dans le sens opposé de l'advection. La diffusion étant un processus lent, elle devient majoritaire après la rupture du flux hydraulique.

Les variations d'humidité sont décisives sur la déformation macroscopique des grès contaminés par les sels (*cf* Partie IV-II). Dans cette partie, je m'attache à déterminer l'influence de l'agitation de l'air et de la nature du sel sur la cinétique de séchage et la redistribution des sels dans les milieux poreux. Les expérimentations menées visent également à préciser dans quelle mesure les minéraux argileux influencent la désaturation des grès et sont affectés par les électrolytes dans les solutions.

#### 1. Dispositif et procédure expérimentale

##### 1.1. Montage

##### 1.1.1. *Influence de l'agitation de l'air sur les paramètres climatiques*

Le dispositif expérimental conçu au laboratoire permet de simuler, grâce à un ventilateur d'ordinateur fixé sur la paroi d'un dessiccateur, une agitation d'air en condition isotherme ( $22,5 \pm 1^\circ\text{C}$ ) et pour une humidité relative de  $33 \pm 1\%$  maintenue par une solution sursaturée de chlorure de magnésium.

La vitesse du "vent" produit par le ventilateur est préalablement mesurée en différents points du dessiccateur en fonction de la distance au ventilateur. Le suivi anémométrique à l'aide d'un système OMNIPORT 20 équipé d'une sonde HAO40402 montre que l'agitation de l'air diminue de manière exponentielle avec la distance au moteur. Les turbulences produites



par le ventilateur, en partie liées à la géométrie du dessiccateur, imposent donc de fixer pour les tests la distance des éprouvettes par rapport au ventilateur (figure IV-19).

L'influence de l'agitation de l'air sur la température et l'humidité a été testée "à vide" dans le dessiccateur sans éprouvettes. En début de test, l'humidité relative est égale à l'humidité relative dans le laboratoire ( $HR \approx 60\%$ ) et diminue jusqu'à atteindre un état d'équilibre correspondant à l'humidité relative imposée par la solution saline ( $HR \approx 33\%$ ). Cet équilibre est plus rapidement atteint avec l'agitation et permet une homogénéisation accélérée de l'humidité relative (figure IV-20). Après une heure, l'humidité relative est stabilisée même sans agitation de l'air.

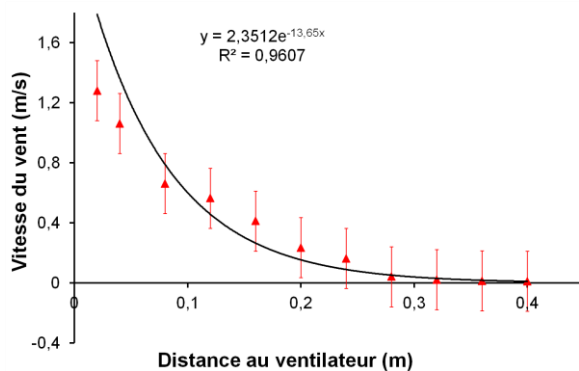


Figure IV-19 : Evolution de la vitesse du vent dans le dessiccateur en fonction de la distance au ventilateur.

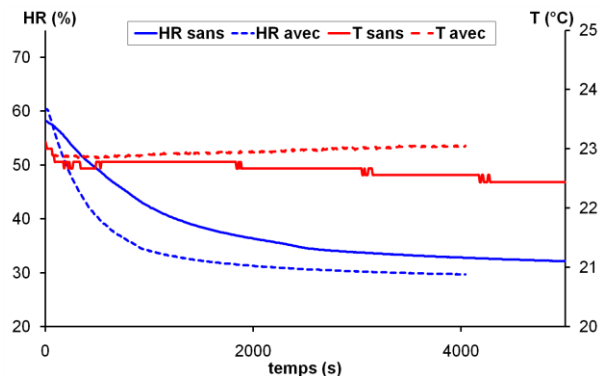


Figure IV-20 : Suivis de la température et de l'humidité relative à l'intérieur du dessiccateur sans (Tsans, HRsans) ou avec (Tavec, HRavec) agitation de l'air en fonction du temps.

### 1.1.2. Distribution de l'air et positionnement des éprouvettes

La ventilation de l'air étant à l'origine d'une convection non uniforme à l'intérieur du dessiccateur, l'influence réelle de la vitesse du vent a été évaluée sur la cinétique d'évaporation de surfaces d'eau libres. Dix cristallisoirs (3 cm de diamètre et contenant 10 ml d'eau) ont été régulièrement répartis dans le dessiccateur pour un suivi massique en fonction du temps.

Sans agitation de l'air, l'évaporation des surfaces libres d'eau est constante et égale à  $3,3 \pm 0,3 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  en tout point du dessiccateur. Avec une agitation imposée, les cinétiques d'évaporation s'accroissent et varient selon la position des cristallisoirs dans le dessiccateur (figure IV-21). Les cinétiques d'évaporation sont en moyenne multipliées par 6 et atteignent une valeur de  $19,1 \pm 1,7 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  (tableau IV-6).

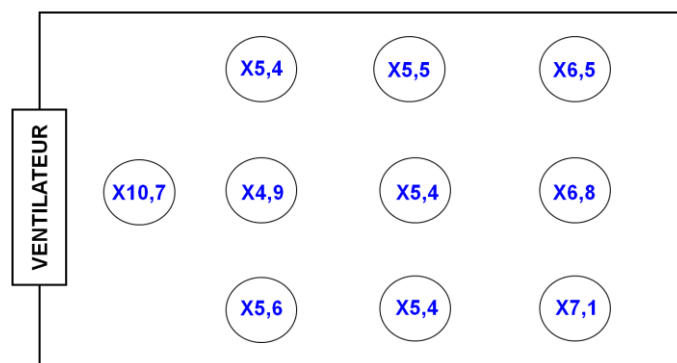


Figure IV-21 : Influence de l'agitation de l'air sur la vitesse d'évaporation de surfaces d'eau libre en fonction de la position des cristallisoirs dans le dessiccateur. En bleu, facteur multiplicatif de la vitesse d'évaporation avec l'agitation.

La répétition de ces tests d'évaporation avec les solutions salines n'ont pas montré d'influence de la charge ionique ni de la nature du sel sur le flux (tableau IV-6).

<i>Flux surface libre</i> <i>F.10<sup>-3</sup>.(g.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>)</i>	Sans agitation	Avec agitation
<i>Eau</i>	3,3 ±0,2	19,1 ±1,7
<i>NaCl (45 g.l<sup>-1</sup>)</i>	3,1 ±0,1	19,2 ±3,1
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (45 g.l<sup>-1</sup>)</i>	3,2 ±0,1	19,5 ±3,3

Tableau IV-6 : Flux d'évaporation de l'eau et des solutions salines en fonction de l'agitation de l'air (valeurs moyennes sur 9 cristallisoirs). NB : le 10<sup>ème</sup> cristallisoir, le plus proche du ventilateur n'est pas pris en compte.

Considérant les zones de moindre perturbation, tous les suivis d'évaporation des grès sont effectués pour une même distance de 20 cm du ventilateur ce qui correspond à une vitesse du vent de  $0,23 \pm 0,02 \text{ m.s}^{-1}$ . Cette vitesse équivaut à une force de vent faible correspondant au premier échelon sur l'échelle de Beaufort.

## 1.2. Evaporation des solutions salines

### 1.2.1. Procédure expérimentale

Pour chaque faciès de carrière, les essais d'évaporation ont été menés après saturation de la porosité libre selon la procédure de saturation à 48 heures (Annexe 2) avec de l'eau distillée puis des solutions salines. L'évaporation est suivie avant et après contamination par des solutions salines de NaCl et de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, toutes deux ayant une concentration de 45 g.l<sup>-1</sup>. Pour cette concentration de la solution qui correspond à la plus faible contamination utilisée lors des essais dilatométriques (cf Partie IV-II), les tensions superficielles des solutions sont similaires ( $\approx 74 \text{ dynes.cm}^{-1}$ ), proches de celle de l'eau (cf figure I-34). Cette concentration

modérée au vu des essais à forte concentration, permet un suivi de l'évolution des propriétés de transfert des solutions lors de la mise en place des premiers stades d'altération en fonction de la nature du sel.

Pour chaque faciès, quatre éprouvettes ont été testées après saturation de la porosité  $N_{48}$  à l'eau distillée puis après saturation à 48 heures par les solutions salines, ce qui permet de se soustraire des perturbations liées aux variations pétrographiques (figure IV-22).

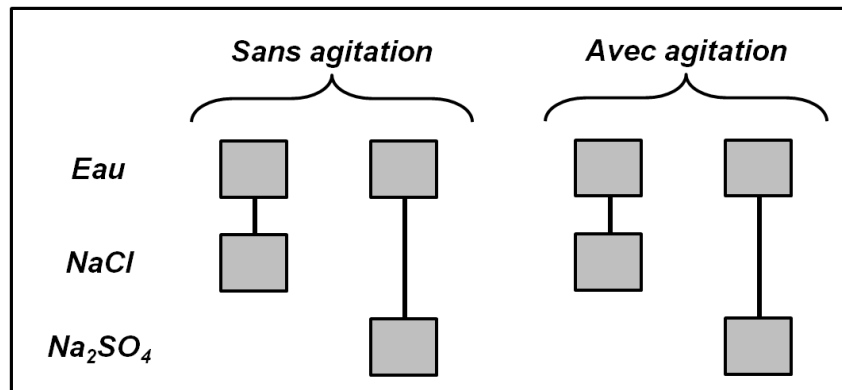


Figure IV-22 : Dénombrement des éprouvettes de test de chaque faciès (diam. 4 cm et haut. 4 cm) lors des expériences d'évaporation d'eau et des solutions salines, sans et avec agitation de l'air.

La diminution de la taille des éprouvettes à 4 cm de hauteur par rapport aux essais pétrophysiques (*cf* II-III.3.3) a permis de :

- réduire la durée du suivi de la désaturation ( $\approx$  72 heures) ;
- positionner la face supérieure évaporante des éprouvettes exactement dans l'axe du flux produit par le ventilateur.

La désaturation est évaluée par un suivi massique en continu avec un pas de 5 minutes par des balances d'une précision de 0,01 g.

### 1.2.2. Traitement des courbes d'évaporation

Quatre paramètres physiques susceptibles d'évoluer en fonction de la nature des solutions et de l'agitation de l'air ont été retenus pour interpréter le mode de désaturation des réseaux poreux :

- le flux capillaire,  $F$ , qui décrit la cinétique de désaturation lors de la première phase d'évaporation, principalement gouverné par les facteurs externes (T, HR et vent) ;
- la saturation hydrique critique,  $Sc$ , qui correspond au pourcentage d'eau restant à évaporer à la fin de la phase de désaturation capillaire ;
- le coefficient de diffusion,  $D^*$ , caractéristique de la seconde phase d'évaporation à flux variable et qui est fortement dépendant des caractéristiques des milieux poreux ;

- la saturation résiduelle,  $N_{resid}$ , qui correspond à la quantité d'eau restant dans la porosité. Cette valeur étant fonction de la durée expérimentale et de l'équilibre entre le matériau et l'atmosphère, elle a été calculée, à titre comparatif, après une durée arbitrairement fixée à 68 h pour tous les faciès.

La détermination de la durée de la phase capillaire *sensu-stricto* est délicate graphiquement et varie selon l'opérateur. Afin de s'affranchir de ces erreurs, le dernier point de mesure pour lequel le coefficient de régression du flux capillaire est supérieur à  $r^2 > 0,995$  a été déterminé par un programme de calcul. La saturation hydrique critique  $Sc$  est déterminée selon la même procédure. Le coefficient de diffusion  $D^*$  a été calculé à partir du point de saturation hydrique critique et sur une durée d'une heure en fonction de la racine carrée du temps. Cette méthode de détermination des paramètres d'évaporation est utilisée pour toutes les séries et valide la comparaison d'un faciès à l'autre.

Le calcul du nombre de pecllet  $Pe$  (cf Partie I-III.3.1) a été effectué pour un pas de mesure de quatre heures selon l'équation I-43.

La diffusivité de l'ion varie avec la nature et la concentration d'électrolytes en solution (Rard et Miller, 1979a et 1979b) et varie donc au cours de l'évaporation. La valeur du coefficient de diffusivité considérée a été choisie en se fondant sur les concentrations initiales des solutions de contamination, soit  $D_{NaCl} = 1,48.10^{-9} \text{ m}^2.s^{-1}$  et  $D_{Na_2SO_4} = 0,85.10^{-9} \text{ m}^2.s^{-1}$ .

### 1.3. Détermination des profils de distribution des sels

Après le suivi massique d'évaporation des solutions salines, les éprouvettes sont sorties, démaillotées puis mises sous vide afin de "figer" les sels et d'en préserver la distribution, avant d'être stockées dans une étuve à 60°C.

Après le grattage des sels en surface, le prélèvement des poudres a été effectué par percement à différentes profondeurs depuis la surface d'évaporation (5, 12, 20, 27 et 35 mm). La procédure de mise en solution des poudres et d'extraction des sels s'appuie sur le protocole de la norme italienne NORMAL 13/83 (Normal, 1983). Après séchage des poudres dans une étuve à 60°C, leur mise en solution se fait pour une constante de dilution de 1g de poudre pour 100ml d'eau ultra-pure, de résistivité inférieure à 18 MΩ/cm, obtenue par le système Milli-QPlus (Millipore®). Les dilutions sont soumises à une agitation dans un récipient en verre à fond plat à l'aide d'un barreau aimanté durant 72 heures pour parfaire la dissociation. Elles sont ensuite prélevées avec des seringues à usage unique puis filtrées sur un filtre "CI Millex" (Millipore®, filtre composé d'une membrane PTFE de 25 mm de diamètre et éliminant les particules supérieures à 0,2 μm).

Les argiles étant des minéraux présentant des charges de surface, trois blancs contenant des poudres de grès sain sont préparés et analysés afin de s'assurer que le dosage des ions correspond bien à la contamination en sel des éprouvettes.

Les solutions ainsi préparées ont été analysées par chromatographie ionique (système Dionex® DX-320). La précision sur le dosage quantitatif des ions est dépendante des courbes d'étalonnage dont les déviations autorisent une évaluation de la précision inférieure ou égale à 0,002% de teneur en ions. Le principe de la mesure est reporté en Annexe 6.

## 2. Modifications des propriétés de transfert de fluide

### 2.1. Influence de l'agitation de l'air sur les paramètres d'évaporation

Pour des conditions identiques (température, gradient d'humidité relative), le séchage des grès saturés d'eau est plus rapide que celui des surfaces d'eau libres (tableau IV-6 et 7). L'influence de l'agitation de l'air est plus limitée sur les grès ( $\approx \times 2,5$ ) que sur les surfaces d'eau libres pour lesquelles les cinétiques sont multipliées par 6 (*cf* §1.1.2). Les mouvements de convection entraînent des échanges plus importants à l'interface eau-air dans les cristallisoirs tandis que pour les grès, cet effet est inhibé par la finesse des capillaires moins prompts à laisser passer le vent. Ceci souligne le rôle clé de la connectivité dans le processus de désaturation des roches.

<i>Sans agitation</i>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>
$F \cdot 10^{-3} (g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$	17,2 ±2,5	18,1 ±0,1	19,7 ±1,1	18,0 ±2,0	16,5 ±0,4
$Sc (\%)$	38 ±2	45 ±1	53 ±1	46 ±4	67 ±2
$D^* \cdot 10^{-2} (g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1/2})$	6,3 ±0,1	5,9 ±0,1	5,5 ±0,1	5,1 ±0,2	5,1 ±0,3
$N_{résid.} (\%)$	11,4 ±0,6	16,7 ±0,8	18,1 ±0,9	11,2 ±1,6	25,2 ±0,5
<i>Avec agitation</i>	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>
$F \cdot 10^{-3} (g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1})$	50,0 ±5,0	52,7 ±4,0	49,2 ±1,9	52,3 ±3,5	48,4 ±1,6
$Sc (\%)$	60 ± 13	63 ±1	76 ±4	69 ±1	80 ±8
$D^* \cdot 10^{-2} (g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1/2})$	8,8 ±0,2	8,8 ±0,1	6,9 ±0,1	7,2 ±0,2	5,3 ±0,8
$N_{résid.} (\%)$	10,3 ±1,3	14,6 ±0,5	16,0 ±0,8	16,9 ±1,0	23,5 ±5,0

Tableau IV-7 : Paramètres d'évaporation sans et avec agitation de l'air. Moyenne sur deux échantillons.

L'impact de l'agitation au niveau de la surface évaporante sur les paramètres de transfert est néanmoins significatif, malgré la puissance modérée du vent ( $v = 0,23 \pm 0,02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le vent est à l'origine des évolutions suivantes (tableau IV-7 et figure IV-23) :

- un accroissement du flux capillaire  $F$  d'un facteur multiplicatif de 2,5 à 2,9 ;
- une augmentation de la teneur hydrique critique  $Sc$  comprise selon les faciès, entre 20% et 60% ;
- un accroissement de la vitesse de diffusion  $D^*$  de 5% à 50% selon les faciès ;
- une modification très limitée de la quantité d'eau résiduelle finale.

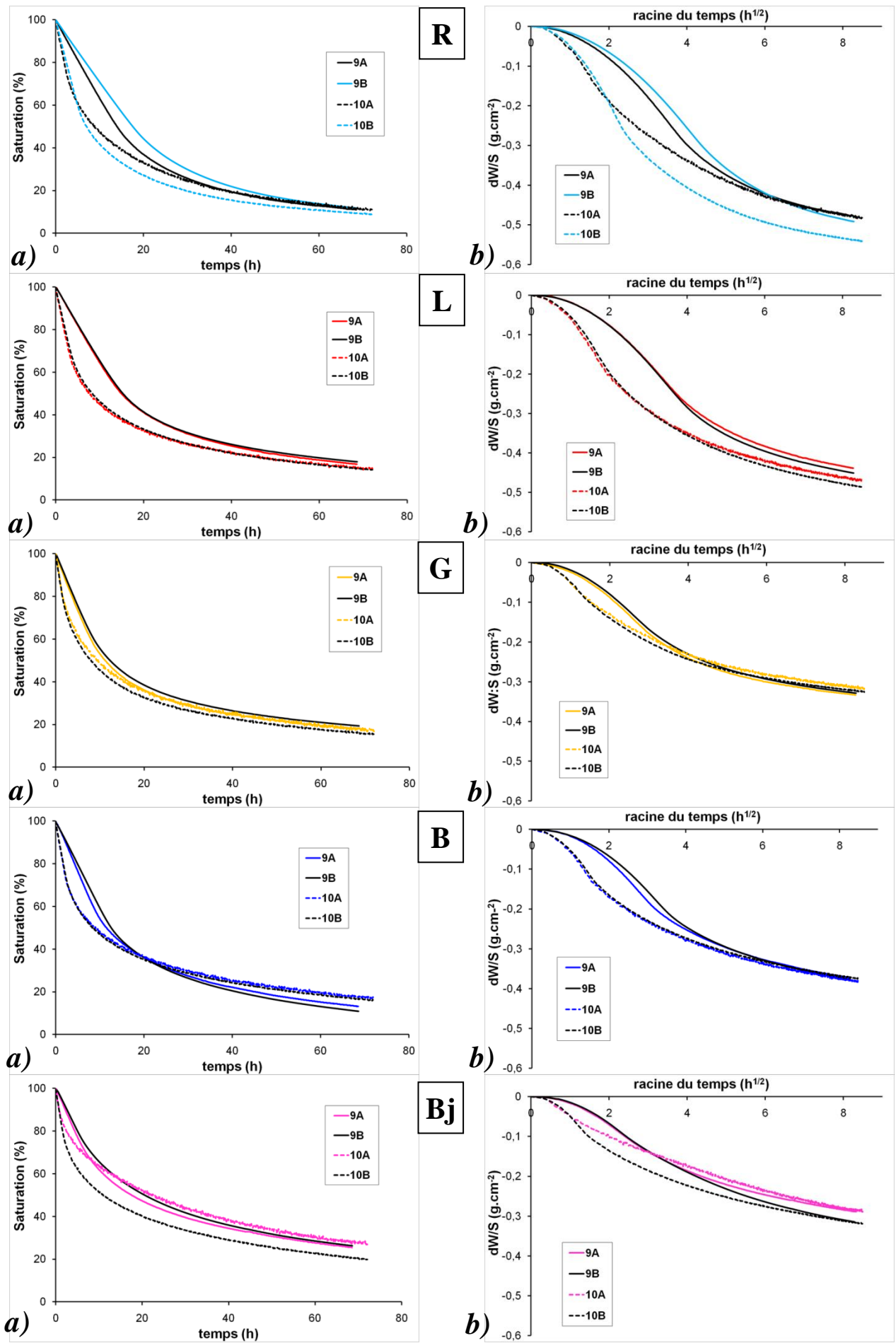


Figure IV-23 : Courbes d'évaporation des faciès gréseux sans agitation de l'air (trait plein, 9A et 9B) et avec agitation de l'air (trait en pointillé, 10A et 10B) de deux éprouvettes (haut. 4 cm et diam. 4 cm). a) Représentation de la désaturation en eau (%) en fonction du temps ; b) Représentation de la perte de masse en eau en fonction de la racine carrée du temps. Les lots 9 et 10 ont subi par la suite la contamination respectivement en NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'effet du vent est détecté d'un point de vue graphique (figure IV-23b) par une courbe sigmoïde inverse dont le point d'inflexion apparaît plus précocément. L'importance des modifications peut également être appréciée qualitativement par l'aire développée entre les courbes respectivement sans et avec agitation.

L'augmentation de la vitesse du flux  $F$  fournit une indication sur la sensibilité des grès à la désaturation capillaire tandis que celle de la saturation  $Sc$  renseigne sur la persistance dans le temps de cette phase. L'analyse combinée de ces deux paramètres suggère que l'agitation de l'air affecte davantage les faciès R, L et dans une moindre mesure B que le grès Bj. Les turbulences aérauliques au voisinage des surfaces d'évaporation favorisent une vitesse de transfert capillaire plus élevée. En contrepartie, les volumes d'eau ainsi évaporés sont généralement plus faibles et l'agitation de l'air conduit à une rupture plus précoce de la continuité hydraulique.

La rupture prématurée du flux hydraulique entraîne une proportion d'eau liquide plus importante dans le réseau poreux au détriment de la phase vapeur. Les transferts de fluide étant plus rapides en phase liquide qu'en phase vapeur, l'augmentation de la quantité d'eau liquide restant à évaporer justifie l'augmentation de ces deux paramètres, saturation critique  $Sc$  et coefficient de diffusion  $D^*$  (figure IV-24).

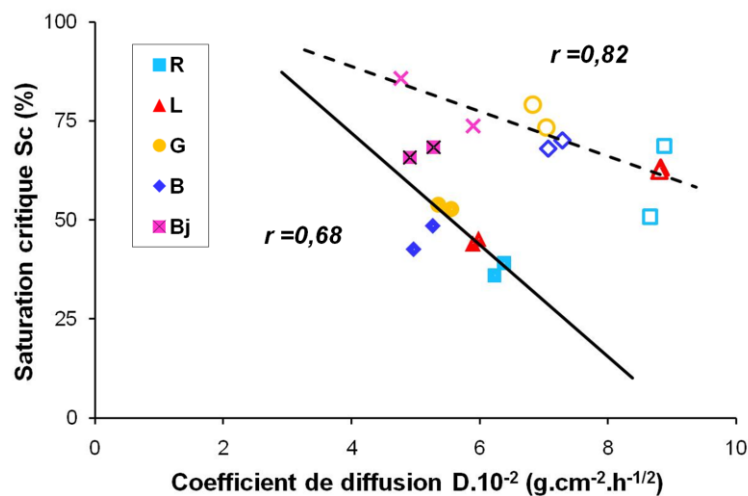


Figure IV-24 : Corrélation entre les valeurs de saturation hydrique critique  $Sc$  et les coefficients de diffusion reflétant les transferts en milieu insaturé, sans agitation de l'air (symbole plein), et avec agitation de l'air (symbole vide).

Au cours de la seconde phase et avec l'agitation de l'air, l'anti-corrélation entre le coefficient de diffusion  $D^*$  et la saturation  $Sc$  est maintenue. Ce coefficient  $D^*$  est d'autant plus augmenté que les faciès sont plus poreux et plus capillaires comme c'est le cas pour les faciès L et R. L'évolution de ces paramètres pour le faciès Bj, le plus argileux, est en revanche la moins prononcée.

La sensibilité au vent permet une décomposition des phénomènes mis en jeu. L'impact de l'agitation de l'air est majeur au cours de la phase de transfert capillaire, l'évaporation s'effectuant à la surface de l'éprouvette. Il souligne le rôle prédominant de ce facteur externe sur les premiers stades de l'évaporation. Au fur et à mesure du séchage, le vent perd de son influence et les transferts sont gouvernés par les caractéristiques microstructurales des réseaux (tortuosité et connectivité) où la quantité d'argiles et la qualité des interconnexions deviennent prépondérantes dans le processus d'ensemble.

## 2.2. Effet de la nature de la solution sur le séchage

L'évaporation des solutions en milieu poreux fait intervenir plusieurs processus qui s'exercent de manière conjointe :

- le transport des ions en solution par deux phénomènes, l'advection et la diffusion ;
- la cristallisation du sel au fur et à mesure de la désaturation.

Il s'agit donc de préciser la capacité de migration des solutions salines dans les grès par un suivi temporel de la désaturation et de repérer les sites préférentiels de cristallisation.

L'estimation de l'influence de l'agitation de l'air sur le transfert des solutions salines n'est envisageable que dans le cas particulier où les deux éprouvettes de grès présentent à l'origine des comportements identiques au séchage. C'est le cas pour les faciès L, G et B (figure IV-23a).

Afin de mieux visualiser les premiers stades de séchage, l'exploitation des cinétiques de désaturation est faite en fonction de la racine carrée du temps.

### 2.2.1. Chlorure de sodium

L'évaporation des grès montre des variations significatives après saturation par une solution de NaCl par rapport à une saturation par l'eau distillée.

En absence de vent, le flux capillaire  $F$  est ralenti d'environ  $31 \pm 2\%$  à l'exception du faciès Bj. La durée de cette phase capillaire est également réduite de sorte que la saturation hydrique critique  $Sc$  est fortement augmentée jusqu'à des valeurs moyennes de  $85 \pm 5\%$  (figure IV-25). L'essentiel de la solution saline s'évapore donc lentement par un mécanisme de transport mixte au sein du réseau. Les caractéristiques de la solution saline sur la dynamique de séchage interviennent ainsi dès les premières heures et conditionnent le transport ultérieur de la solution. Le coefficient de diffusion  $D^*$  est diminué modérément (de 10 à 30% selon les faciès, de  $4,5 \pm 1,0$  contre  $5,6 \pm 0,5 \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1/2}$  pour l'eau) et justifie l'augmentation importante de la saturation résiduelle  $N_{résid}$  (32% contre 15% pour l'eau) (figure IV-26a). Ce ralentissement global résulte des propriétés de la solution saline.



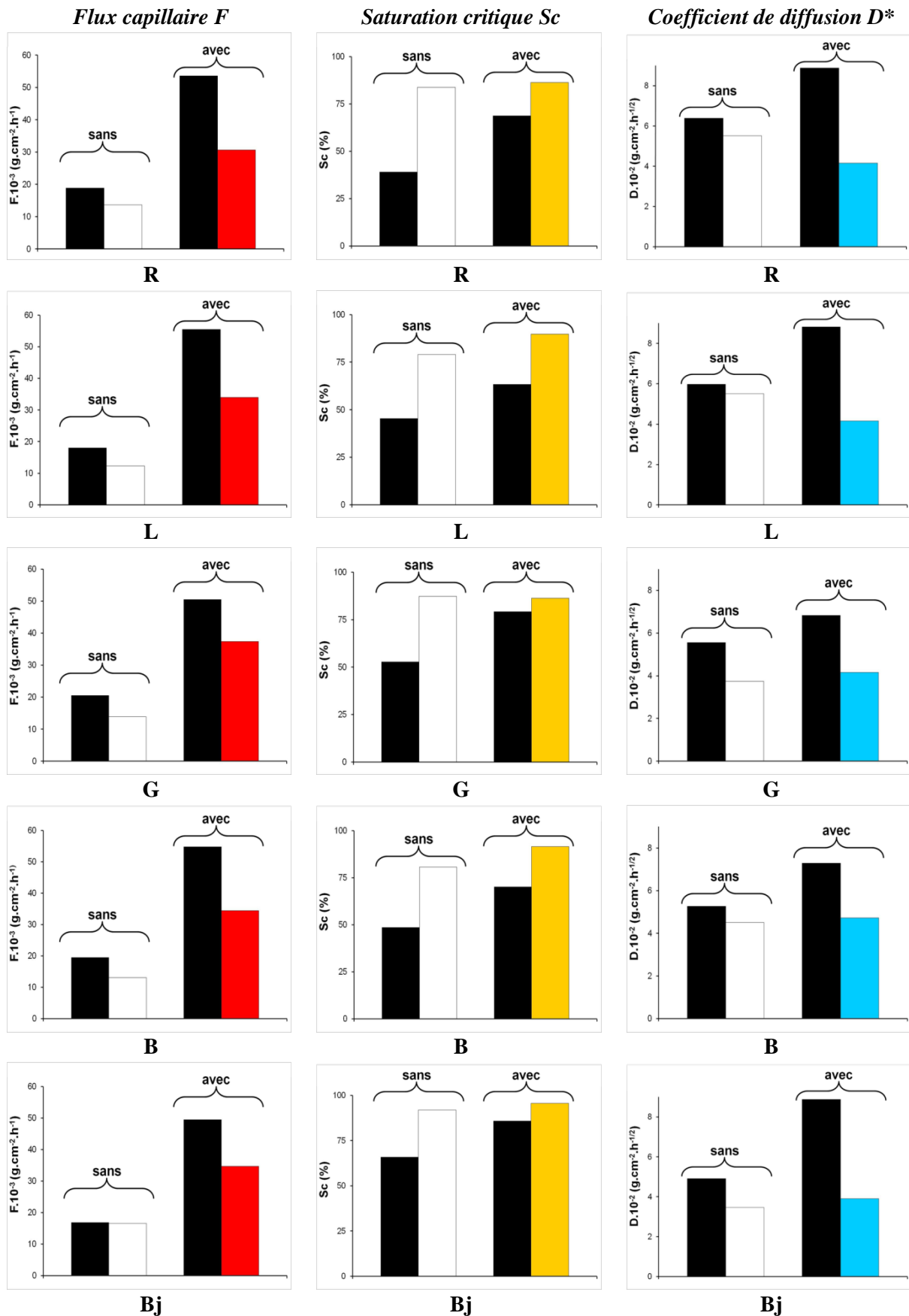


Figure IV-25 : Evolution des paramètres caractéristiques du processus d'évaporation avant et après contamination par une solution de NaCl ( $45 \text{ g.l}^{-1}$ ), en absence (sans) et en présence (avec) de vent. Barre noire : eau distillée ; barre blanche et colorée : solution saline.

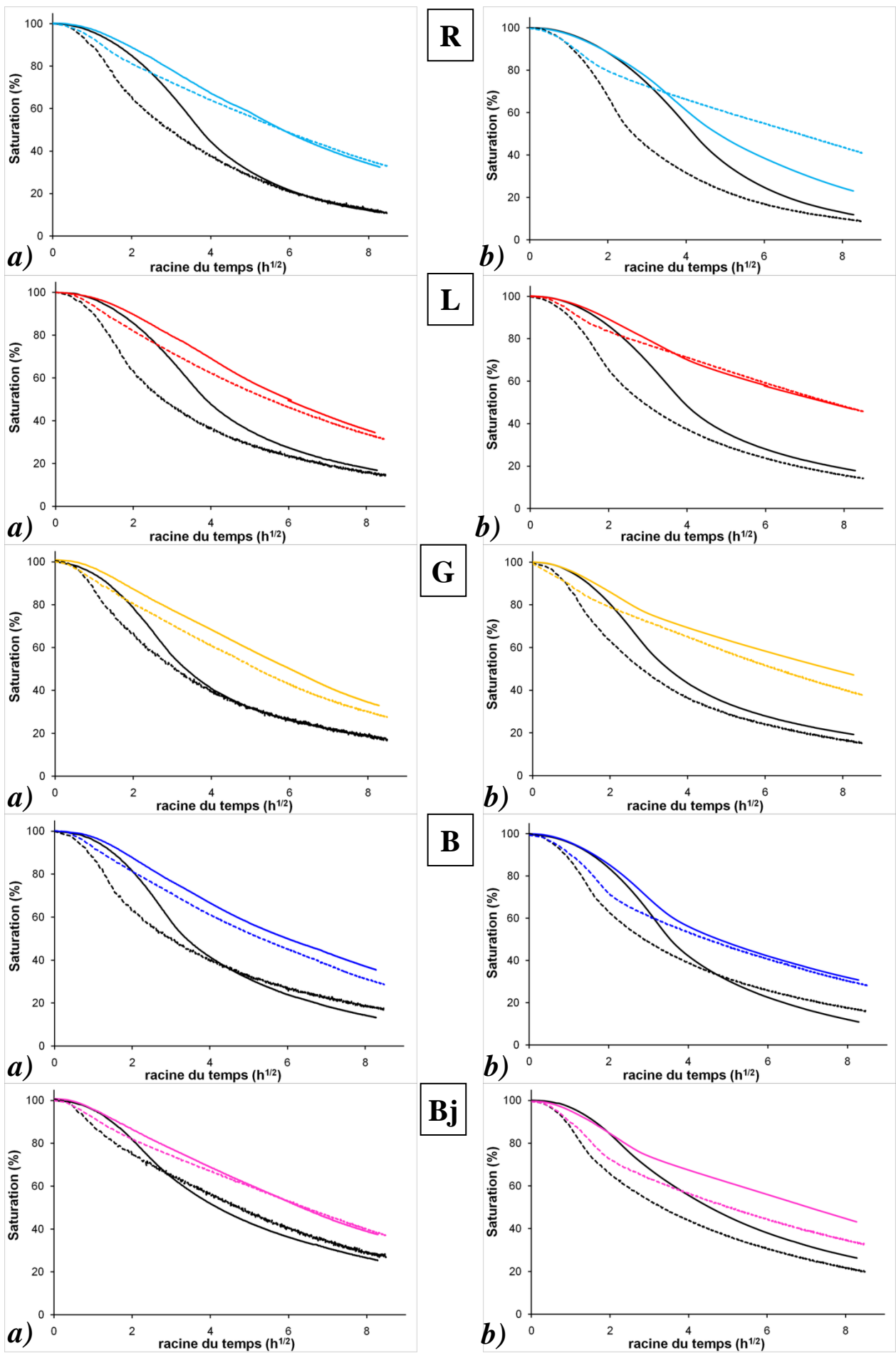


Figure IV-26 : Courbes d'évaporation des faciès gréseux sans agitation de l'air (trait plein) et avec agitation de l'air (trait en pointillé) de deux éprouvettes (haut. 4 cm et diam. 4 cm). a) NaCl ; b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les courbes noires représentent l'évaporation du grès saturé par de l'eau.

Le ralentissement du flux capillaire, contrôlé par les facteurs externes d'évaporation, résulte de la contamination par la solution saline. Cela entraîne une diminution de l'activité de la solution de percolation (l'humidité relative d'équilibre du NaCl est égale à 75% contre 100% pour l'eau), et réduit ainsi le gradient d'humidité relative existant entre les conditions environnementales et la solution qui s'évapore. L'évolution de la saturation hydrique critique  $Sc$  et du coefficient de diffusion  $D^*$  témoigne de l'influence des caractéristiques des solutions salines, due en particulier à l'augmentation de la tension superficielle et de la viscosité en présence d'électrolyte en solution.

Avec l'agitation de l'air, les processus sont amplifiés : la saturation critique  $Sc$  augmente (91% contre 70% pour l'eau en moyenne) tandis que le coefficient de diffusion  $D^*$  est globalement diminué ( $D^* = 4,0 \pm 0,7 \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$ ) par rapport à celui calculé pour l'eau, bien que des différences persistent selon les faciès. Ainsi, pour le NaCl, l'effet du vent se traduit par un accroissement de  $F$ , une légère augmentation de  $Sc$ , une stabilisation de  $D^*$  pour les faciès B, Bj et G mais une diminution de  $D^*$  pour les grès R et L (figure IV-25). Ces modifications de comportement apparaissent très clairement sur la forme des courbes "sigmoïdes" caractéristiques des transferts au cours du séchage (figure IV-26a).

La désaturation est pratiquement linéaire en fonction de la racine carrée du temps, mettant en évidence un passage rapide d'un transfert par capillarité à un mécanisme de transfert mixte, liquide-vapeur, qui devient rapidement prédominant. Cette caractéristique dans le processus de désaturation est fortement dictée par la nature de la solution saline. Les conditions expérimentales d'évaporation (avec agitation ou non) et les propriétés des faciès gréseux n'ont qu'un effet secondaire sur le drainage de la solution de NaCl.

### 2.2.2. Sulfate de sodium

Le séchage des grès après contamination par la solution de sulfate de sodium évolue de la même manière que pour le NaCl par rapport à l'eau (figures IV-26b et 27). L'influence du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur le séchage est cependant moins marquée que pour le NaCl. La contamination en sulfate de sodium des solutions induit :

- un ralentissement du flux capillaire  $F$  de  $15 \pm 6\%$  sans agitation de l'air, à l'exception du faciès Bj qui ne montre pas de différence significative, et de  $23 \pm 10\%$  en moyenne en présence de vent. L'humidité relative d'équilibre du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  étant plus élevée que celle du NaCl, il en résulte une différence d'HR entre la solution et l'HR de l'enceinte ( $\approx 33\%$ ) plus faible pour le NaCl que pour le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ceci justifie que le flux capillaire soit plus fortement ralenti pour le NaCl ;
- une augmentation de la saturation hydrique critique  $Sc$  avec la contamination en sulfate de sodium ( $73 \pm 15\%$  sans agitation et  $84 \pm 8\%$  avec agitation de l'air) ;
- des valeurs de coefficient de diffusion  $D^*$  plus faibles que pour l'eau, égales à  $4,8 \pm 0,8.10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$  sans agitation de l'air et de  $4,4 \pm 0,7.10^{-2} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$  avec agitation de l'air.

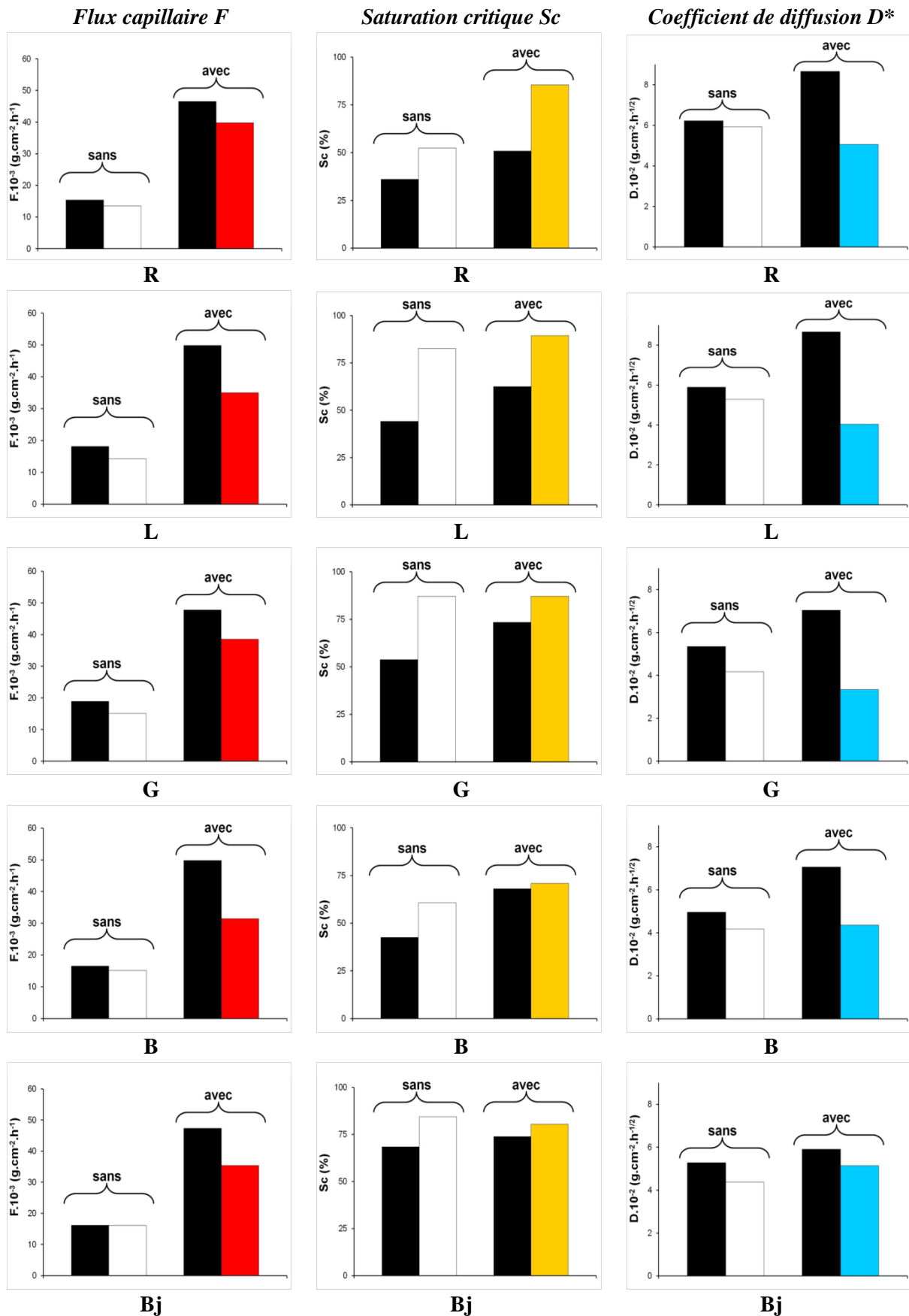


Figure IV-27 : Evolution des paramètres caractéristiques du processus d'évaporation avant et après contamination par une solution de  $Na_2SO_4$  ( $45 \text{ g.l}^{-1}$ ), en absence (sans) et présence (avec) de vent. Barre noire : eau distillée ; barre blanche et colorée : solution saline.

L'analyse des courbes de désaturation en fonction de la racine carrée du temps met au jour des différences significatives (figure IV-26b). En début de séchage, il existe une période au cours de laquelle les courbes de désaturation sont proches de celles de l'eau distillée. Ceci atteste d'une phase de transfert capillaire, beaucoup plus longue que pour une contamination par du NaCl. Graphiquement, cela s'exprime par la conservation de la forme sigmoïde qui témoigne d'une désaturation en 2 étapes, rapide puis plus lente. La persistance de cette phase capillaire pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  justifie que les valeurs de saturation critique  $Sc$  soient plus faibles que pour une solution de NaCl et, par conséquent, que les quantités de solution restant à évaporer soient proportionnellement moins importantes.

Bien que le calcul du coefficient de diffusion  $D^*$  met en évidence une valeur supérieure pour la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  par rapport au NaCl, les courbes montrent lors des dernières heures du séchage, des pentes inférieures à celles du NaCl. Cette différence entre le graphique et le calcul semble se justifier par l'évolution des cinétiques de séchage selon le type de sel. En effet, le NaCl favorise une rupture hydraulique très précoce et le passage à un régime de désaturation constante en fonction de la racine carrée du temps, dès les premières heures du séchage. Graphiquement, ceci gomme la forme sigmoïde des courbes d'évaporation. La phase capillaire étant plus longue, la forme sigmoïde des courbes est conservée avec la contamination en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Le calcul du coefficient de diffusion pour ces deux sels traduit alors de deux mécanismes de transferts différents. En considérant la dernière partie des courbes de séchage des grès contaminés en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , un coefficient de diffusion tardif est calculé. La plus faible vitesse de diffusion ( $2,9 \pm 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ g.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1/2}$  de moyenne sans et avec vent) se justifie par une plus forte viscosité de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en comparaison du NaCl ; à concentrations massiques égales comme c'est le cas ici, les viscosités des solutions salines sont égales à  $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$  pour le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contre  $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ , pour le NaCl à  $45 \text{ g.l}^{-1}$  (Handbook of chemistry and physics, 1980).

Les quantités de solutions  $N_{\text{résid}}$  sont ainsi logiquement plus importantes après le drainage d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  que d'une solution de NaCl. Elles peuvent être interprétées comme le résultat d'un plus fort piégeage de solution, en particulier pour les faciès G et surtout L (figure IV-26b).

La cinétique de désaturation d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  apparaît plus sensible aux conditions environnementales (effet du vent) et aux propriétés des faciès gréseux. Certaines particularités doivent être relevées :

- sans agitation de l'air, les courbes de désaturation des faciès R et B sont très proches de celles de l'eau. Pour ces deux faciès, la durée de transfert capillaire est plus importante, ce qui se traduit par des valeurs de saturation critique  $Sc$  plus faibles. La proportion élevée de macropores et la bonne connectivité du grès Vosgien R justifie la plus forte vidange de solution lors du transfert capillaire. Cette explication ne justifie toutefois pas les comportements des faciès B et Bj qui présentent une proportion équivalente de macropores. La plus forte désaturation capillaire du faciès B peut être rapprochée d'une plus faible quantité de minéraux argileux que dans le faciès Bj

(6% contre 9%). Les faciès contenant des quantités équivalentes de minéraux argileux aux faciès B (G et L), sont en revanche plus microporeux. Ainsi, le drainage par transfert capillaire d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  perdure d'autant plus dans le temps que les faciès sont plus macroporeux et peu argileux ;

- avec l'agitation de l'air, les faciès G et L montrent peu de différences tandis que pour les faciès B<sub>j</sub> et dans une moindre mesure B, les transferts sont favorisés. Graphiquement, cela s'exprime par l'importance de l'aire entre les deux courbes de désaturation. *A contrario*, après une période de désaturation rapide sous l'effet du vent, le grès Vosgien R présente un fort ralentissement de la désaturation (figure IV-26b, courbe bleu pointillée). Cette évolution témoigne du blocage des pores qui inhibe les transferts vers la surface et favorise le piégeage de solution. Pour ce faciès R, le fort ralentissement du transfert de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec l'agitation de l'air résulte de la cristallisation des sels non seulement en surface mais surtout au sein du réseau. Ce blocage partiel des pores sous la surface est en accord avec l'image de la distribution des sels (figure IV-28).

### 2.3. Conclusion

Le sel perturbe fortement le processus de séchage par rapport à l'évaporation de grès saturés par de l'eau. La présence d'ions en solution est à l'origine :

- d'une diminution du flux capillaire  $F$  ;
- d'une diminution du coefficient de diffusion  $D^*$  ;
- d'une augmentation de la saturation hydrique critique  $Sc$ .

Cette évolution se vérifie pour les deux sels testés.

L'effet du vent conduit à un accroissement des paramètres  $F$  et  $Sc$ . L'évolution du coefficient de diffusion  $D^*$  est beaucoup plus sensible aux caractéristiques de la solution. Pour l'eau,  $D^*$  est systématiquement augmenté tandis que pour les saumures, le coefficient  $D^*$  est en général peu différent ou légèrement réduit par rapport à sa valeur sans agitation. La diffusion est davantage gouvernée par les caractéristiques des solutions que par les paramètres externes qui influent sur l'évaporation.

Le transfert capillaire des solutions de  $\text{NaCl}$  est quasi inexistant et très vite, la désaturation devient constante en fonction de la racine carrée du temps et persiste dans le temps. En revanche pour des solutions de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la phase capillaire est maintenue plus longtemps avant d'évoluer progressivement vers un transfert constant mais plus lent. Ce régime de transfert constant et plus lent témoigne de la plus forte viscosité de la solution.

Le drainage d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est plus sensible aux propriétés des faciès et aux conditions de séchage (vent) que celui d'une solution de  $\text{NaCl}$ . A la rupture du flux hydraulique, l'apparition de cristaux de sel en surface et dans les pores contribue au ralentissement de la cinétique de désaturation, notamment pour la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

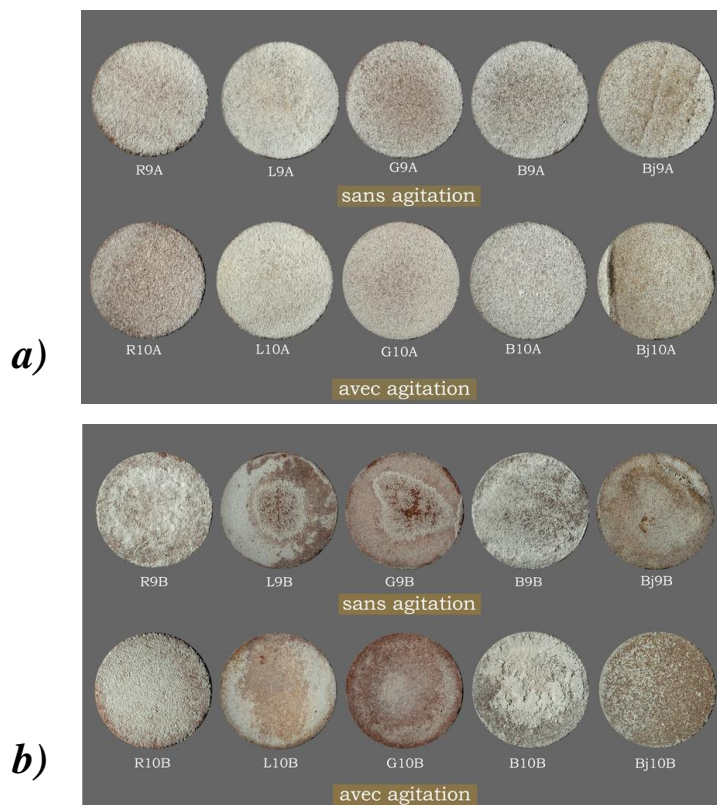


Figure IV-28 : Aspects des cristallisations sur la surface évaporante des faciès gréseux après séchage des éprouvettes. *a)* Sans agitation de l'air lors du drainage de la solution contaminée en chlorure de sodium à  $45 \text{ g.l}^{-1}$  ; *b)* Avec agitation de l'air lors du drainage de la solution contaminée en sulfate de sodium à  $45 \text{ g.l}^{-1}$ .

### 3. Mécanisme de transport des ions et répartition des sels

#### 3.1. Dualité entre advection et diffusion

L'évolution du nombre de Peclet lors du séchage permet de distinguer les modes de transferts d'ions selon la nature des sels (figure IV-29).

Pour une solution de NaCl, le transport des ions se fait essentiellement par diffusion, quels que soient les faciès et les conditions expérimentales de séchage. L'agitation de l'air favorise le transfert des ions par advection mais cet effet disparaît rapidement au profit du mécanisme de diffusion (figure IV-29a).

En revanche pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et sans vent, le transport des ions s'effectue par advection pendant les premières heures avant que le mécanisme de diffusion devienne majoritaire. L'advection est maintenue plus longtemps, en particulier pour les faciès Bj et R. Avec le vent, la tendance est rompue : après un transfert par advection plus prononcé mais moins durable, la diffusion redevient le mécanisme prédominant, pour tous les faciès y compris pour les faciès R et Bj.

L'importance du processus d'advection en début de séchage constitue une différence significative dans le transport des ions issus des sels sulfatés par rapport aux chlorures.

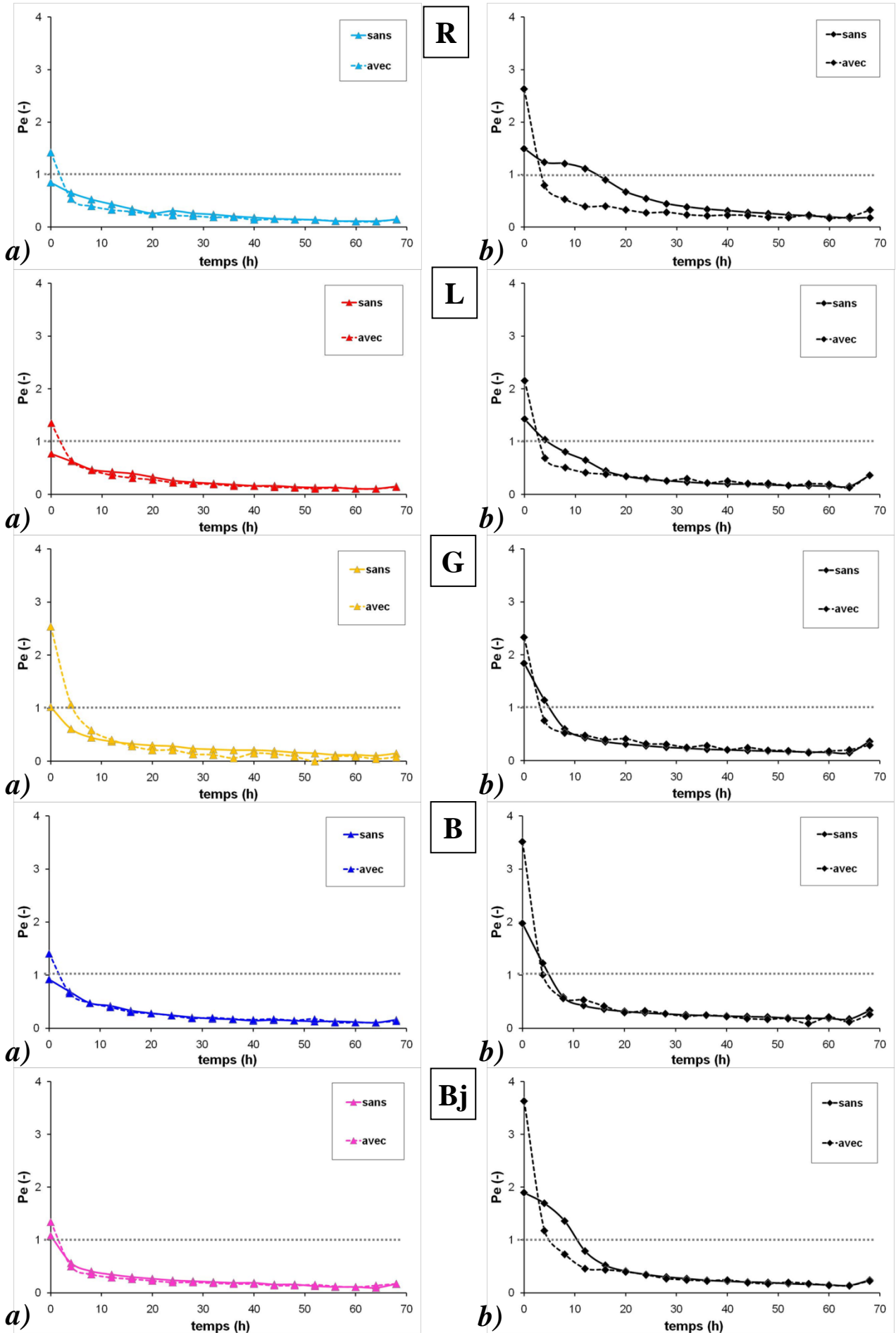


Figure IV-29 : Evolution du nombre de Peclet par faciès au cours des évaporations, sans agitation de l'air (trait plein) et avec agitation de l'air (trait en pointillé), après saturation de la porosité libre  $N_{48}$  : a) NaCl ; b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



### 3.2. Distribution des sels

Les résultats chromatographiques des cations contenus dans les poudres prélevées (Annexe 6) montrent des quantités en ions potassium non négligeables, voire supérieures aux quantités d'ions sodium. Ce fait suggère que lors du drainage des solutions salines ou de la mise en solution des poudres prélevées, un échange cationique lié à la présence de minéraux argileux s'est produit. L'interprétation des dosages des cations est donc périlleuse et a été abandonnée.

L'exploitation s'est donc focalisée sur les anions (figure IV-30) qui montrent des différences significatives de répartition entre le NaCl et le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'analyse des profils de distribution des ions Cl<sup>-</sup> suggère une mobilisation des sels seulement en sub-surface, et qui n'affecte que les 10 premiers millimètres en profondeur. Au-delà de cette profondeur et jusqu'à 35 mm, la concentration en ions Cl<sup>-</sup> est constante, voisine de 0,05% massique. Avec le séchage, les sels cristallisent sur place après homogénéisation des concentrations ioniques. Cette morphologie "plate" des profils conforte l'identification du processus de diffusion, largement dominant pour les contaminations en chlorure de sodium. Il n'y a, par conséquent, pas eu de remobilisation des ions des parties profondes vers la surface au cours de la désaturation. L'enrichissement en sel à la surface est d'autant plus perceptible que les grès sont plus capillaires (L et R). L'effet du vent, sensible seulement sur cette profondeur de 10 mm, est globalement faible bien qu'il favorise le transfert des ions vers la surface (faciès R, L et B). Ces profils sont en accord d'une part avec la détection d'un court processus d'advection uniquement présent lors de l'agitation de l'air (figure IV-29) et d'autre part, d'un point de vue macroscopique, avec le caractère très homogène des sels visibles à la surface des grès (figure IV-28a).

La répartition des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> diffère nettement des profils des chlorures. Si l'on retrouve un enrichissement en sub-surface jusqu'à 12 mm de profondeur, les teneurs détectées dans les parties profondes montrent des fluctuations significatives. Ces variations reflètent leur remobilisation dans les parties profondes, avec des enrichissements ou des appauvrissements locaux. Ce processus est perceptible jusqu'à des profondeurs de 20 à 25 mm depuis la surface. L'agitation de l'air favorise et amplifie globalement le mécanisme d'advection des sels qui sont progressivement drainés vers la surface. Cette remobilisation inhomogène des sulfates se corrèle assez bien avec le caractère chaotique des cristallites à la surface des grès (figure IV-28b). Il en résulte de grandes différences d'aspect selon les faciès. Le grès Vosgien R, pour lequel l'advection est confirmée, montre encore un comportement singulier. La forte teneur en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en surface mais aussi à 5 mm de profondeur (figure IV-30b) conduit à des cristallisations qui participent au blocage des pores. Il s'ensuit un ralentissement de la cinétique de désaturation (figure IV-26b). Ce phénomène n'est réellement observable que pour R, le faciès le moins argileux et le plus macroporeux. Ce comportement particulier pourrait être lié à sa plus faible teneur en argile et donc à des forces d'interaction et des propriétés de rétention des solutions plus faibles menant à une plus forte incidence des conditions extérieures sur le transfert des solutions de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

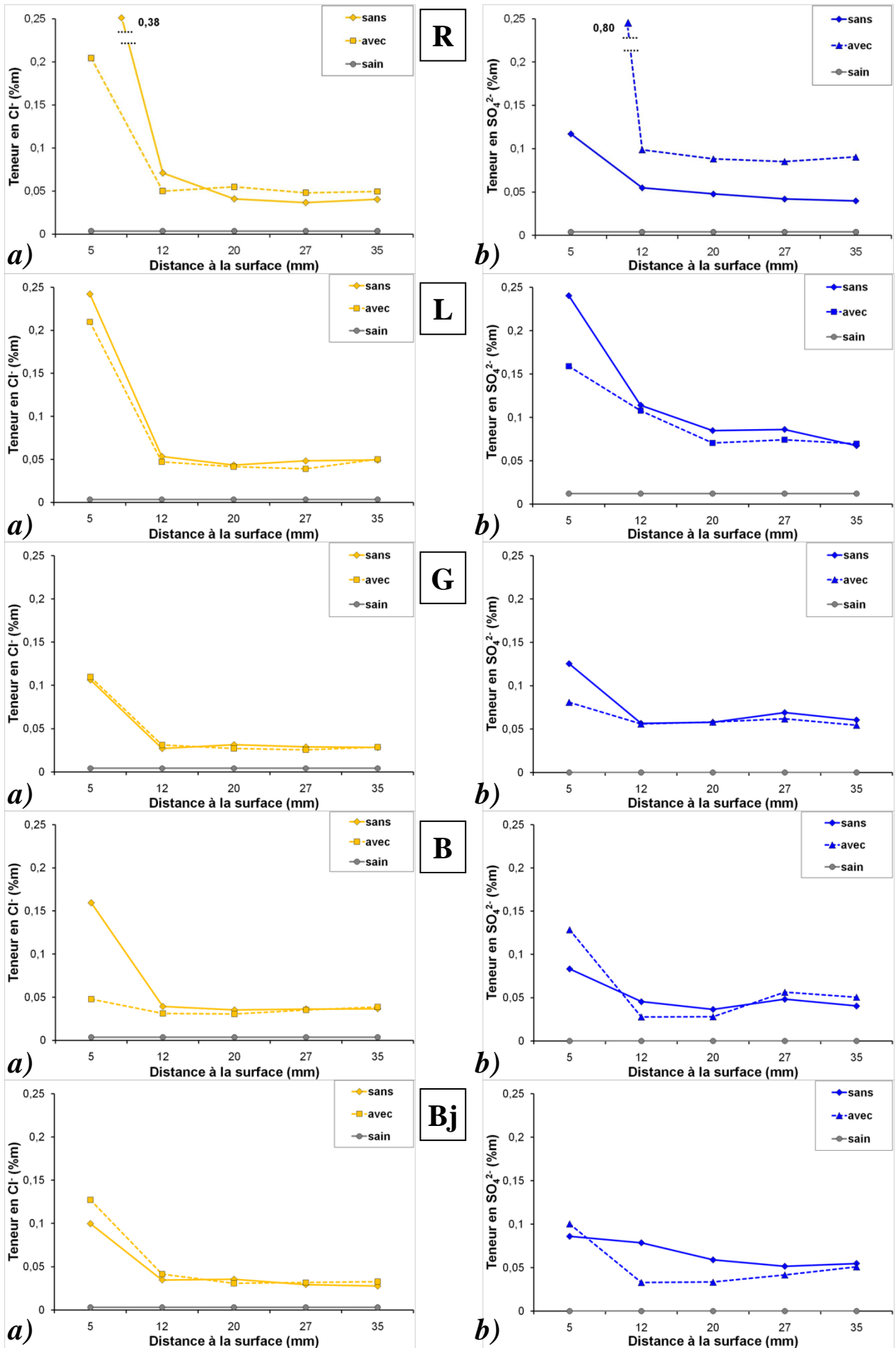


Figure IV-30 : Distribution des anions en fonction de la distance à la surface évaporante, en pourcentage massique d'ions dans les différents faciès, sans agitation de l'air (trait plein) et avec agitation de l'air (trait en pointillé).  
 a)  $\text{Cl}^-$  ; b)  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### 4. Conclusion

L'introduction de sel dans les solutions de percolation génère de fortes modifications du séchage des grès. L'apparition de cristaux de sel en surface et dans la porosité diminue les cinétiques de transfert et favorise le piégeage des solutions. Cet effet est d'autant plus accentué que les conditions extérieures favorisent l'évaporation des solutions. La présence d'agitation de l'air entraîne une augmentation du flux capillaire mais une rupture plus précoce de la continuité hydraulique.

La répartition des ions dans les milieux diffère selon la nature des saumures. La cinétique de transfert de fluide, le mode de transport des ions et leur répartition dépendent des propriétés des grès et des conditions extérieures dans le cas d'une solution de sulfate de sodium. *A contrario*, l'évaporation d'une solution de chlorure de sodium révèle que les propriétés du NaCl prédominent sur celles des grès et des conditions extérieures, qui n'induisent que peu de modifications sur le séchage et la distribution des sels. Seule la fraction la plus externe du NaCl disponible dans les grès est remobilisée et se concentre à la surface.

#### IV. CONCLUSION

Les différentes expérimentations mises en place pour décrire le processus de dégradation par les sels ont permis de discriminer les faciès de grès par :

- l'application d'un test dérivé du protocole normalisé EN 12370 et le suivi de l'évolution des grès avec les cycles de cristallisation/dissolution à différentes échelles ;
  - un suivi dilatométrique sous l'effet de deux sels et pour des degrés de contamination croissants ;
  - l'analyse des paramètres d'évaporation des grès, pour deux types de sel et une modification des conditions de séchage.
- L'évolution massique des grès avec les cycles d'altération par les sels discrimine fortement le grès Vosgien R des grès à Meules. Mais le caractère agressif de ce test fondé sur une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  élevée (14%*m*) et un fort gradient de température (de 20 à 105°C) le rend inapte à différencier finement les grès à Meules. L'investigation de la microstructure de plus petits volumes de grès permet de comprendre l'initiation des altérations dans les réseaux poreux.

L'évolution massique identique sur les petits volumes et sur les blocs de grands volumes, justifie la validité des résultats et le changement d'échelle. Cette évolution reflète la dualité entre l'enrichissement en sel avec les contaminations successives et les pertes de matière. Pour tous les faciès, l'augmentation de masse au premier cycle de contamination est uniquement imputée à la présence du sel, sans perte de matière. La cristallisation des sels dans les réseaux mène à un colmatage partiel des pores supérieurs à 10  $\mu\text{m}$  pour les grès à Meules et à 20  $\mu\text{m}$  pour le grès Vosgien tandis que les espaces de plus faibles dimensions (<1  $\mu\text{m}$ ) sont peu affectés.

Cet effet de colmatage est observé sur tous les faciès avant l'apparition de nouveaux espaces poreux. Avec les contaminations successives, une microfissuration et/ou une porosité secondaire dans la gamme de pores de 20 à 100  $\mu\text{m}$  est générée par déstructuration progressive du réseau poreux. Ces nouveaux espaces correspondent à l'élargissement des pores primaires menant au relâchement du squelette granulaire. Après dessalement, le volume poreux accessible s'accroît encore suite à la dissolution des sels et révèle l'élargissement des accès de pores au voisinage du pic principal d'intrusion du mercure et la création d'une nouvelle porosité autour de 100  $\mu\text{m}$ . Le processus de dégradation par les sels se décrit en deux étapes :

- colmatage partiel de la porosité ;
- création d'une porosité secondaire, dont on distingue des microfissures et des pores de plus grande taille à l'origine de la décohésion de la charpente granulaire.

Quelle que soit l'échelle d'observation, le processus d'altération est plus précoce sur le grès Vosgien que sur les grès à Meules.

- Le suivi dilatométrique constitue une méthode fiable d'évaluation de l'impact des sels, notamment pour de faibles contaminations. Pour une gamme comprise entre 0,16 et 1,60 % massique, tous les comportements sont réversibles et reproductibles sur trois cycles. Lors des périodes à haute humidité relative ( $HR \approx 97\%$ ), l'expansion liée à l'hydratation et au gonflement des argiles est, dans un premier temps, perturbée par la contraction associée à la dissolution des sels. L'amplitude des déformations hygriques s'accroît avec la teneur en sel : cette évolution résulte de l'hygroscopicité des sels qui s'additionne à celle des minéraux argileux.

A faible humidité relative ( $HR \approx 15\%$ ), le séchage permet d'apprécier la capacité des grès à résister à la déformation due à la croissance cristalline. C'est lors de cette phase que les comportements des grès sont les plus discriminants, les faciès R et G étant les plus modifiés. A concentration égale, les perturbations dilatométriques sont plus importantes avec le NaCl qu'avec le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Plusieurs arguments peuvent être avancés ;

- la moindre hygroscopicité du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en comparaison du NaCl ;
- la nature différente des interactions sel-argile selon la nature du sel ;
- les croissances cristallines différentes faisant intervenir plusieurs phases dans le cas du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Toutes ces hypothèses qui agissent de manière conjointe ou non, mènent à des morphologies variées de cristallites.

- L'évolution des paramètres de transfert au séchage après contamination par les solutions de NaCl et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , montre des tendances similaires. Par rapport à l'eau :
  - le flux capillaire  $F$  diminue ;
  - la saturation critique  $Sc$  augmente ;
  - le coefficient de diffusion  $D^*$  a tendance à diminuer.

La présence de sel en solution favorise ainsi la rétention d'un milieu humide sur une période plus longue. Les profils de distribution des chlorures et des sulfates diffèrent assez fondamentalement selon leur nature.

Pour une solution de NaCl, la diffusion est de type diffusif et est homogène et constante au cours de la désaturation. Ce mécanisme confirme la cristallisation progressive des sels sur place, sans migration ou remobilisation notable comme l'attestent les teneurs constantes en  $\text{Cl}^-$  sur tout le volume des grès. Seule l'extrême surface est le siège d'une concentration en sels qui se répartissent de manière homogène sur la surface évaporante. Dans ce cas, ce sont les propriétés du NaCl qui prédominent sur toute autre considération.

Au contraire, pour une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , le processus d'advection est plus prononcé et s'accompagne par conséquent d'un gradient de concentration ionique au fur et à mesure de la désaturation. Cet état est cohérent d'une part avec les cinétiques variables de désaturation et d'autre part, avec les profils perturbés de répartition des sels où des anomalies de concentration sont perceptibles jusqu'à plus de 20 mm en profondeur. Outre les caractéristiques de viscosité de la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et de la persistance d'îlots de solution qui perturbent la désaturation, la réponse des grès à ce type de sel permet une meilleure différenciation des faciès, en particulier par le caractère plus hétérogène de la distribution des cristallites de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à la surface (figure IV-28b).



**PARTIE V :**  
**DURABILITE ET COMPATIBILITE DES**  
**PIERRES EN ŒUVRE**





Prédire la durabilité des pierres dans leur contexte de mise en œuvre, revêt un enjeu patrimonial de première importance. Cette notion prend tout son sens s'il devient possible de préciser les limites entre un vieillissement et une altération.

Cette dernière partie expose les notions de durabilité et de compatibilité. Elle s'appuie sur les données acquises dans cette étude pour discuter de la pertinence des différents indices de durabilité existants et définir un indice adapté aux particularités des faciès gréseux.

## I. NOTION DE DURABILITE ET METHODES D'EVALUATION

La durabilité est, selon le concept de Livingstone (1988), une propriété universelle du matériau qui illustre sa propension à conserver le plus longtemps possible, à l'échelle des temps historiques, l'ensemble de ses propriétés (Bell, 1992 ; Hoffmann et al., 1996 ; Dessandier et al., 2002). Il est acquis que dans un environnement donné, la durabilité est contrôlée par des facteurs minéralogiques et les propriétés microstructurales (Group Report, 1996 ; Hall et Hall, 1996). La difficulté d'évaluer la durabilité des matériaux réside d'une part dans la justification des paramètres à prendre en compte, et d'autre part dans le classement relatif de ces différents paramètres.

Deux méthodologies permettent d'évaluer la durabilité du matériau : les essais d'exposition sur sites et les essais de vieillissement accéléré en laboratoire.

Les expositions *in situ* sont utiles puisqu'elles constituent le seul contrôle *a posteriori* de la réponse réelle du matériau. Cependant, compte tenu des durées d'exposition importantes qu'ils requièrent, ces types de test n'ont pas été envisagés dans ce travail.

Les tests de vieillissement accélérés ont pour objet de suivre l'évolution de l'état du matériau et de permettre une évaluation prédictive de leur durabilité. Fréquemment mis en œuvre en laboratoire, ces tests doivent suivre des concepts les plus simples possibles (Niesel, 1981) afin d'être exploitables et de reconnaître l'incidence de chaque paramètre imposé. Ces tests dans lesquels s'appliquent des conditions extrêmes restent très éloignés des conditions rencontrées *in-situ* ; toutefois ils donnent des résultats plus probants que les essais prolongés "à faible sollicitation" qui induisent souvent des réactions secondaires indésirables (Niesel, 1981). L'instauration de tests normalisés "performantiels" (RILEM, ASTM, WTA, etc...) a permis la comparaison directe de la réponse des matériaux en s'affranchissant de la variabilité des facteurs externes rencontrés sur les monuments (Mirwald et Brüggerhoff, 1996). Les résultats obtenus n'ont généralement pas de valeur absolue, les formes d'altérations observées en laboratoire étant souvent différentes des altérations *in-situ*. L'intérêt est donc principalement comparatif d'un faciès à l'autre, les réponses à une même sollicitation pouvant être quantifiées. Le suivi dans le temps permet ainsi d'appréhender la résistance globale d'une pierre et de décrire les cinétiques d'altération (Mutlutürk et al., 2004 ; Angeli et al., 2007). Outre la nature de la sollicitation appliquée, l'initiation d'une modification microstructurale dépend également de l'amplitude et de la fréquence du cycle appliqué. Les résultats sont toujours le reflet des conditions analytiques, des techniques d'évaluation et par conséquent de leurs limites (Angeli et al., 2007). Certaines limitations peuvent aboutir à des aberrations sur

l'influence de paramètres physiques pourtant liés (Hoffmann et al., 1996), de même qu'un test mal adapté ou une observation sélective peut conduire à une interprétation erronée et en conséquence, à de mauvais choix pratiques (McGreevy, 1996 ; Mirwald et Brüggerhoff, 1996 ; Jeannette, 2004).

Au delà de l'évaluation stricte de la durabilité, c'est la compréhension des phénomènes et la mise en évidence de paramètres sensibles et discriminants qui sont recherchées.

Dés 1912, le Dr Alfons Leon évoque les propriétés du matériau dans leur résistance à l'altération. Il établit un lien entre la porosité, l'absorption capillaire, le coefficient de saturation d'Hirschwald (1908) et son altération par le gel. A partir de cette époque, les travaux expérimentaux se sont multipliés en ne considérant que les paramètres physiques des roches, afin d'obtenir des indicateurs extrapolables sur :

- la résistance au gel ou aux sels, les mécanismes impliqués étant similaires ;
- l'altérabilité, indépendamment de l'exposition et du contexte de mise en œuvre.

Dans les années 1970, les tests d'altération se sont davantage concentrés sur la thématique du dépôt des particules atmosphériques par voie sèche et sur le caractère agressif des pluies acides (Mirwald et Brüggerhoff, 1996). L'altération par les sels observée depuis l'antiquité, et la compréhension des mécanismes d'altération par les sels constituent encore une préoccupation actuelle (Sperling et Cooke, 1985 ; Benavente et al., 2004b ; Van et al., 2007 ; Angeli et al., 2010 ; Yu et Oguchi, 2010). L'adaptation des conditions particulières de test telles que les gradients de température et d'humidité relative rendent possible l'étude de l'altération par les sels en fonction des climats considérés (Goudies et Viles, 1997).

Les études de vieillissement accéléré par les sels s'accordent sur l'importance de la porosité, de la structure des réseaux et des propriétés mécaniques initiales des pierres dans la dégradation (Niesel, 1981 ; Felix, 1983 ; Mc Greevy et Smith, 1984 ; Hoffmann et al., 1996 ; Hall et Hall, 1996 ; Delgado-Rodrigues, 2001 ; Dessandier et al., 2002). Toutes ces propriétés interviennent de manière conjointe, leurs incidences respectives sur l'altération variant d'un matériau à l'autre.

## **II. EVALUATION DU COMPORTEMENT DES GRES A L'ALTERATION PAR LES SELS**

### **1. Grès de carrière**

La méthode d'imprégnation par succion capillaire adaptée du test normalisé EN 12370 (*cf* Partie IV-I) a mis en évidence une plus forte sensibilité des faciès les plus capillaires (R, L et B) au contact d'une solution sursaturée de sulfate de sodium. Le déclenchement de désordres est légèrement plus précoce pour ces faciès. Par la suite, la variabilité de réponse des blocs au sein d'un même faciès ainsi que les fortes concentrations salines utilisées ne permettent pas une discrimination franche entre les grès à Meules (L, G, B et Bj). En revanche, la désagrégation plus rapide du grès Vosgien (R) témoigne de ses caractères

péetrographiques, très différents de ceux des grès à Meules. Elle résulte d'une porosité élevée essentiellement macroporeuse, de fortes propriétés d'absorption associées à une faible résistance mécanique à la traction.

Les suivis dilatométriques des grès soumis à des cycles d'humidité relative après une contamination saline faible (*cf* Partie IV-II) ont mis en exergue la plus forte incidence du chlorure de sodium que du sulfate de sodium sur la dilatation. Le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  n'induit que de très faibles modifications dimensionnelles. Bien que les phénomènes de déliquescence-recristallisation du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  soient mis en évidence, son incidence sur le comportement dilatométrique des grès ne permet pas de différenciation nette des faciès.

Au contraire, l'apparition de contraintes croissantes avec le taux de contamination en NaCl autorise cette discrimination. L'effet de la cristallisation du NaCl est fort pour les faciès R et G, faible sur les faciès B et L et peu observé sur le faciès Bj. Les différences entre les faciès ont tendance à s'accroître avec la quantité de sel.

Les différences de comportement dilatométrique liées à la présence du NaCl peuvent être envisagées de deux manières :

- soit, le matériau, plus apte à se déformer, développe une réponse élastique à l'augmentation volumique initiée par la cristallisation du sel au sein du réseau poreux ;
- soit, la croissance cristalline génère des contraintes auxquelles le matériau ne peut résister et sa déformation globale traduit alors sa fatigue et l'initiation des premiers stades d'altération.

La modification dilatométrique crée des tensions internes dans la structure lors de la cristallisation des sels. Cet état constitue un marqueur de la sensibilité des faciès. La plus grande sensibilité des faciès G et R semble se justifier conjointement par une faible valeur du module d'élasticité et une proportion plus importante d'I/S, prédominante dans le cas du grès Vosgien R (70%) et de seconde importance dans le cas du grès à Meules G.

Le suivi du séchage des faciès gréseux en fonction de l'agitation de l'air et de la contamination, a montré que pour de faibles concentrations ( $\approx 0,2\%$ m), la nature du sel influe sur les paramètres de transferts (*cf* Partie IV-III).

Dans le cas du NaCl, les propriétés du sel prédominent sur celles des grès et des conditions d'évaporation. La faible importance des propriétés des faciès sur l'évolution des paramètres de séchage rend ainsi délicate leurs différenciations.

En revanche dans le cas du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la modification des transferts de fluide demeure très liée aux caractéristiques des grès malgré l'influence marquée des propriétés de la solution saline.

Le rôle de l'agitation l'air permet une discrimination des faciès gréseux. Les transferts de fluide sont peu modifiés pour les faciès G et L, tandis qu'ils sont favorisés pour le faciès R, Bj et dans une moindre mesure pour le faciès B, durant les premières heures du séchage. Ultérieurement, l'évaporation est drastiquement ralentie pour le faciès R et illustre un phénomène de blocage des pores qui pourrait être dû :

- à une plus forte accumulation de sels vers la surface ;
- aux minéraux argileux dont la quantité, la nature et la morphologie influencent les interactions sel-argile et la croissance cristalline.

Le blocage des pores entraîne une plus forte rétention des solutions dans la porosité. Or, la saturation en eau s'accompagnant d'une diminution des propriétés mécaniques, le blocage des pores constitue un facteur défavorable à la résistance aux sels. La modification de la répartition des sels avec l'agitation de l'air crée des zones d'hétérogénéités plus marquées, dans le cas d'une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , et perturbe les conditions cycliques d'imbibition-séchage.

Ces expérimentations suggèrent un classement de la sensibilité à l'altération par les sels :

- peu sensible : faciès L ;
- moyennement sensible : faciès B et Bj ;
- sensible : faciès G ;
- très sensible : faciès R.

## 2. Faciès exposés

La comparaison des résultats déduits du comportement de pierres de carrière et de pierres exposées sur monument dans le but d'évaluer leur durabilité, demeure discutée (Mirwald et Brüggerhoff, 1996 ; Niesel, 1981 ; Group report, 1996). Cette méthodologie nous semble néanmoins la plus raisonnable dans l'état actuel des connaissances.

La mise à disposition de deux éléments sculptés exposés sur la cathédrale de Strasbourg (SO et SA) dont les dates de mise en œuvre et les états de cohésion sont très différents, permet de préciser l'influence de certains paramètres sur la durabilité de ces grès. Ces deux éléments sculptés ont été exposés dans les mêmes conditions au cours du dernier siècle. Les caractéristiques susceptibles de justifier leur évolution dans le temps sont de différentes natures :

- l'hétérogénéité macroscopique : contrairement au type SA, l'élément durable SO présente des niveaux indurés, sécants par rapport au litage, constitués d'oxyde de fer qui se sont développés au cours de la diagenèse. Cette particularité pétrographique ne constitue pas un facteur défavorable à la tenue du matériau bien qu'elle imprime des caractéristiques physiques locales très différentes ;
- la composition matricielle :
  - les faciès SO et SA se distinguent nettement par la nature de leur matrice. Ces faciès présentent une proportion de minéraux argileux semblable (7,9 et 8,5%) qui suggère que la seule quantité d'argiles ne constitue pas un critère discriminant quant à la tenue des grès. En revanche, le faciès dégradé SA présente des reliques d'une matrice calcitique, souvent dissoutes. Mis en évidence par cathodoluminescence, les carbonates sont des minéraux sensibles à la dissolution peuvent participer à la désagrégation granulaire prématurée de ce faciès ;
  - la nature des argiles composant le coating diffère d'un faciès à l'autre. Bien que les proportions relatives des minéraux les plus représentés (kaolinite, illite et

interstratifiés I/S) soient assez semblables, le faciès altéré SA présente en outre des chlorites et des smectites. Malgré leur faible proportion (2%), les chlorites sont susceptibles de contenir des feuillets gonflants, non-déTECTABLES par diffractométrie X (Senkahi et al., 1981) constituant les précurseurs potentiels de la "mutation" minéralogique en interstratifié C/S. Cette dégradation minéralogique menant aux propriétés de gonflement constituerait en cela un facteur potentiel de sensibilité à l'altération des faciès ;

- les propriétés mécaniques :
  - malgré leur exposition sur l'édifice et les sollicitations subies pendant des décennies, la résistance à la traction de ces faciès se situe dans la gamme haute des valeurs, respectivement de 6,1 (SA) et 7,7 MPa (SO). La diminution des propriétés mécaniques avec la saturation est importante mais similaire ( $\approx 55\%$ ) (tableau III-7 et figure III-28) ;
  - quel que soit l'état sec ou saturé, les faciès durable SO et altéré SA possèdent respectivement les modules d'élasticité le plus élevé et le plus faible de tous les faciès. Ces valeurs extrêmes suggèrent qu'un faible module d'élasticité est un paramètre déterminant de la sensibilité du grès à l'altération. D'autre part, le faible rapport de modules d'élasticité ( $E_{SAT}/E_{SEC}$ ) semble caractéristique du vieillissement du matériau traduisant des effets cumulatifs de fatigue imprimé par les cycles successifs d'imbibition-séchage, indépendamment de l'état de conservation.

Certains auteurs ont mis en évidence l'évolution des propriétés du matériau avec l'application de cycles d'imbibition-séchage (Beck, 2006 ; Thomachot-Schneider et al., 2008). Dans le cas de grès, la diminution des cinétiques d'imbibition est attribuée à la remobilisation des agrégats argileux dans le réseau de pores (Thomachot-Schneider et al., 2008). L'étude *a posteriori* de grès vieillis dans des conditions de mise en œuvre doit donc être considérée avec prudence au regard des transformations subies par ces matériaux mais reste un moyen de comparaison fiable.

Un résumé des données pétrographiques des grès étudiés est disponible en Annexe 7.

### III. INDICES DE DURABILITE ET EMERGENCE DE PARAMETRES SENSIBLES

#### 1. Importance de la microstructure

De nombreux auteurs (Bell, 1992 ; Fitzner, 1993 ; Nicholson, 2001 ; Cardell et al., 2003 ; Benavente et al., 2004b) impliquent la qualité de la connectivité des réseaux mais aussi le rôle de la microporosité dans la sensibilité des matériaux à l'altération par les sels. Ces auteurs considèrent qu'une pierre est d'autant plus sensible à l'altération que sa proportion de micropores est plus élevée. Ils confirment les travaux précurseurs de Honeyborn et Harris (1959) qui ont établi qu'un seuil de 30% de pores inférieurs à 5  $\mu\text{m}$  était suffisant pour induire une sensibilité aux sels ou au gel.

C'est sur cette base qu'Ordenez et al. (1997) définissent un estimateur de la durabilité (*DDE*) fondé sur la porosité ouverte et la distribution des accès aux pores obtenue par la porosimétrie au mercure, tel que :

$$DDE = \sum \frac{v(r)}{r} P_0 \quad (V-1)$$

avec :  $v(r)$  le volume introduit dans le rayon  $r$  et  $P_0$  la porosité ouverte au mercure. *DDE* s'exprime en  $\mu\text{m}^{-1}$ .

Les valeurs de *DDE* sont corrélées à l'importance de la perte de masse lors d'un test de résistance à l'altération par les sels. Ainsi, plus la perte de masse est réduite, plus *DDE* est faible et le matériau résistant.

Plus récemment, en s'appuyant sur des tests accélérés intégrant trois sels ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) appliqués sur différents types de roches (travertin, grès, granite, tuf), Yu et Oguchi (2010) établissent un indice de susceptibilité au sel *SSI* (équation V-2). Cette loi empirique est directement déduite du classement relatif des roches en fonction de leurs caractéristiques microstructurales.

$$SSI = (I_{P_0} + I_{P_{m0,1}}) \left( \frac{P_{m5}}{P_0} \right) \quad (V-2)$$

avec :  $I_{P_0}$  et  $I_{P_{m0,1}}$ , deux indices représentant respectivement des gammes de porosité ouverte et de porosité inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$ ,  $P_{m5}$  la porosité inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et  $P_0$  la porosité ouverte.

Ces auteurs considèrent que la porosité inférieure à 5  $\mu\text{m}$  influence la pénétration de la solution et donc la concentration en sel dans la roche, tandis que la porosité inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  favorise l'expression de la contrainte lors de la cristallisation des sels. Ils définissent ainsi une échelle de résistance à l'altération par les sels selon la valeur de *SSI* (tableau V-1).

<i>SSI</i>	<i>Classement des roches</i>
<1	Exceptionnellement résistant
1< <i>SSI</i> <2	très résistant
2< <i>SSI</i> <4	résistant
4< <i>SSI</i> <10	sensible

Tableau V-1 : Classement de la résistance à l'altération par les sels des roches en fonction de l'indice de susceptibilité au sel *SSI* (d'après Yu et Oguchi, 2010).

La limite considérée par Honeyborn et Harris (1959) de 30 % est dépassée pour tous les grès à Meules. Seul le grès Vosgien présente une valeur inférieure à 30% ce qui est contradictoire avec les résultats obtenus (tableau V-2). Ces proportions et tailles limites de pores ne semblent pas applicables dans le cas des grès.

Les valeurs de DDE suggèrent que le grès Vosgien R et le faciès altéré SA sont les pierres les plus résistantes à l'altération par les sels tandis que le faciès L serait le plus sensible. Une observation identique peut être déduite du calcul de SSI qui classe le grès Vosgien R comme très résistant alors que les faciès L, G, SO et SA sont considérés comme sensibles à l'altération. Cette contradiction avec les résultats expérimentaux ne permet pas non plus de valider ces indices.

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
$N < 5 \mu m$ (%)	17	66	82	44	47	71	84
$DDE$ ( $\mu m^{-1}$ )	0,6	1,7	1,2	1,1	1,0	1,1	0,6
$SSI$ (-)	1,2	5,2	4,9	2,6	2,8	4,3	5,0

Tableau V-2 : Valeurs des indices de durabilité fondé sur les caractéristiques microstructurales.  $N < 5 \mu m$ , d'après Honeyborn et Harris (1959), correspond à la proportion de la porosité de taille de pores inférieure à  $5 \mu m$  ;  $DDE$ , indice de durabilité d'après Ordonez et al. (1997) ;  $SSI$  correspond à l'indice de susceptibilité à l'altération par les sels d'après Yu et Oguchi (2010).

Cette non conformité peut être influencée par la sous-estimation de la microporosité des agrégats argileux qui ne sont pas accessibles au mercure. Néanmoins, ces indices d'évaluation de la durabilité, uniquement fondés sur les propriétés microstructurales sont divergents entre eux et apparaissent limités dans le cas des grès étudiés.

## 2. Implication de la résistance mécanique et des propriétés de transfert

La résistance mécanique des matériaux est indéniablement un facteur favorable à leur durabilité (Niesel, 1981 ; Felix, 1983 ; Mc Greevy et Smith, 1984 ; Hoffmann et al., 1996 ; Hall et Hall, 1996 ; Bell et al., 1997 ; Delgado-Rodrigues, 2001; Dessandier et al., 2002 ; Jimenez-Gonzalez et al., 2002 ; Scherer, 2008), bien que Yu et Oguchi (2010) ont montré que des roches présentant des propriétés mécaniques modérées peuvent être plus résistantes à l'altération par les sels que des roches à résistance mécanique plus élevée.

Reprenant l'estimateur microstructural  $DDE$ , Benavente et al., (2004b) intègrent des caractéristiques mécaniques afin d'établir un estimateur pétrophysique de durabilité,  $PDE$  (équation V-3) :

$$PDE = \frac{DDE}{\sigma} \quad (V-3)$$

avec :  $\sigma$  une caractéristique mécanique (module d'élasticité  $E$  ou résistance  $\sigma$  à la tension, à la compression ou à la flexion). Le paramètre PDE s'exprime en m/kg ou mm/kg, selon la caractéristique mécanique considérée.

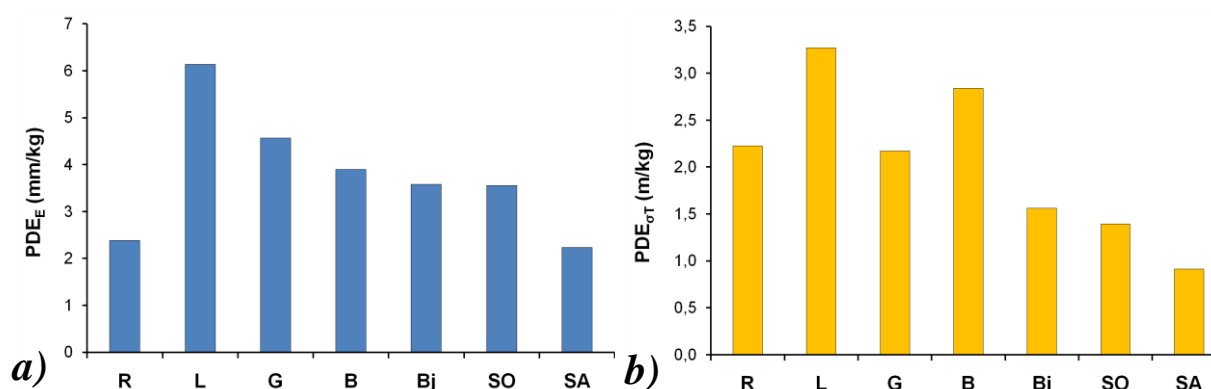


Figure V-1 : Représentation graphique de l'estimateur de durabilité aux sels PDE, selon Benavente et al. (2004), des faciès : a) en fonction du module d'élasticité ; b) en fonction de la résistance à la traction.

Ainsi, une pierre sera théoriquement d'autant plus résistante que sa valeur de PDE sera plus faible. Selon le paramètre mécanique considéré, les évaluations de la tenue des faciès divergent (figure V-1 et tableau V-3). Le faciès altéré SA présente dans les deux cas considéré, la plus faible valeur de PDE, ce qui est en fort désaccord avec sa rapide dégradation sur le monument. Cette non-conformité se retrouve dans une moindre mesure pour le faciès R. Quelle que soit la propriété mécanique considérée, l'indice PDE ne semble pas applicable aux grès.

Plutôt que de se focaliser sur les caractères de porosité qui fournissent une information géométrique mais statique de la microstructure, Angeli et al. (2007) développent un indice d'altération  $IA$  qui prend en compte à la fois les propriétés hydrodynamiques et mécaniques du matériau (équation V-4). Fondé sur l'évolution cyclique de cinq roches (3 calcaires et 2 grès) soumis au test normalisé de résistance à l'altération par les sels, cet estimateur est inversement corrélé au nombre de cycles à partir duquel les premières altérations apparaissent. Il est d'autant plus faible que les premières altérations surviennent tardivement et que la roche est plus résistante à l'altération.



$$IA = \ln \left( \frac{100A}{D^* \sqrt{\sigma_T}} \right) \quad (V-4)$$

avec :  $A$  coefficient d'absorption capillaire ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ ),  $D^*$  le coefficient de diffusion caractéristique de la seconde phase d'évaporation ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ ) et  $\sigma_T$  la résistance à la traction (MPa).  $IA$  s'exprime en  $\text{MPa}^{-1}$ .

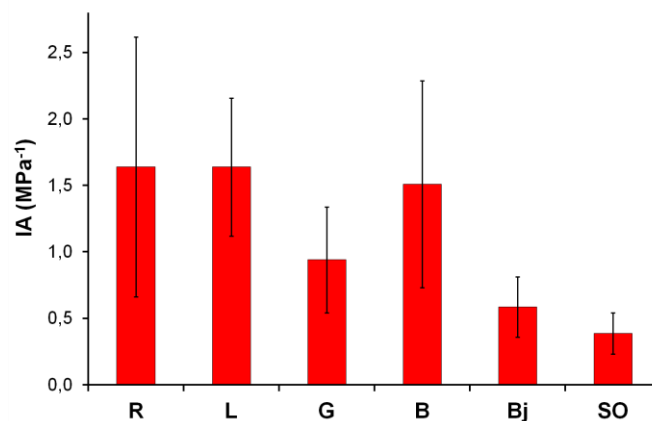


Figure V-2 : Comportement relatif des différents faciès fondé sur l'indicateur  $IA$  d'après Angeli et al. (2007). (L'absence de mesure des propriétés capillaires du faciès altéré SA empêche le calcul de l'indice  $IA$ ). Les incertitudes sont évaluées sur les incertitudes liées aux mesures des différents paramètres.

Cet indice s'avère cohérent avec la vitesse de mise en place des pertes de matière observées lors du test de résistance aux sels (*cf* Partie IV-I.1.2). La plus faible valeur de SO est concordante avec le bon état de conservation de ce faciès exposé pendant des siècles (figure V-2 et tableau V-3). Toutefois, cet indice ne permet pas une différenciation suffisamment fine entre tous les faciès. C'est dans le cas des faciès L et R qui présentent des transferts de fluide semblables mais un comportement nettement différent lors des tests d'altération. Le comportement dilatométrique particulier du faciès G semble également contradictoire avec sa faible valeur d' $IA$  (figure V-2 et tableau V-3).

### 3. Incidence du coefficient de dilatation hydrique

Une dilatation importante est considérée comme un facteur défavorable à la tenue d'une pierre du fait des déformations périodiques répétées qu'elle imprime à la structure.

Un classement graphique des roches en fonction du coefficient de dilatation et de la porosité a été proposé par Delgado-Rodrigues (1988). Pour les roches gréseuses, Félix (1995) considère conjointement le coefficient de dilatation avec le coefficient de ramollissement

correspondant au rapport de résistance à la compression à l'état saturé et à l'état sec (figure V-3).

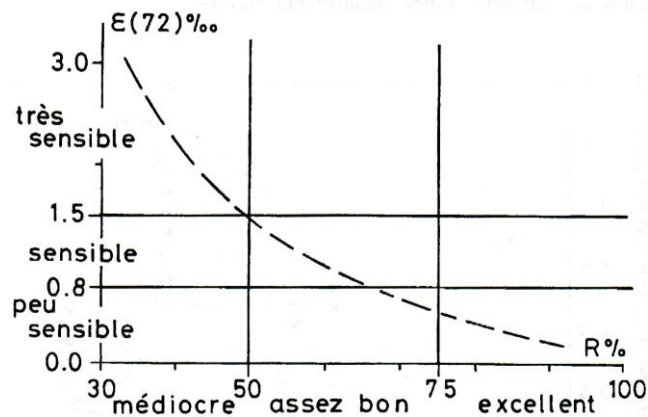


Figure V-3 : Classification de la sensibilité à l'altération des roches gréseuses en fonction de la dilatation hydrique mesurée après 72h d'immersion  $\epsilon_{(72)}$  et du coefficient de ramollissement  $R=\sigma_{C(SAT)}/\sigma_{C(SEC)}$  (d'après Félix, 1995).

Les classements graphiques obtenus dans les deux modèles divergent et sont plus délicats à interpréter (figure V-4a et b). Dans le modèle de Delgado-Rodrigues (1988), le faciès Bj se détache clairement et constitue avec le grès Vosgien R, les pôles extrêmes de la série (figure V-4a). Cette distinction est assez conforme avec les résultats du test salin (figure IV-1) mais n'explique pas de façon satisfaisante la position du faciès SO et SA. Selon le modèle de Félix (1995) (figure V-4b), le faciès de grès Vosgien R apparaît comme "assez bon" alors qu'il est très sensible aux sels.

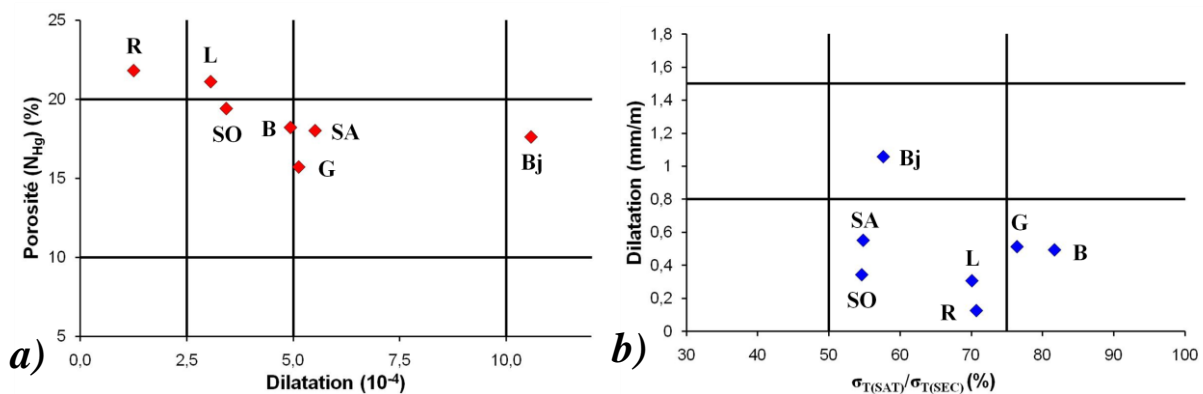


Figure V-4 : Représentation des classements graphiques appliqués aux faciès gréseux. a) Selon Delgado-Rodrigues (1988) ; b) Selon Félix (1995).

Dans ces deux exemples graphiques, le faciès Bj apparaît comme un grès sensible ce qui n'est pas vérifié lors des tests salins. Ainsi, ces deux modes de classement apparaissent encore imparfaits.

En 2001, Delgado-Rodrigues propose pour les roches carbonatées un indice de durabilité *IRD* en prenant en compte la dilatation, la porosité et les propriétés mécaniques (équation V-5). Plus l'indice d'IRD est élevé, plus la roche est considérée comme résistante.

$$IRD = \frac{R_C/R}{(N + 2\varepsilon)} \quad (V-5)$$

avec :  $R_C$  la résistance en compression (MPa) dont la valeur est normalisée par  $R$  égal à 1 MPa,  $N$  la porosité (-) et  $\varepsilon$  le coefficient de dilatation ( $10^{-4}$ ), et *IRD*, sans unité.

Dans le calcul de l'indice originel de l'*IRD*, la composante mécanique correspond à la résistance à la rupture en compression à l'état sec. Sachant que l'altération par les sels sollicite davantage les pierres en tension qu'en compression, cet indice *IRD* est modifié en un indice *IRD\**, qui prend en compte les valeurs de résistance à la traction indirecte (essai brésilien).

Le calcul de l'indice *IRD\** discrimine clairement les faciès durable SO ( $IRD^* = 1,1$ ) et altéré SA ( $IRD^* = 0,5$ ) exposés sur le monument (figure V-5 et tableau V-3). Cette distinction est conforme avec l'état d'altération connu de ces deux faciès de référence et valide les résultats. Toutefois pour les faciès de carrière, le fort indice *IRD\** du grès Vosgien R ne rend pas compte de sa forte sensibilité aux sels.

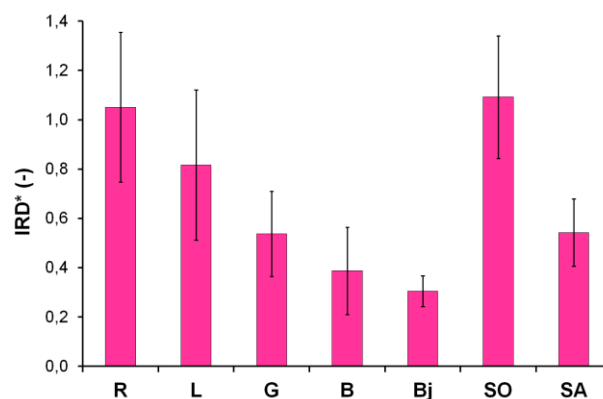


Figure V-5 : Représentation graphique des valeurs calculées sur l'ensemble des faciès d'étude, de l'indice de résistance aux sels *IRD\** modifié.

L'ensemble des indices calculés présentent des divergences fortes par rapport au classement relatif des grès de carrière (figure V-1 à V-5 et tableau V-2 et V-3) puisque par exemple le faciès R, le plus sensible aux sels, est souvent promu comme grès résistant.

Tous ces indices tentent d'intégrer différents paramètres pouvant avoir une influence sur la résistance des pierres en œuvre. La recherche d'un indice de durabilité universel et applicable à toutes les pierres paraît utopique : en effet, les grès et les calcaires présentent trop peu de similitudes microstructurales pour être traités de manière identique (Niesel, 1981). L'énoncé d'un indice de durabilité doit être adapté au type de roche (Olivier, 1979 ;

Benavente et al., 2004b et 2008) afin d'intégrer au mieux toutes les hétérogénéités locales qui peuvent favoriser l'initiation d'un désordre ou l'expression d'un défaut.

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
$PDE_{E_{SEC}} (mm.kg^{-1})$	2,4	6,1	4,6	3,9	3,6	3,6	2,2
$PDE_{\sigma_T} (m.kg^{-1})$	2,2	3,3	2,2	2,8	1,6	1,4	0,9
$IA (MPa^{-1})$	1,6 ±1,0	1,6 ±0,5	0,9 ±0,4	1,5 ±0,8	0,6 ±0,2	0,4 ±0,2	-
$IRD^* (-)$	1,1 ±0,3	0,8 ±0,3	0,5 ±0,2	0,4 ±0,2	0,3 ±0,1	1,1 ±0,3	0,5 ±0,1

Tableau V-3 : Résumé des valeurs d'indice calculées selon Benavente et al. (2004),  $PDE$ , Angeli et al. (2007),  $IA$ , et Delgado-Rodrigues (2001),  $IRD^*$  modifié.

#### 4. Proposition d'un indice de durabilité adapté aux grès

Le choix de paramètres déterminants pour évaluer la durabilité n'est pas une tâche aisée. Par exemple, la dilatation hydrique n'apparaît pas, au regard des résultats comportementaux en présence de sel comme un facteur primordial. Ainsi, le faciès Bj qui se dilate le plus, ne présente pas de réponse particulière à la contamination saline. *A contrario*, le grès Vosgien R se dilate très peu mais apparaît lors des trois expériences de sollicitation aux sels, comme le faciès le plus altérable. Ainsi, la valeur absolue de dilatation hydrique et hygrique ne semble pas un paramètre pertinent à prendre en compte pour évaluer la sensibilité des faciès vis-à-vis de l'altération par les sels. En revanche, ces coefficients et les cinétiques de dilatation pourraient s'avérer plus judicieux à prendre en compte lors des cycles car ils traduisent de l'effet de fatigue que subissent les grès. Ces paramètres seront à considérer différemment selon que l'on s'intéresse à une réponse immédiate ou un comportement potentiel à moyen terme du matériau.

Les grès R et G sont les deux faciès les plus sensibles à l'altération par les sels. Ils possèdent deux caractéristiques proches à l'origine de leur comportement similaire à savoir :

- une surface spécifique de la fraction fine ( $f < 2 \mu m$ ) élevée ( $\approx 285 m^2.g^{-1}$ ) ;
- un faible module d'élasticité  $E_{SEC}$  ( $\approx 2,66$  GPa).

Ces deux caractéristiques permettent de proposer un nouvel indice de sensibilité à la contamination saline  $IS$  (équation V-6).

$$IS = \frac{SSA (f < 2\mu m)_{EGME}}{E_{SEC}} \quad (V-6)$$

avec :  $SSA$ , la surface spécifique mesurée sur la fraction fine par la méthode EGME ( $m^2.g^{-1}$ ) et  $E_{SEC}$ , le module d'élasticité à sec (GPa). L'indice  $IS$  calculé s'exprime en  $kg.N^{-1}$ .

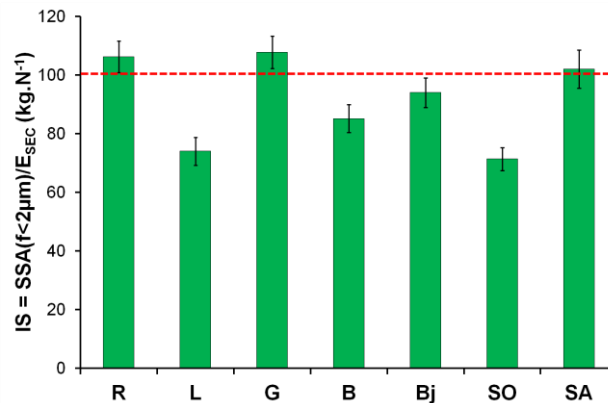


Figure V-6 : Indice de sensibilité à la contamination saline  $IS$ .

\* les valeurs de module d'élasticité étant sous-estimées d'un rapport  $\approx 5$ , l' $IS$  serait alors diminué.

L'indice  $IS$  proposé est délibérément simple. Il tient compte des propriétés des minéraux argileux et donc de leurs interactions avec l'humidité, et du module d'élasticité. Il présente l'avantage de prendre en compte les résultats des tests de résistance aux sels et des données validées par le vieillissement naturel pour les faciès exposés SO et SA.

La comparaison directe du comportement des faciès permet d'envisager une valeur limite  $IS$  de 100, utilisables comme échelle quantitative (tableau V-4 et figure V-6).

$IS = SSA(f < 2 \mu m)_{EGME} / E_{SEC}$ ( $kg.N^{-1}$ )	Résistance à l'altération par les sels	Faciès gréseux
$IS < 100$	bonne	L et SO
$IS \approx 100$	moyenne	B et Bj
$IS > 100$	mauvaise	R, G et SA

Tableau V-4 : Classes de sensibilité des faciès déterminées en fonction de la valeur de l'indice de sensibilité à l'altération par les sels  $IS$ .

## 5. Vers une approche de la compatibilité des faciès gréseux

Deux pierres compatibles se caractérisent donc par un vieillissement synchrone, indépendamment de leur durabilité, leur date de mise en œuvre n'étant pas nécessairement identique. Cette similitude de comportement suggère que l'évolution des propriétés d'une pierre n'interfère pas de façon négative sur celles du matériau contigu. Dans le domaine de la conservation de la pierre, ces deux notions de durabilité et de compatibilité s'appliquent de sorte qu'en pratique, des pierres juxtaposées durables sont compatibles entre elles.

Cette notion est récente et a fait l'objet de peu d'études. Quelques recherches traitant de la durabilité intègrent le concept de compatibilité des pierres. Abordées dans le cadre des assemblages pierre-mortier (Beck, 2006 ; Groupe Rilem TC203, 2010 ; Mertz et al., 2010) ou

pierre-pierre sans considérer la présence de mortier (Dessandier et al., 2002), ces études se fondent sur des observations *in situ* ou des tests de vieillissement accéléré qui alimentent la recherche de propriétés physiques communes, influentes ou discriminantes.

Dessandier et al. (2002) ont proposé un indice expérimental de durabilité et de compatibilité *IDC* fondé sur l'analyse du comportement de différents couples de pierres calcaires. Cette approche suggère qu'une pierre peut être entièrement caractérisée à partir de quatre paramètres, qui correspondent à une nomenclature d'indices de type *abcd* décrite sous la forme :

- *a*, la résistance mécanique à la compression ;
- *b*, le coefficient de saturation d'Hirschwald ;
- *c*, le coefficient d'absorption d'eau par capillarité ;
- *d*, la valeur obtenue à l'aide du test au bleu de méthylène, reflet de la teneur en argile. En deçà d'une valeur limite égale à 5 mg.g<sup>-1</sup> de bleu de méthylène, la réactivité des argiles est considérée comme faible (A, pour absence). Au contraire, au-delà de 5 mg.g<sup>-1</sup>, les surfaces développées sont plus importantes et leur influence considérée comme de néfaste (P, pour présence).

A l'exception du paramètre *d* qui correspond à la présence ou non d'argile, les auteurs développent pour les autres lettres une échelle arbitraire de valeur permettant d'attribuer à chaque lettre, un indice compris entre 0 et 9 traduisant des "points de durabilité". Plus la valeur de l'indice est élevée, plus le faciès est qualifié de durable et résistant tandis que les faciès compatibles ont des valeurs d'indice proches.

La valeur de rupture à la compression n'ayant pas été déterminée pour les faciès gréseux étudiés, cet indice a été calculé en prenant en compte la résistance à la traction (tableau V-5).

L'application de ce protocole d'évaluation *IDC* montre des valeurs très proches pour tous les faciès. Néanmoins, on met en évidence trois groupes : les faciès R et B, G et Bj et enfin L et SO qui forment les paires les plus compatibles. La proximité des faciès SO et L se justifie notamment par leur faible valeur de SSA au bleu de méthylène attestant de la similitude de leurs cortèges argileux (*cf* partie II) ; en contrepartie, la forte différence de leur coefficient d'absorption capillaire pourrait s'avérer contraire à cette compatibilité théorique.

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
<i>Indice de compatibilité</i>	076 P	165 A	178 P	077 P	169 P	188 A	-

Tableau V-5 : Résultat de l'évaluation de la compatibilité des faciès d'étude selon l'indice *IDC* (d'après Dessandier et al. 2002). Plus les tests correspondent à des valeurs d'*IRD* élevées, plus les faciès sont résistants.

Les couples compatibles fondés sur cet indice *IRD* ne reflètent que partiellement leur comportement à l'altération par les sels. L'appréciation réelle de la compatibilité des grès par le biais de cet indice semble ainsi limitée.

#### **IV-CONCLUSION**

L'évaluation de la sensibilité expérimentale des grès à une sollicitation donnée dépend autant de la méthode d'essais utilisée que de la méthode de suivi de l'évolution. En cela, la multiplication des expériences a permis un affinement des paramètres discriminants dans l'évaluation de la durabilité des faciès gréseux. Elle a permis d'apprécier les limites des indices actuels développés par d'autres auteurs et d'énoncer un indice de sensibilité à la contamination saline *IS* cohérent et adapté aux grès étudiés.

La durabilité des grès est une propriété complexe qui dépend de multiples paramètres qui agissent conjointement. Le poids de chaque paramètre restreint l'applicabilité de tels indices d'évaluation à des roches de pétrographie identique. Ces concepts généraux n'ont encore qu'une valeur comparative et ne sont donc pas systématiquement transposables.





## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

La recherche menée s'inscrit dans une thématique de restauration visant à optimiser les critères pour la sélection de faciès durable. La mise en place de procédures d'évaluation du comportement de grès a permis de clarifier la nature des relations existant entre la microstructure et les propriétés pétrographiques des matériaux. Tous les grès étudiés présentent des compositions minéralogiques proches. A l'échelle du squelette granulaire, ils se distinguent davantage par le type de sutures entre les grains, la nature et la distribution des coatings argileux que par la diversité des minéraux constitutifs, principalement des quartz et des feldspaths. Seul le faciès altéré SA présente en plus des reliques d'une matrice carbonatée fortement dissoute, attestant de la proximité des horizons du Muschelkalk et qui ont pu jouer un rôle dans sa dégradation très précoce. A l'échelle des particules fines, les minéraux argileux révèlent trois phases communes : des kaolinites, des illites et des interstratifiés illite/smectite. La proportion de ces phases ainsi que la présence d'espèces minoritaires (chlorites et smectites) diffèrent et sont une signature des zones géographiques de sédimentation.

Les grès à Meules étudiés présentent des propriétés de stockage et de transfert de fluide peu dispersées, ce qui corrobore les données acquises sur les grès (Jeannette, 1997 ; Thomachot, 2002 ; Mertz, 2006). Ce sont des grès fins à coating souvent développé, majoritairement mésoporeux. Les contacts entre les grains constituent des sutures complexes, qui témoignent d'imbrications fortes malgré une matrice argileuse répartie en coating ou en amas microporeux localisés dans les macropores. Le grès Vosgien au contraire, à grains plus grossiers et essentiellement macroporeux, se différencie par la piètre qualité de ses contacts intergranulaires. Cette caractéristique pétrographique, associée à des minéraux argileux de type I/S qui s'organisent en un fin coating continu autour des quartz, constitue la signature minéralogique de ce matériau.

L'abondance de la matrice argilo-ferrugineuse des grès à Meules justifie leur plus forte hygroscopicité et leur confère d'importantes propriétés de rétention d'eau. Les seules caractéristiques géométriques des réseaux poreux ne suffisent donc pas à expliquer leurs propriétés capillaires, qui restent gouvernées par les argiles matricielles. Ces minéraux conditionnent fortement les comportements hydro-mécaniques.

Le gonflement osmotique et intracrystallin des argiles a une incidence directe sur la dilatation des grès soumis à des variations d'humidité relative. La quantité de minéraux argileux, tamponnée par leurs propriétés et l'accessibilité de leurs surfaces, détermine l'amplitude et la cinétique des dilatations. En revanche, la réversibilité de l'expansion/contraction avec l'application des cycles successifs dépend davantage des caractéristiques des contacts entre les grains. Les contacts et sutures lâches offrent ainsi aux minéraux argileux interstitiels, un degré de liberté favorable au glissement des joints de grains, d'autant plus accentué que les argiles gonflantes présentent des propriétés plastiques. Cette combinaison de facteurs participe dans le cas du grès Vosgien, à une non réversibilité dilatométrique s'exprimant par un tassement progressif avec la répétition des cycles d'humidité. Cette évolution ne semble pas affecter les grès à Meules dont les sutures entre les grains sont suffisamment intenses pour assurer une expansion hygrique parfaitement

réversible. L'effet de la qualité des contacts se retrouve dans les comportements mécaniques en traction, nettement plus faibles pour le grès Vosgien que pour les grès à Meules.

En présence d'eau liquide, les déformations des milieux poreux sont amplifiées. Les caractéristiques de la matrice argileuse ne suffisent pas à elles seules à justifier l'amplitude des dilatations. Au gonflement hygrique, s'ajoutent les forces de pression capillaire et de pression de disjonction. L'importance de l'amplitude des déformations hydriques est de nature à imprimer à terme, une fatigue des grès à chaque événement pluvieux.

L'introduction de solutions salines dans le milieu poreux des grès ajoute une contrainte supplémentaire. Lors des tests de sollicitation aux sels, la différenciation des matériaux se confirme. Les tests directs de résistance à l'altération, la réponse dilatométrique des grès contaminés par des solutions de concentration croissante et l'évolution des paramètres représentatifs du séchage d'une solution saline mettent en évidence la fragilité du grès Vosgien, et dans une moindre mesure, du faciès G. La piètre tenue observée de ces grès peu argileux et à dilatation modérée, résulte des interactions sel-argile qui apparaissent déterminantes dans l'initiation des désordres. Le suivi dilatométrique permet de préciser la nature de ces interactions. Le phénomène de deliquescence-recristallisation des sels avec les cycles d'humidité, modifie le comportement normal d'expansion-contraction des grès. Lorsque le sel se dissout, le gonflement osmotique prime et détermine la cinétique et l'amplitude de la dilatation selon la quantité et les propriétés de la matrice argileuse. Au fur et à mesure du séchage et de l'évaporation de l'eau, le sel cristallise. La réponse dilatométrique résultante correspond alors à la dualité entre le relâchement de la structure qui s'assèche et à l'expansion provoquée par la croissance cristalline. La détection de cette dilatation induite par les sels traduit l'incapacité des grès à leur résister et à amortir les contraintes de cristallisation. Ainsi, l'implication des propriétés d'échange des matrices argileuses combinée avec les caractéristiques mécaniques détermine le comportement dimensionnel des grès.

Tout au long de ces recherches, la mise en exergue des similitudes et des disparités dans le lot des faciès étudiés converge vers le rôle joué par la microstructure et le coating argileux sur les propriétés pétrophysiques et hydromécaniques des grès. Par l'analyse comparative des grès de carrières et de ceux qui ont enregistré les modifications subies depuis leur mise en œuvre, les propriétés superficielles des minéraux argileux apparaissent comme des facteurs décisifs de leur comportement sur le long terme. Les différents tests de sensibilisation à l'altération par les sels ont permis de caractériser l'implication de ces paramètres dans les interactions minéraux-solution et de fournir des critères pour approcher la durabilité des faciès. *In fine*, les différentes étapes du travail permettent de dégager une méthodologie d'aide à la sélection de faciès candidats au remplacement par la formulation d'un indice de sensibilité aux sels applicable aux grès du Buntsandstein.

Le travail entrepris a permis de préciser le rôle de la matrice argilo-ferrugineuse en présence d'eau et de sels. Le couplage contrainte-déformation et l'évaluation des pressions de gonflement générées lors d'une imbibition d'eau ou de solution constituent une direction de recherche nécessaire pour affiner la connaissance sur la sensibilité des matériaux. D'autres

voies mériteraient d'être explorées. Nous avons relaté les difficultés rencontrées à séparer efficacement les oxydes et hydroxydes de fer de leur gangue d'argiles. Leur rôle dans les processus d'adsorption est encore méconnu. La spéciation des minéraux ferrifères, délicate par les techniques de récupération et de séparation, amène à penser que leur identification précise pourrait se faire par rayonnement synchrotron. L'utilisation de la technique de spectrométrie d'absorption X, XANES et EXAFS sur lame mince, permettrait de caractériser la nature de ces minéraux ou l'existence d'associations particulières avec les minéraux argileux.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- ABDULLAH, W. S., ALSHIBLI, K. A., AL-ZOU'BI, M. S., 1999. Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays. *Applied Clay Science*, 15, p.447-462.
- AIS Z., ROBINET J.-C., LASSABATERE T., 2005 – Modélisation du comportement des argiles en hautes températures. Application au stockage des déchets radioactifs. In : *17<sup>ème</sup> congrès français de mécanique*, Troyes, 6p.
- AL-NADDAF M., 2009 – The effect of salts on thermal and hydric dilatation of porous building stone. *Archeometry*, 3, p.495-505.
- ANGELI M., 2007 - Multiscale study of stone decay by salt crystallization in porous networks. Thèse de l'Université de Cergy-Pontoise, 228p.
- ANGELI M., BIGAS J. P., BENAVENTE D., MENENDEZ B., HEBERT R., DAVID C., 2007 – Salt crystallization in pores: quantification and estimation of damage. *Environmental geology*, 52, p.205-214.
- ANGELI M., HÉBERT R., MENÉNDEZ B., DAVID C., BIGAS J. P., 2010 - Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulfate. *Engineering Geology*, 115, p.193-199.
- ARCHIVES OND, 1888 - AVCUS, 3 OND 547 : Conditions particulières concernant la livraison de pierres de taille pour les travaux de restauration de la cathédrale.
- ARCHIVES OND, 1890 – AVCUS, 3 OND 556 : Correspondance relative à la résiliation du contrat de location avec la carrière Ebel de Wasselonne.
- ARNOLD A., 1976 – Behaviour of some soluble salts in stone deterioration. In *Second Int. Symp. of the Deterioration of Building Stones*, Athènes, p.27-36.
- ARNOLD A., ZEHNDER K., 1990 – Salt weathering on monuments. In *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin: proceedings, 1<sup>st</sup> International Symposium*, Ed. F. Zezza, Bari, p.31-58.
- BANFIELF J. F., EGGLETON R. A., 1990 – Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite and K-feldspar weathering. *Clays & Miner.*, 38, p.77-89.
- BECK K., - 2006 - Etude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 226p.
- BECKER G. F., DAY A. L., 1905 - The linear force of growing crystals. In *Poceedings of the washington academy of sciences*, 7, p.283-288.
- BELL F. G., 1992 - The durability of some sandstone used in the United Kingdom as building stone, with a note on their preservation. In *7<sup>th</sup> International congress on deterioration and conservation of stone*, Ed. by J. Delgado Rodrigues, F. Henriques, F. Telmo Jeremias, Lisbon, p.875-884.
- BELL F. G., ENTWISLE D. C., CULSHAW M. G., 1997 - A geotechnical survey of Some British Coal Measures mudstones, with particular emphasis on durability. *Engineering Geology*, 46, p.115-129.
- 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, p.673-685.
- BENAVENTE D., GARCIA DEL CURA M. A., FORT R., ORDONEZ S., 1999 – Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallization in porous media of stone. *Journal of Crystal Growth*, 204, p.168-178.

- BENAVENTE D., GARCIA DEL CURA M. A., FORT R., ORDONEZ S., 2004B – Durability estimation of porous building stones from pore structure and strenght. *Engineering Geology*, 74, p.113-127.
- BENAVENTE D., GARCIA DEL CURA M. A., GARCIA-GUINEA J., SANCHEZ-MORAL S., ORDONEZ S., 2004A - Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth*, 260, p.532-544.
- BENAVENTE D., GARCIA DEL CURA M. A., ORDONEZ S., 2003 – Salt influence on evaporation from porous building rocks. *Construction and Building Materials*, 17, p.113-122.
- BENECH P.O., 2009 - Le matériau dans les restaurations de la cathédrale Notre-Dame de Strasbourg au XIX<sup>e</sup> siècle. Mémoire de l'école du Louvre, 60p.
- BENGEL S., 2007 - Un chantier de mille ans : première partie, de la révolution à nos jours: destructions, usures et restaurations. In *La grâce d'une cathédrale*. Ouvrage collectif sous la direction de Mgr J. Doré, Edition La Nuée bleue/DNA, Strasbourg, 508p.
- BENTZ D.P., QUENARD D.A., KUNZEL H.M., BARUCHEL J., PEYRRIN F., MARTYS N.S., GARBOCZI E.J., 2000 - Microstructure and transport properties of porous building materials II. Three dimensional X-ray tomography studies. *Materials and Structure*, 33, p.147-153.
- BJORLIKKE .K, 1983 - Diagenetic reaction in sandstones. PhD University of Bergen, 213p.
- BOBADE S. M., GOPALAN P., KULKARNI A. R., 2009 – Phase transition in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: all five polymorphic transformations in DSC. *Ionics*, 15, p.353-355.
- 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, 136p.
- BOUCLY-NOROTTE V., 1991 – Evolution des caractéristiques mécaniques et de la perméabilité de matériaux argileux sous l'effet de sollicitations thermiques. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussée, 160p.
- BOURGES A., SIMON S., MUELLER U., 2003 - The interaction of earthen materials with water in vapor and liquid phase and influences on their weathering behavior. In *9th Conference on the study and conservation of earthen architecture*, Yazd, 8p.
- BOURGUIGNON E., 2009 - Dessalement de matériaux poreux modèles par la méthode des compresses. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussée, 251p.
- BOUSQUIE P., 1979 – Texture et porosité des roches calcaires. Thèse docteur ingénieur, Université Paris VI, 191p.
- BRAGG W. L., 1913 – The diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 17, p.43-57.
- BRINDLEY G. W., BROWN G., 1980 - Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London, 495p.
- BROWN G., BRINDLEY G. W., 1980 – X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In *Crystal structures of clay minerals and their identification*, Brindley G. W., Brown G Eds, Mineralogical Society Monograph , p.97-248.
- BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E., 1938 - Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, p.309-319.
- 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, 416p.
- CAMUFFO D., BERNARDI A., 1990 - Atmospheric pollution and deterioration of monuments. In *Advanced workshop: analytical methodologies for the investigation of damaged stones*, Pavia.
- 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.
- CARIGNAN J., HILD P., MEVELLE G., MOREL J., YEGHICHEYAN D., (2001) - Routine analyses of trace element in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, 25, p.187-198.
- CARIO-SCHAFFHAUSER E., 1987 – Evolution des propriétés pétrophysiques d'un calcaire : le rôle de la dissolution-cristallisation dans une déformation cassante. Thèse de l'Université de Aix-Marseille I, 291p.
- CARTER D. L., HEILMAN M. D., GONZALEZ C. L., 1965 - Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science*, 100, p.356-360.
- CEAGLSKE N. H., HOUGEN O. A., 1937 – The drying of granular solids. *Trans. Am. Inst. Chem., Eng.*, 33, p.238-314.
- CERATO A. B., LUTENEBEGGER A. J., 2002 - Determination of Surface Area of fine-grained soil by ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. *Geotechnical Testing Journal*, 25, GTJ200210035.
- CHAROLA A. E., 2000 - Salts in the deterioration of porous materials: an overview. *Journal of the American institute for conservation*, 39, p.327-343.
- CHAROLA A. E., WEBER J., 1992 - The hydration-dehydration mechanism of sodium sulphate. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil*, p.581-590.
- CHARTE DE VENISE, 19 64 - Charte internationale sur la conservation et la restauration des monuments et des sites [http://www.international.icomos.org/charters/venice\\_f.htm](http://www.international.icomos.org/charters/venice_f.htm)
- CHATTERJI S., 2000 – A discussion on the paper "crystallization in pores" by G.W. Scherer. *Cement and Concrete Research*, 30, p.669-671.
- CHILDS E. C., COLLIS-GEORGE N., 1950 – The permeability of porous materials. *Proc. Roy. Soc.*, 201A, p.392-405.
- CIESIELSKI H., STERCKEMAN T., 1997 - A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie*, 17, p.9-16.
- COLAS E., MERTZ J.D., THOMACHOT-SCHNEIDER C, BARBIN V., RASSINEUX F., 2011 - Influence of clay coating properties on dilation behavior of sandstones. *Applied Clay Science*, 52, 245-252.
- COOKE R.U., SMALLEY I.J., 1968 - Salt weathering in deserts. *Nature*, 220, p.1226-1227.
- CORNELL R. M., SCHWERTMANN U., 2003 – The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2<sup>nd</sup> Ed. Wiley-VCH GmbH&KGaA, Weinheim, Germany, 555p.
- CORRENS C.W., 1949 - Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday society*, 5, p.267-271.



- CORRENS, C.W., STEINBORN W. 1939 - Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Zeitschrift für Kristallographie*, 101, p.117-133.
- CRANCK J., 1975 – The mathematics of diffusion. Clarendon Press Oxford 2<sup>nd</sup> Ed., 414p.
- DAUBREE A., 1852 – Description géologique et minéralogique du département du Bas-Rhin. Eds Simon, Strasbourg, 500p.
- DE BOER R. B., 1977 - On the thermodynamics of pressure solution - intercation between chemical and mechanical forces. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 41, p.249-256.
- DE GENNES P. Y., 1985 - Wetting: statics and dynamics. *Review of modern Physics*, 53, 3, Part I, p.827-863.
- DE GROOT S. R., MAZUR P., 1962 – Non equilibrium thermodynamics. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 510p.
- DELGADO-RODRIGUES J., 1988 – Proposed geotechnical classification of carbonate rocks based on Portuguese and Algerian examples. *Eng. Geology*, 25, 1, p.33-43.
- DELGADO-RODRIGUES J., 2001 – Swelling behavior of stones and its interest in conservation. An appraisal. *Materiales de Construcción*, 51, p.183-195.
- DESARNAUD J., 2010 – Mécanisme de croissance et de dissolution de cristaux de KCl sous charge. Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 194p.
- DESARNAUD J., BERTRAND F., SHAHIDZADEH-BONN N., 2011 - Dynamics of salt crystallization. In *Proceedings of SWBSS Conf., Cyprus*.
- DESSANDIER D., 1995 - Étude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de touraine : application à la durabilité des pierres en œuvre. Thèse Université Sc. de la Terre de Tours, BRGM, 279p.
- 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.
- 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. CNRS, 160, p.61-72.
- DIAZ GONÇALVES T., PEL L., DELGADO RODRIGUES J., 2007 – Drying of salt-contaminated masonry : MRI laboratory monitoring. *Environ. Geol.*, 52, p.292-302.
- DOEHNE E., 2002 - Salt weathering: a selective review. *Natural stones, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*, Ed. by S. Siegesmund, T. Weiss, A. Vollbrecht, Geological Society Special Publication, 205, p.43–56.
- DOUGLAS M. C., MACÉWAN D. M. C., WILSON M. J., 1980 – Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In *Crystal structures of clay minerals and their identification*, Brindley G. W., Brown G Eds, Mineralogical Society Monograph , p.197-248.
- DULLIEN F. A. L., 1992 – Porous media: fluid transport and pore structure. 2<sup>nd</sup> Ed. by Academic Press, 574p.
- DUSSAN V. E., DAVIS S. M., 1974 – On the motion of the fluid-fluid interface along solid surface. *J. Fluid. Mech.*, 65, 1, p.71-95.
- DUTTLINGER W., KNÖFEL D., 1993 - Salzkristallisation und Salzsadensmechanismen. Jahresbericht *Steinzerfall—Steinkonservierung*, Ernst & Sohn Verlag, p.197-123.

- DYAL R. S., HENDRICKS S. B., 1950 – Total surface area of clays in polar liquids as a characteristic index. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19, 160-164
- EGGLETON R. A., BUSEK P. R., 1980 – High resolution electron microscopy of feldspar weathering. *Clays Clay Miner.*, 30, p.11-20.
- EN 12370, 1999 – Natural stone test methods. Determination of resistance to salt crystallization, 1999-03.
- EN 1925, 1999 - Natural stone test methods. Determination of water absorption coefficient by capillarity, 1999-03.
- EN 1936, 1999 – Natural stone test methods. Determination of real density and apparent density and of total and open porosity, 1999-03.
- EN 933-9, 1998 – Test for geometrical properties of aggregates\_ Part 9: Assessment of fines- Methylene blue test, directive 89/106/EEC, corpus technique CEN/TC 154.
- ESPINOSA-MARZAL R. M., SCHERER G. W., 2008A – Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environ. Geol.*, 56, p.605-621.
- ESPINOSA-MARZAL R. M., SCHERER G. W., 2008B – Study of the pore clogging induced by salt crystallization in Indiana limestone. In *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Ed. by J. W. Lukaszewicz et P. Niemcewicz, p.81-88.
- EVERETT D.H., 1961 - The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday society*, 57, p.1541-1551.
- FARRAR D. M., COLEMAN J. D., 1967 - The correlation of surface area and other properties of nineteen british clay soils. *Journal of Soil Science*, 18, p.118-124.
- FAVRE F., BOGDAL C., GAVILLET S., STUCKI J. W., 2006 - Changes in the CEC of a soil smectite–kaolinite clay fraction as induced by structural iron reduction and iron coating dissolution. *Applied Clay Science*, 34, p.95-104.
- FÉLIX C., 1983 - Sandstone linear swelling due to isothermal water sorption. In *Materials Science and Restoration*, Ed. by F.H. Wittmann, Tech. Akademik Esslingen, Ostfildern, p.305-310.
- FELIX C., 1995 - Choix des grès tendres du Plateau suisse pour les travaux de conservation. In *Proceeding of the 1995 LCP Congress*, Montreux. Ed. Renato Pancella, p.45-71.
- FELIX C., FURLAN V., 1982 -Mesures automatiques sur des faciès gréseux de la dilatation linéaire isotherme par absorption d'eau. In *4<sup>th</sup> International congress on the deterioration and preservation of stone objects : proceedings*, Ed. by K.L. Gauri and J.A. Gwinn, Louisville, p.127-134.
- FERRAGE E., 2005 - 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, 309p.
- FICK A., 1855 – *Annal. Phys.*, 170, 59p.
- FITYUS S. G., SMITH D. W., JENNER, A. M., 2000 - Surface area using methylene blue adsorption as a measure of soil expansivity. In *Proc. Geo2000 Conf.*, Australia, Melbourne.

- FITZNER B., SNETHLAGE R., 1982 - Einfluss der Porenradienverteilung auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine. *Bautenschutz + Bausanierung*, 3, p.97-103.
- FITZNER B., 1993 - Porosity properties and weathering behavior of natural stones. Methodology and examples. In *Stone material in monuments: diagnosis and conservation*, Crete, p.43-54.
- FRIPIAT J., CHAUSSIDON J., JELLI A., 1971 – Chimie physique des phénomènes de surface. Ed. Masson & Cie, Paris, 387p.
- FRITZ B., JEANNETTE D., 1981 – Pétrographie et contrôle géochimique expérimental de transformations superficielles de grès de monuments. *Sci. Géol.Bull.*, 34, 4, p.193-208.
- FLATT R. J., 2002 – Salt damage in porous materials: how high supersaturation are generated. *Journal of Crystal Growth*, 242, p.435-454.
- FLATT R. J., SCHERER G. W., 2002 - Hydration and Crystallization Pressure of Sodium Sulfate: A Critical Review. In *Materials issues in arts and archaeology VI, Boston, Materials Research Society*, p.29-34.
- FLATT R. J., STEIGER M., SCHERER G. W., 2007 - A commented translation of the paper by C.W. Correns and W.Steinborn on crystallization pressure. *Environmental Geology*, 52, p.187-203.
- FORT P., 2011 – Propriétés caractéristiques de l'air humide. In Techniques de climatisation et de conditionnement de l'air humide. <<http://www.dimclim.fr>>.
- FRANZINI M., LEONI L., LEZZERINI M., CARDELLI R., 2007 -Relationships between mineralogical composition, water absorption and hygric dilatation in the "Macigno" sandstones from Lunigiana (Massa, Tuscany). *Eur. J. Mineral.*, 19, p.113-123.
- GALL J.C., 1971 – Faunes et paysages du Grès à Volzia du Nord des Vosges. Essai paléocéologique sur le Buntsandstein supérieur. *Mem. Serv. Géol. Als. Lorr.*, 34, 318p.
- GALL J.-C., 2005 – Alsace, des fossiles et des hommes. Eds La Nuée Bleue/DNA, Strasbourg, 2005, 119p.
- GARDNER W. R., MAYHUGH M. S., 1958 – Solutions and tests of the diffusion equation for the movement of water in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 22, p.197-201.
- GASCON F., BALBAS M., 1986 – Modelo tensional en la dilatation lineal termica anisotropa de marmoles. *Bol. Geol. y Minero de España*, 97/-, p.793-802.
- GENKINGER S., PUTNIS A., 2007 – Crystallisation of sodium sulfate: supersaturation and metastable phases. *Environ. Geol*, 52, p.329-337.
- GERAUD Y., 1991 - Déformation thermomécanique et porosité des roches granitiques. Evolution des espaces poreux. Thèse Université de Provence (Aix-Marseille I), 329 p.
- GLOSSAIRE ICOMOS, 2008 - Illustrated glossary on stone deterioration patterns, 78p.
- GONI I., RAGOT J. P., SIMA A., 1968 – Méthode d'étude du champ microfissural des minéraux et des roches et possibilité d'application en géologie – Bull BRGM (2° série) section II, n°4, p.51-92.
- GOUDIES A., VILES H., 1997 – Salt weathering hazards. Ed. Wiley, New-York, 241p
- GREENSPAN L., 1977 - Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. Nat. Bur. Stand. - A Phys. Chem.*, 81, p.89-96.
- GRIMM W.-D., 1990 - Bildatlas Wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland, Arbeitsheft 50 – Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege.

- GROUP REPORT, 1996 - What is the state of our knowledge of the mechanisms of deterioration and how good are our estimates of rates of deterioration ? In *Saving our architectural heritage : the conservation of historic stone structures*, Ed. by N.S. Baer and R. Snethlage, Berlin, p.94-112.
- GRUPE RILEM TC203, 2010 –2<sup>nd</sup> Historic Mortars Conference HMC2010 and Rilem TC203 final workshop. Proceedings of the conference, 22-24 september 2010, Ed. by J Valek, C.Groot and J.J.Hughes. Rilem Publications, Prague, Czech Republic, 1421p.
- GROSS J.-J., 1978 - Caractérisation et évolution de l'altération des grès de la cathédrale de Strasbourg. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 120p.
- GUEGUEN Y., BOUTECA M., 2004 – Mechanics of fluid saturated rocks. Elsevier Academic press, Amsterdam, 450p.
- GUEGEN Y., PALCIAUSKAS V., 1992 - Introduction à la physique des roches. Ed. Hermann, 299p.
- HAINES W. B., 1927 – Studies in the physical properties of soil IV: A further contribution to the theory of capillary phenomena in soil. *J. Agricultural Science*, 17, p.264-290.
- HALL K., HALL A., 1996 – Weathering by wetting and drying : some experimental results. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 21, p.365-376.
- HAMILTON A., HALL C., 2008 - Crystallization of sodium sulfate heptahydrate: Implications for stone decay. In *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Ed. by J. W. Lukaszewicz et P. Niemcewicz, p.145-151.
- HAMMECKER C., 1993 - Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 254p.
- HAMMECKER C., MERTZ J.D., FISCHER C., JEANNETTE D., 1993 – A geometrical model for numerical simulation of capillary imbibition in sedimentary rocks. *Transport in porous media*, 12, p.125-141.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS – Ed. 1980-1981 by R. C. Weast. Ph.D, CRC Press.
- HANG P. T., BRINDLEY G. W., 1969 – Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and CEC (Clay organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, 18, p.203-212.
- HAZLEHURST T.H.JR., MARTIN H.C., BREWER L., 1936 - The creeping of saturated salt solutions. *Journal of physical chemistry*, 40, p.439-452.
- HEILMAN M. D., CARTER D. L., GONZALEZ C. L., 1965 - The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Science*, 100, p.409-413.
- HILLEL D., 1971 – Soil and Water. Physical principle and processes. Academic Press Inc., Orlando, 288p.
- HIRSCHWALD J., 1908 - *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit*. Berlin: Verlag von Wilhelm Ernst and Sohn., 675p.
- HOFFMANN D., NIESEL K., PLAGGE R., 1996 - Relationship between pore structure and other physico-technical characteristics of stone. In *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International congress on deterioration and conservation of stone*, Berlin, Ed. by J. Riederer, p.461-472.
- HONEYBORN, D.B., HARRIS P.B., 1959 - The structure of porous building stone and its relation to weathering behavior. In *The structure and properties of porous materials: proceedings*

- of the 10th symposium of the Colston research society, Bristol, Guildford: Butterworth Scientific, p.342-365.
- HOUDAILLE F., 1895 – 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, 94p.
- HOWER J., MOWATT T. C., 1966 – The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *American Mineralogy*, 51, p.825-854.
- HUBERT F., CANER L., MEUNIER A., LANSON B., 2009 - Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Science*, 60, p.1093-1105.
- HUININK H.P., PEL L., MICHELS M.A.J., 2002 - How ions distribute in a drying porous medium: a simple model. *Physics of fluids*, 14, p.1389-1395.
- IUPAC, 1984 – Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, 57, p.603-619.
- JACKSON M. L., 1964 – Chemical composition of soils. In *Chemistry of the soil*, F. E. Bear Ed., Reinhold Publ. Corp., New-York, p.87-112.
- JEANNETTE D., 1979- Les pellicules d'altération des grès. In 3<sup>eme</sup> Congrès International sur la Détérioration et la Préservation de la Pierre, Venise, p.65-80.
- JEANNETTE D., 1980 - Les grès du château du Landberg : exemple d'évolution des grès Vosgiens en milieu rural. *Sci. Geol. Bull.* ,33, 2, p.111-118.
- JEANNETTE D., 1981 - Modifications superficielles des grès en œuvre dans les monuments Alsaciens. *Bulletin Sciences Géologiques*, 34, 1, p.37-46.
- JEANNETTE D., 1982 - Les grès de la cathédrale de Strasbourg : Leurs carrières d'origines. *Bulletin de la cathédrale de Strasbourg*, p.39-42.
- JEANNETTE D., 1997 - Importance of the pores structures during the weathering process of stones in monuments. *Soil and Sediments*, chap. 9, p.177-190.
- JEANNETTE D., 2004 – Les grès de la cathédrale : Origines, évolutions et altérations. *Bulletin de la cathédrale de Strasbourg*, p.157-166.
- JEANNETTE D., MERTZ, J. D., 1984 - Carrières de Lohr, Rotbach, Strangenberg et Wasselone. Rapport inédit conventionné par le Ministère de la Culture et de la Communication, DAPA-LRMH/CGS-Institut de Géologie Strasbourg
- JONES F. O., 1964 – New fast accurate test measures bentonite in drilling mud. *Oil Gas Journal*, June, p.76-78.
- JIMENEZ GONZALEZ I., HIGGINS M., 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.
- JIMENEZ-GONZALEZ, I., RODRIGUEZ-NAVARRO, C., SCHERER, G. W., 2008. Role of clay minerals in the physicommechanical deterioration of sandstone. *Journal of Geophysical research*, 113, F02021, 17p.
- JIMENEZ-GONZALEZ, I., SCHERER, G. W., 2004 - Effect of swelling inhibitors on the swelling and stress relaxation of clay bearing stones. *Environmental Geology*, 46, p.364-377.
- JIMENEZ GONZALEZ I., SCHERER G. W., 2006 - Evaluating the potential damage to stones from wetting and drying cycles. In *Measuring, Monitoring and Modeling Concrete Properties*, Ed. by M.S. Kontsa-Gdoutos, Springer, Dordrecht, The Netherlands, p.685-693.

- KATZ A. J., THOMPSON A. H., 1986 - Quantitative prediction of permeability in porous rock, *Physical Review*, 34.7, p.8179-8181.
- KLOBEK J., 1981 - Hysteresis in porosimetry. *Powder Technol.*, 29, p.63-73.
- KOCH A., SIEGESMUND S., 2004 - The combined effect of moisture and temperature on the anomalous expansion behaviour of marble. *Env. Geology*, 46, p.350-363.
- KÜBLER B., JABOYEDOFF M., 2000 - Illite Crystallinity. *C. R. Ac. Sc./Earth and Planetary Sciences*, 331, p.75-89.
- LAGALY G., 2006 – Colloid clay science, Chap. 5. In *Handbook of Clay Science Vol. 1*, F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly Ed., Elsevier Publications, p.141-246.
- LANSON B., 1997 - Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting) : a convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 45, p.132-146.
- LANSON B., BESSON G., 1992 - Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of X-ray patterns. *Clays and Clay Minerals*, 40, p.40-52.
- LANSON B., CHAMPION D., 1991 - The I/S-to-illite reaction in late stage diagenesis. *American Journal of Sciences*, 291, p.473-506.
- LANSON B., VELDE B., 1992 - Decomposition Of X-Ray-Diffraction Patterns : A Convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution. *Clays and Clay Minerals*, 40, p.629-643.
- LAPLACE P. S., 1806 – Mécanique céleste.
- LARQUE P., WEBER H., 1976 – Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse aux rayons X. Note technique. Institut de Géologie, Strasbourg, 33p.
- LAURINDO J.B., PRAT M., 1998 - Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. *Drying rates, Chemical Engineering Sciences*, 53, p.2257-2269.
- LAVALLE J., 1853 - Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, 36, p.493-495.
- LAVIELLE L., 1989 – La mouillabilité. *Annales de Physiques*, 14, p.1-48.
- L.C.P.C., 1990 – Essai au bleu de méthylène. Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées, Paris, 80p.
- LEON A., 1912 – Die festigkeit und Wetterbestandigkeit der natürlichen Gesteine. Schriften des Vereines zur Vorbereitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse in Wien, 3, Vienna, p.149-181.
- LE ROUX A., 1972 – Caractéristiques mécaniques des roches argileuses en relation avec leur texture. *Bull. Liaisons Labo. Ponts et Chaussées*, 61, p.155-178.
- LERMAN A., 1979 – Geochemical processes water and sediment environments. John Wiley, New York, 481 p.
- LIVINGSTON R. A., 1988 - The application of petrology to the prediction of stone durability. In *VI<sup>th</sup> international congress on deterioration and conservation of stone*, Torun, p.432-445.
- LOMBARDO T., DOEHNE E., SIMON S., 2004 – The response of NaCl and Umm Ishrin sandstone to humidity cycling: mechanisms of salt weathering. In : *Proceedings of the 10<sup>th</sup> Int. Cong. on Det. and Cons. of Stone*, Stockholm, p.203-210.
- LOPEZ-ACEVEDO V., VIEDMA C., GONZALEZ V., LA IGLESIA A., 1997 – Salt crystallization in porous construction materials II: Mass transport and crystallization processes. *Journal of Crystal Growth*, 182, p.103-110.

- LUBELLI B.A., 2006 - Sodium chloride damage to porous building materials. PhD, Delft University of Technology, 167p.
- MARTIN S., 1963 – The control of conditioning atmospheres by saturated salt solution. In *Humidity and Moisture Measurement and control in Science and Industry*, Wexler A. & Wildhack W.A. Eds., Reinhold Publishing Corporation, New-York, p.503-506.
- MATTHEWS G. P., RIDGWAY C. J., SPEARING M. C., 1995 – Void space modeling of mercury intrusion hysteresis in sandstone, paper coating and other porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71, p.8-27.
- MCGREEVY J.P., 1996 - Pore properties of limestones as controls on salt weathering susceptibility: a case of study. In *Processes of urban stone decay : Stone weathering and atmospheric pollution network conference*, Ed. by B.J. Smith and P.A Warke, Belfast, p.150-167.
- MCGREEVY J. P., SMITH B. J., 1984 - The possible role of clay minerals in salt weathering. *Catena*, 11, p.169-175.
- MENG B., 1992 – Moisture-transport-relevant characterization of pore structure. In *7th International congress on deterioration and conservation of stone*, Ed. by J. Delgado Rodrigues, F. Henriques, F. Telmo Jeremias, Lisbon, p.387-396.
- MENG B., 1993 – Characterization of pore structure for the interpretation of moisture transport. In *Conservation of stone and other materials, vol. 1*, Thiel Unesco Paris, p.155-162.
- MERIMEE P., 1836 – Lettre sur la cathédrale de Strasbourg. In *Conserver ou restaurer. Les dilemmes du patrimoine*, by Boito C., Ed. by F. Choa, Besancon, 2000, 90p.
- MERING J., 1949 - L'interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallographica*, 2, p.371-377.
- MERTZ J. D., 1991 - Structures de porosités et propriétés de transport dans les grès. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 154p.
- MERTZ J.D., 2004 - Effect of water repellent treatments on the hydric dilatation of sandstone during water capillary absorption and drying stages. In : *Proceedings of the 10th Int. Cong. on Det. and Cons. of Stone*, Stockholm, p.355-362.
- MERTZ J.D., 2006 - Sur quelques propriétés microstructurales des pierres de construction. *Bull. inf. Géol. Bass. Paris*, 43, p.3-10.
- MERTZ J. D., GUIAVARC'H M., PAGNIN P., 2010 - Comportement dilatométrique de mortiers de chaux pour la restauration. <http://www.crmd-sacre.com/wp-content/uploads/2010/05/Mertz-ConserBati2010.pdf>
- MERTZ J. D., ROUMEGOUX 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, p.95-109.
- MESTAT P., 1993 - Lois de comportement des géomatériaux et modélisation par la méthode des éléments finis. ERLPC Série géotechnique, ISSN 1157-3910, 193p.
- MEUNIER A., 2002 – Argiles. GB Science Publisher, Paris, 420p.
- MEUNIER A., VELDE B., 1989 – Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *Am. Mineral.*, 74, p.1106-1112.

- MILLOT G., COGNE J., JEANNETTE D., BESNUS Y., MONNET B., GURI F., SCHIMPF A., 1967 - La maladie des grès de la cathédrale de Strasbourg. *Bull. Serv. Géol. Als. Lorr.*, 20, 3, p.131-157.
- MIRWALD P. W. AND BRÜGGERHOFF S., 1996 – Requirements for and interpretations of accelerated and field-testing. In *Saving our architectural heritage: the conservation of historic stone structures*, Ed. by N.S. Baer and R. Snethlage, Berlin, p.255-268.
- MONNIER J., 2008 - Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques : caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation. Thèse de l'Université de Paris-Est, 246p.
- MOORE D. M., REYNOLDS R. C., 1997 - X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2<sup>nd</sup> Ed.: Oxford University Press, New York, 380p.
- MORTENSEN H., 1933 - Die "Saltzprengung" und ihre Bedeutung für die Regionalklimatische Gliederung der Wüsten. *Dr. A. Petermanns Mitteilungen*, 79, p.130-135.
- MUTLUTÜRK M., ALTINDAG R., TÜRK G., 2004 – A decay function model for the integrity loss of rock when subjected to recurrent cycles of freezing-thawing and heating-cooling. *Int. J. of Rocks Mechanics and Mining Sciences*, 41, p.237-244.
- NELDER J., MEAD R., 1965 – A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7, p.308-313.
- NF EN 933-9, 1999. Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats \_ Partie 9 : Essai au bleu de méthylène. AFNOR, Paris.
- NICHOLSON D. T., 2001 – Pore properties as indicators of breakdown mechanisms in experimentally weathered limestones. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 26, p.819-838.
- NIEMINEN P., UUSINOKA R., 1988 - The role of pore properties of rocks in the decay problem of building stones. *Engineering Geology of Ancient Works, Monument and Historical Sites*, Maricos & Kouris Eds, Rotterdam, p.809-813.
- NIESEL K., 1981- Durability of porous building stone : importance of judgement criteria related to its structure. In *The conservation of stone. II : deterioration : International symposium*, Bologna, p.47-57.
- NOHLEN M.-J., 2007 - Un chantier de mille ans : première partie, la construction de la cathédrale gothique. In *La grâce d'une cathédrale*. Ouvrage collectif sous la direction de Mgr J. Doré, Edition La Nuée bleue/DNA, Strasbourg, 508p.
- NORMAL, 1983 - Dosaggio dei sali solubili, Documento NORMAL 13/83.
- OLIVIER, J., 1979 - A new engineering-geological rock durability classification. *Engineering Geology*, 14, p.255-279.
- 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.
- PACARY V., 2008 – Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : de la modélisation à la conception de nouveaux procédés. Thèse de l'INP Lorraine, 198p.
- PAVONE D., 1982 – Pétrographie et pétrophysique d'un calcaire oolithique et d'entrouites. Thèse Ecole des Mines, Paris, 199p.



- 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, p.1-8.
- PEJON O. J., LE ROUX A., GUIGNARD D., 1997 – Comportement à l'eau des roches argilo-marneuses, suivi de gonflement, importance de la minéralogie et des textures. *Bull. Int. Ass. of Engineering Geology*, 55, p.105-119.
- PÉJON, O. J., ZUQUETTE, L. V., 2002 - Analysis of cyclic swelling of mudrocks. *Engineering Geology*, 67, p.97-108.
- PEL L., HUININK H., KOPINGA K., 2002 - Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance. *Applied physics letters*, 81, p.2893-2895.
- PEL L., HUININK H., KOPINGA K., VAN HEES R. P. J., ADAN O. C. G., 2004 - Efflorescence pathway diagram: understanding salt weathering. *Construction and Building Materials*, 18, p.309-313.
- PEL L., LANDMAN K. A., KAASSCHIETER E. F., 2001 – Analytic solution for the non-linear drying problem. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45, p. 3171-3180
- PENNER D., LAGALY G., 2001 – Influence of the anions rheological properties of clay mineral dispersions. *Applied Clay Science*, 19, p.132-142.
- PERRIAUX J., 1961 - Contribution à la géologie des Vosges gréseuses. Mémoires du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine N°18, Université de Strasbourg, 236p.
- PRICE C., BRIMBLECOMBE P., 1994 – Preventing salt damage in porous materials. In *Preventive conservation: practice, theory and research, Preprints of the contributions to the Ottawa Congress*, p.90-93.
- PROJET EUROPÉEN UE SCOST., 2002 – Salt Compatibility of Surface Treatments, ENV4-CT98-0710, 303p.
- PÜHRINGER J., 1983 - Salt disintegration: salt migration and degradation by salt : a hypothesis. Stockholm: The Swedish council for building research.
- PUHRINGER J., 1996 - Deterioration of materials by hydraulic pressure in salt/water systems: An outline model. In *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Congress on Det. And Cons. Of Stone*, Berlin, p.545-556.
- PÜHRINGER J., BERNTSSON L., HEDBERG B., 1985 - Hydrate salts and degradation of materials. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne*, p.231-240.
- PURCELL W. R., 1949 – Capillary pressures: their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom. *Petroleum transactions, AIME T.P.*, 2544, p.39-48.
- PUTNIS A., MAUTHE G., 2001 - The effect of pore size on cementation in porous rocks. *Geofluids*, 1, p.37-41.
- RAPP F., 2007 – Un chantier de mille ans : première partie, les bâtisseurs. In *La grâce d'une cathédrale*. Ouvrage collectif sous la direction de Mgr J. Doré, Edition La Nuée bleue/DNA, Strasbourg, 508p.
- RARD J. A., MILLER D. G., 1979(A) – The mutual diffusion coefficients of NaCl-H<sub>2</sub>O and CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C from Rayleigh Interferometry. *Journal of Solution Chemistry*, 8, 10, p.701-716.

- RARD J. A., MILLER D. G., 1979(B) – The mutual diffusion coefficients of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C from Rayleigh Interferometry. *Journal of Solution Chemistry*, 8, 10, p.755-766.
- RAYLEIGH (LORD)., 1925 - Id., II. Proc. roy. Soc., A, t. 109, 428p.
- 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, Institut National Polytechnique de Lorraine, 355 p.
- REYNOLDS R. C., 1989 - Diffraction by small and disordered crystals: in Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy 20 D. L. Bish and J. E. Post, Eds., Mineral. Soc. of Amer., Washington, D.C., p.145-181
- RIECKE E., 1894 - Ueber des Gleichgewicht zwischeneinem festen, homogen deformirten Korpen und einer flussigen Phase, insbesondere uber die depression des Schmelzpunctes durch eiseitige Spannung. Nachrichten von der (koniglichen) gesellschaft der wissens, p.278-284.
- RIGHI D., MEUNIER A., 1991 – Characterization and genetic interpretation of clays in an acid brown soil (Dystrochrept) developed in a granite saprolite. *Clays and Clay Minerals*, 39, p.519-530.
- RIJNERS L.A., 2004 - Salt cystalization in porous materials: an NMR study. Eindhoven: Technische Universiteit, Eindhoven, 122p.
- RILEM, 1980 – Test II-7\_Dilatation linéaire par absorption d'eau. Recommandations, *Matériaux et Constructions*, 13, 75
- ROBIN P. Y., 1979 - Pressure solution at grain-to-grain contacts. *Geo. et Cosmo. Acta*, 42, p.1383-1389.
- ROBINSON D.A., WILLIAMS R.B.G., 2000 - Experimental weathering of sandstone by combinations of salts. *Earth surface processes and landforms*, 25, p.1309-1315.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C., HANSEN, E., SEBASTIAN, E., GINELL, W., 1997 - The role of clays in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *JAIC*, 36, p.151-163.
- RODRIGUEZ-NAVARRO C., SEBASTIAN E., DOEHNE E., GINELL W. S., 1998 – The role of sepiolite-palygorskite in the decay of ancient egyptian limestone sculptures. *Clays and clay minerals*, 46, 4, p.414-422.
- RODRIGUEZ-NAVARRO C., DOEHNE E., 1999 – Salt weathering: Influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Eart Surf. Process. Landforms*, 24, p.191-209.
- RODRIGUEZ-NAVARRO C., DOEHNE E., SEBASTIAN E., 1999 – Origins of honeycomb weathering : The role of salts and wind. *GSA Bulletin*, 111, p.1250-1255.
- RODRIGUEZ-NAVARRO C., DOEHNE E., SEBASTIAN E., 2000 – How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research*, 30, p.1527-1534.
- ROSE D. A., 1963 – Water movement in porous materials I: The separation of the components of water movement. *Brit. J. Appl. Phys.*, 14, p.491-496.
- ROUSSET-TOURNIER B., 2001 - Transfert par capillarité et évaporation dans des roches- rôle des structures de porosité. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 204p.
- ROTH C. B., JACKSON M. L., SYERS J. K., 1969 - Deferration effect on structural ferrous–ferric iron ratio and CEC of vermiculites and soils. *Clays and Clay Minerals*, 17, p.253-264.

- RUEDRICH J., BARTELTSEN T., DOHRMANN R., SIEGESMUND S., 2011 (A)- Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environ Earth Sci.*, 63, 7-8, p.1545-1564.
- RUEDRICH J., KIRCHNER D., SIEGESMUND S., 2011 (B) – Physical weathering of building stones induced by freeze-thaw action: a laboratory long-term study. *Environ Earth Sci.*, 63, 7-8, p.1573-1586.
- RUEDRICH J., SEIDEL M., ROTHERT E., SIEGESMUND S., 2007 - Length changes of sandstones caused by salt crystallization. From Prikryl, R. & Smith, B. J., *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological society, London, Special publications, 271, p.199-209.
- RUIZ-AGUDO E., MEES F., JACOBS P., RODRIGUEZ-NAVARRO C., 2007 – The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Environ. Geol.*, 52, p.269-281.
- SAIDOV T., PEL L., 2008 – The formation of metastable sodium sulfate heptahydrate during drying as measured by NMR. In *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, Ed. by J. W. Lukaszewicz et P. Niemcewicz, p.251-256.
- SAKHAROV, B. A., PLANÇON, A, LANSON, B., DRITS, V. A., 2004. Influence of the outer surface layers of crystals on the Xray diffraction intensity of basal reflections. *Clays and Clay Minerals*, 52, p.680-692.
- SANTAMARINA J. C., KELIN K. A., WAND Y. H., PRENCKE E., 2002 - Specific surface : detremination and relevance. *Can. Geotech. J.*, 39, p.233-241.
- SAWDY A., HERITAGE A., 2007 – Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation. *Environ. Geol.*, 52, p.303-315.
- SAWDY A., HERITAGE A., PEL L., 2008 – A review of salt transport in porous media, assessment methods and salt reduction treatments. *SWBSS*, Copenhagen, p.1-8.
- SCHERER G. W., 1990 – Theory of drying. *Journal American Ceramic Society*, 1, p.3-14.
- SCHERER G. W., 1999 – Crystallization in pores. *Cement and Concrete Research*, 29, p.1347-1358.
- SCHERER G. W., 2000 - Stress from crystallization of salt in pores. In *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International. Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice, New York: Elsevier Science Publishing, p.187-194.
- SCHERER G. W., 2004 - Stress from crystallization of salt. *Cement Concrete Research*, 34, p.1613-1624.
- 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, p.51-61.
- SCHERER G. W., JIMENEZ GONZALEZ I., 2008 – Swelling Clays and Salt Crystallization : Damage Mechanisms and the Role of Consolidants. In *Proceedings of the International Symposium: stone consolidation in cultural heritage: research and practice*, p.29- 40.
- SCHERER G. W., 2008 – Internal stress and cracking in stone and masonry. In *Proceedings of 16<sup>th</sup> European Conf. Fracture*, Alexandroupolis, Greece.

- SCHMITZ, R. M., SCHROEDER, C., CHARLIER, R., 2004. Chemo-mechanical interaction in clay: a correlation between clay mineralogy and Atterberg limits. *Applied Clay Science*, 26, p.351-358.
- SCHMÜCKLE-MOLLARD C., 2004 - La cathédrale Notre-Dame de Strasbourg : Chantiers et bilan sanitaire. *Monumental*, p.12-19.
- 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, p.66-76.
- SENKAYI A. L., DIXON J. B., HOSSNER L. R., 1981 - Transformation of chlorite to smectite through regularly interstratified intermediates. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 45, p.650-656.
- SGHAIER-BEN CHIEKH N., 2006 - Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Influence des films liquides et des conditions de mouillabilité. Thèse de Doctorat, INPT, Toulouse, 202p.
- SHAHIDZADEH-BONN N., BOURGUIGNON E., RODTS S., BERTRAND F., VIÉ P., BICHON S., AZOUNI A., COUSSOT P., 2006 - Salt and moisture transport during drying in model stones. In *Proceedings of third International Conference on Applications of Porous Media*, Marrakech.
- SHAHIDZADEH-BONN, N., S. RAFAI, D. BONN ET G. WEGDAM. 2008. Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties. *Langmuir*, 24, 16, p.8599-8605.
- SIEGISMUND S., ULLMEYER K., WEISS T., TSCHEGG E. K., 2000 – Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion. *Int. J. Earth Sci.*, 89, p.170-182.
- SIZUN J.-P. (1995) – Modifications des structures de porosité de grès lors de transformations pétrographiques dans la diagenèse et l'hydrothermalisme : application au Trias de la marge ardéchoise et du fossé rhénan. Thèse d'Université, Strasbourg, 253p.
- SMETANA J., 1842 – Sjlzopyt cili Fysika. Nákładem Céského Museum, Pragues, 17, 11p.
- SNETHLAGE, R., WENDLER, E., 1996 - Moisture cycles and sandstone degradation. In *Saving our architectural heritage : the conservation of historic stone structures*, Ed. by N.S. Baer and R. Snethlage, Berlin, p.7-24.
- SPERLING C. H. B., COOKE U., 1985 – Laboratory study of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot , arid environments. *Earth Surf. Proc. Landforms*, 10, p.541-55.
- STEIGER M., 2003 – The effects of air pollution on the built environment. *Air Pollution Reviews*, Imperial College Press, 448p.
- STEIGER M., 2005A – Crystal growth in porous materials I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth*, 282, p. 455-469.
- STEIGER M., 2005B – Crystal growth in porous materials II: Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, 282, p.470-481.
- STEIGER M., 2005C – Salts in porous materials: Thermodynamics of phase transitions, modeling and preventive conservation. *Restoration of Buildings and Monuments*, 11, p.419-432.
- STEIGER M., ASMUSSEN S., 2008 – Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, p.4291-4306.
- SUNAGAWA I., 1981 - Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bulletin de mineralogy*, 104, p.81-87.

- SWARTZENDRUBER D., 1969 – The flow of water in unsaturated soils. In *Flow through porous media*, De Wiest ed. Academic Press New York, p.215-292.
- TABER S., 1916 - The growth of crystals under external pressure. *American journal of science*, 41A, p.532-557.
- TAYLOR R. K., 1985 - Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. *J Chem. Tech. Biotechnol*, 35A, p.195-207.
- TAYLOR, R.K., SMITH, J., 1986 - The engineering geology of clay mineral: swelling, shrinking and mudrock breakdown. *Clay Minerals*, 21, p.235-260.
- THOMACHOT C., 2002 - Modifications des propriétés pétrophysiques des grès soumis au gel ou recouverts "d'encroûtements noirs vernissés". Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 263p.
- THOMACHOT C., JEANNETTE D., 2004 - Effects of iron black varnish on petrophysical properties of building sandstone. *Environmental Geology*, 47, p.199-131.
- THOMACHOT-SNCHEIDER C., GOMMEAUX M., FRONTEAU G., 2008 - Modifications of the porous network of sandstone accompanying the formation of black varnish. *Environmental Geology*, 56, p.571-582.
- THOMAS V. N., 1938 – Experiments on the freezing of certain buildings materials. *Building Research*, Technical page, 17.
- THOMSON J., 1862 – On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of forms in crystals. *Philosophical Magazine*, 24, p.395-401.
- THOMSON W. (LORD KELVIN), 1870 – On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Pro. Roy. Soc. Edinburgh*, 7, p.63-69.
- TIMOSHENKO S., 1925 – Analysis of bimetal thermostats. *J. Opt. Soc. Am.*, 11, p 233-255
- TOPAL T., 1996 – The use of methylene blue adsorption test to assess the clay content of the Cappadocian Tuff. In *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, p.791-799.
- TSUI N., FLATT R. J., SCHERER G. W., 2003 – Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of cultural Heritage*, p.109-115.
- VAN T. T., 2008 – Vieillissement du Tuffeau en présence de sels : approche expérimentale et numérique. Thèse de l'Université d'Orléans, CRMD, 165p.
- VAN T. T., BECK K., AL-MUKHTAR M., 2007 - Accelerated weathering tests on two highly porous limestones. *Environmental Geology*, p.283-292.
- VAN BRAKEL J, 1981 - Mercury porosimetry : state of the art. *Powder technology*, 29, p.1-12.
- VAN BRAKEL J., HEERTJES P. M., 1974 – Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17, p.1093-1103.
- VAN DEN BOSSCHE B., 1997 - Strasbourg: La cathédrale. Ed. Zodiaque, 397p.
- VAN DER WAALS J. D., 1873 – Over de continiteit van den gas, en vloeistofoestand. Thèse, Université de Leiden.
- VAN OLPHEN, H., 1977 - An introduction to clay colloid chemistry. 2<sup>nd</sup> ed. New-York, John Wiley and Sons, 301p.
- VELDE B., 1995 - Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment. Springer-Verlag, New-York, 334p.

- VENIALE F., SETTI M., RODRIGUEZ-NAVARRO C., LODOLA S., 2001 - Role of clay constituents in stone decay processes. *Materiales de construccion*, 51, p.163-182.
- VARAJAO A., MEUNIER A., 1995 – Particle morphological evolution during the conversion of I/S to illite in lower Cretaceous shales from Sergipe-Alagoas basin, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, 43, p.35-59.
- WALKER T. R., LARSON E. E., HOBBLITT R. P., 1981 – Nature and origin of hematite in the Moenkopi Formation (Triassic), Colorado Plateau : A contribution to the origin of magnetism in red beds. *J. Geophys. Res.*, 86, p.317-333.
- WANGLER T., SCHERER G. W., 2008 - Clay swelling mechanism in clay bearing sandstones. *Environmental Geology*, 56, p.529-534.
- WANGLER T.P., STRATULAT A., DUFFUS P., PRÉVOST J.-H., SCHERER G.W., 2011 - Flaw propagation and buckling in clay-bearing sandstones. *Environmental Geology*, 63, 7-8, p.1565-1572.
- WARDLAW N.C., MCKELLAR 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., MCKELLAR 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.
- WARKE P. A., MCKINLEY J., SMITH B.J., 2006 – Variable weathering response in sandstone: factors controlling decay sequences. *Earth Surf. Proc. and Landforms*, 31, p.715-735.
- WASHBURN E. W., 1921 – The dynamic of capillary flow. *Phys. Rev.*, 17, p.273-283.
- WEISS T., SIEGSMUND S., KIRCHNER D., SIPPEL J., 2004 - Insolation weathering and hygric dilatation : two competitive factors in stone degradation. *Environmental geology*, 46, p.402-413.
- WEIMANN M. B., 2001 - Hygrische Eigenschaften von Polymerbeton im Vergleich zu porösen mineralischen Werkstoffen im Bauwesen. Diss. Technische Hochschule Zürich, 149p.
- WELLMAN H. W., WILSON A. T., 1965 - Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal an arid environments. *Nature*, 205, p.1097-1098.
- WELLMAN H. W., WILSON A. T., 1968 - Salt weathering or fretting. In *Encyclopedia of geomorphology*. Stroudsburg, OSA: Dowden, Hutchinson and Ross, p.968-970.
- 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 investigation of damaged stones*, Pavia (Italy).
- WENDLER E., RUCKERT-THUMLING R., 1992 – Gefügezerstörendes Verformungsverhalten bei salzbehafteten sandstein unter hygrischer Wechselbelastung. In *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Colloquium on Materials Science and Restoration*, 3, p.1818-1830.
- WILLIAMS R. B. G., ROBINSON D. A., 1981 – Weathering of sandstone by the combinzd action of frost and salt. *Eatrh Surf. Proc. Landforms*, 6, p.1-9.
- WINKLER E.M., 1985 - A durability index for stone. In *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, Lausanne, Presses Polytechniques Romandes, p.151-156.
- WINKLER E.M., 1987 – Weathering and weathering rates of natural stones. *Envir. Geol. Water Sc.*, vol 19, 2, p.85-92.

- WINKLER E.M., 1994 - Stone in architecture: properties, durability. Springer Verlag, Berlin, 313p.
- WINKLER E. M., SINGER P.C., 1972 - Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geological society of America bulletin*, 83, p.3509-3514.
- WOJDYR M., 2007 - Fityk 0.8.6 Free software. Wojdyr, M.[WWW document]. URL <http://www.unipress.waw.pl/fityk>.
- YIOTIS, A.G., BOUDOUVIS, A.G., STUBOS, A.K., TSIMPANOIANNIS, I.N., AND YORTSOS, Y.C., 2004 - The effect of liquid films on the drying of porous media. *AiChE J.*, 50, 11, p.2721-2737.
- YU S., OGUCHI 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 tes for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*, 102, p.38-45.
- ZHUANG J., YU G. R., 2002 - Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere*, 49, p.619-628.
- ZINSZNER B., MEYNOT C., 1982 – Visualizing the capillary properties of Reservoir Rocks. *Oil & Gas Science and Technology*, Rev. IFP, 37, p.337-361.
- ZINSZNER B., PELLERIN F.M., 2007 – A geoscientist's guide to petrophysics, Paris, Ed. Technip., 384 p.
- ZSIGMONDY R., 1911 – *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 71, 356p.





## **ANNEXES**

# **SOMMAIRE DES ANNEXES**

## **ANNEXE 1 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES FACIES GRESEUX**

## **ANNEXE 2 : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET RESULTATS DE POROSITES A L'EAU**

### **I. METHODE DE MESURE DES POROSITES**

1. Porosité totale  $N_t$
2. Porosité libre  $N_{48}$
3. Densité réelle et apparente

### **II. RESULTATS DES MESURES DE POROSITE SUR LES FACIES GRESEUX**

1. Porosité totale et ouverte à l'eau

## **ANNEXE 3 : COURBES DE CAPILLARITE DES FACIES GRESEUX**

## **ANNEXE 4 : DECOMPOSITION DES SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DES MINERAUX ARGILEUX ( $f < 2 \mu\text{m}$ )**

## **ANNEXE 5 : EFFET DE L'HUMIDITE SUR LA DILATATION DES GRES SALES. DESCRIPTION DE LA PHASE II**

## **ANNEXE 6 : CHROMATOGRAPHIE IONIQUE**

### **I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

### **II. INFLUENCE DU TYPE DE SEL ET DE L'AGITATION DE L'AIR : ANALYSE DES CATIONS**

### **III. QUANTIFICATION DES IONS DES ELEMENTS EXPOSES SUR LA CATHEDRALE DE STRASBOURG**

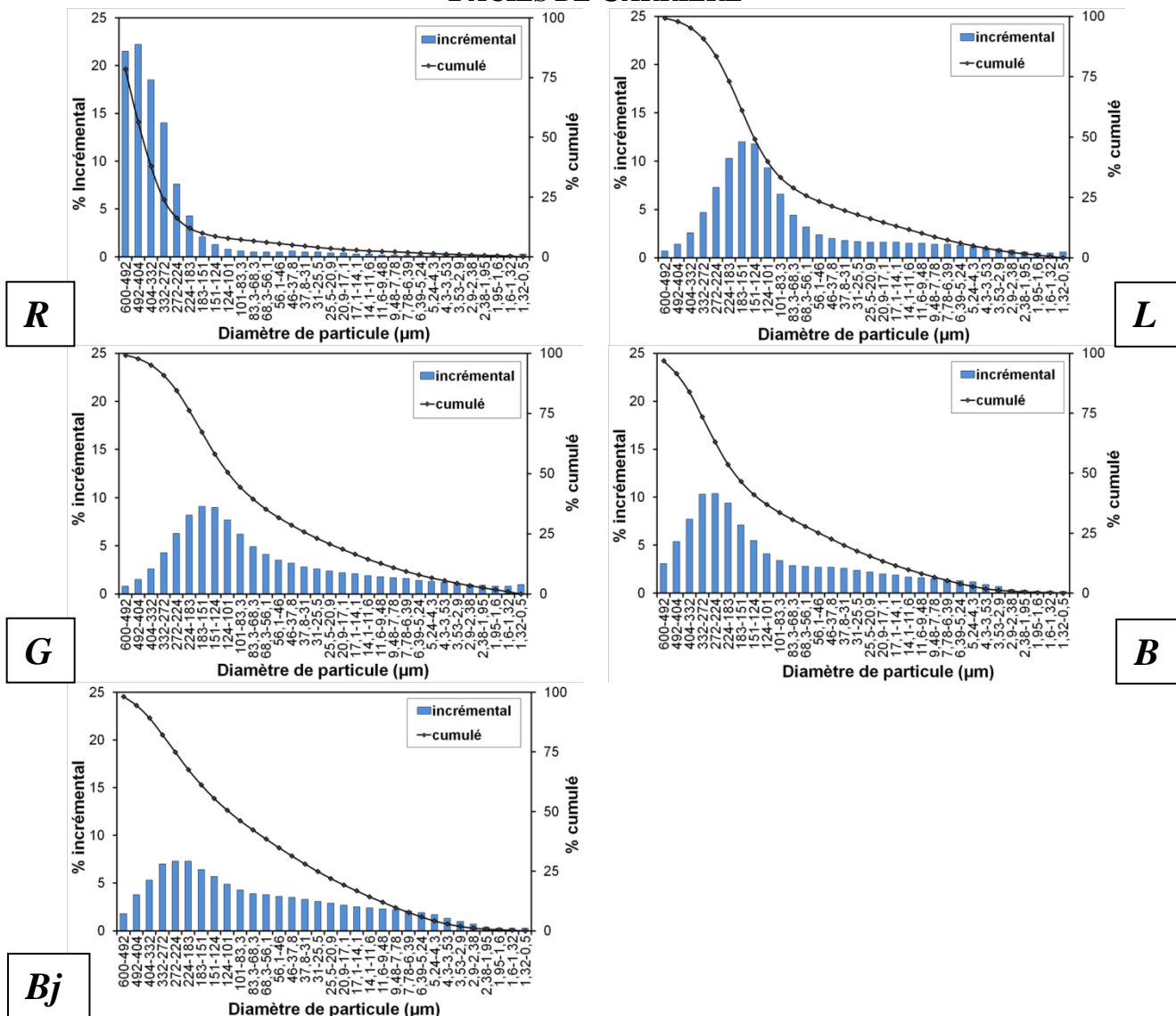
1. Faciès durable : SO
2. Faciès altéré SA
3. Colonnnette déposée
4. Sur les contaminations salines des éléments exposés sur la cathédrale de Strasbourg

## **ANNEXE 7 : DONNEES PETROPHYSIQUES**

## **ANNEXE 8 : ARTICLES : APPLIED CLAY SCIENCE ET SWBSS**

## ANNEXE 1 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES FACIES GREUX

### FACIES DE CARRIERE



### FACIES EXPOSE

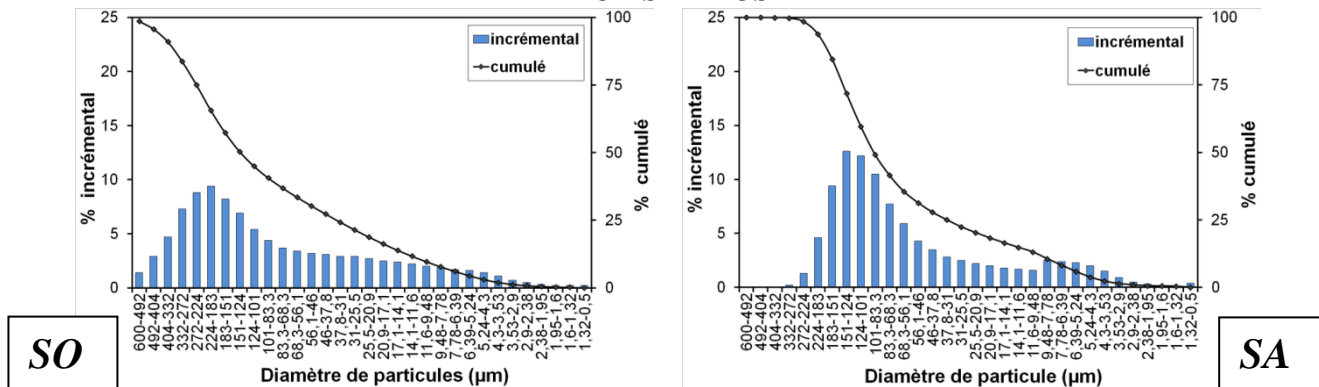


Figure A1-1 : Distribution granulométrique des différents faciès gréseux obtenue par granulométrie laser.



## ANNEXE 2 : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET RESULTATS DE POROSITES A L'EAU

### I. METHODE DE MESURE DES POROSITES

#### 1. Porosité totale $N_t$

La mesure de la porosité totale s'appuie sur la norme NF B10-503 (1973), les préconisations Unesco-RILEM (1978) et la norme européenne EN 1936 (1998).

Après étuvage à  $65 \pm 5^\circ\text{C}$  jusqu'à masse constante, les éprouvettes sont refroidies dans un dessiccateur dans lequel l'humidité relative est faible et réglée par du silicagel. Après refroidissement, les éprouvettes sont pesées correspondant au poids de l'éprouvette sèche  $W_s$ . L'eau distillée de saturation est dégazée pendant au moins 3 heures. Après dégazage des éprouvettes pendant une durée de 12 heures, l'eau dégazée est introduite au fur et à mesure de l'imprégnation des éprouvettes de sorte que le niveau de l'eau dans l'enceinte à vide ne dépasse jamais la frange capillaire (figure A2-1). Lorsque l'imprégnation est totale, les éprouvettes sont recouvertes par l'eau distillée, le vide est progressivement rompu et les éprouvettes sont laissées pendant 24 heures dans l'eau. On procède ensuite à une pesée hydrostatique en s'assurant que le volume d'eau durant les pesées successives reste constant, on obtient ainsi le poids hydraulique  $W_1$  des éprouvettes. Les éprouvettes sont ensuite sorties de l'eau et pesées à l'air libre, on acquiert ainsi leur poids saturé  $W_2$ .

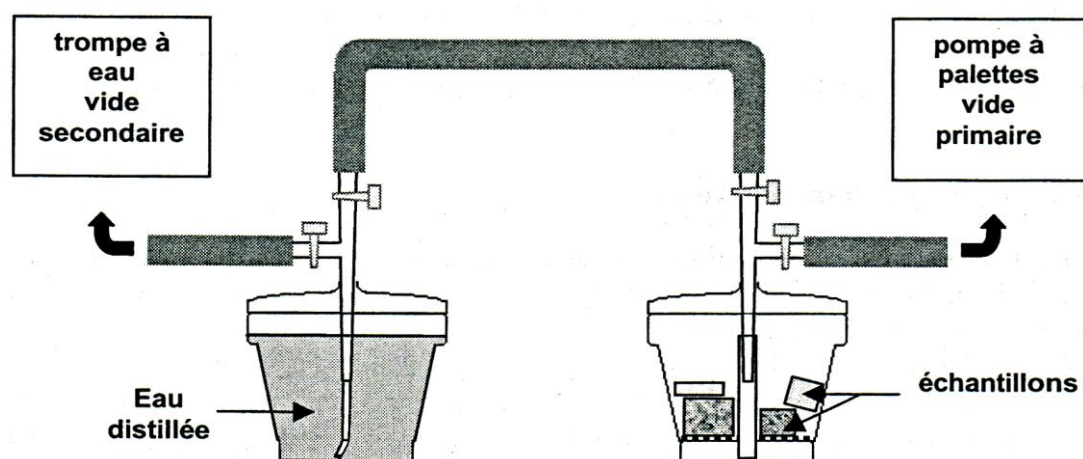


Figure A2-1 : Dispositif expérimental de mesure de la porosité totale (d'après Rousset-Tournier, 2001).

La porosité totale,  $N_t$  (%), correspond à la porosité accessible à l'eau sous vide et s'obtient par la formule suivante (équation A1) :

$$N_t = 100 * \left( \frac{W_2 - W_s}{W_2 - W_1} \right) \quad (A-1)$$

## 2. Porosité libre $N_{48}$

La porosité libre est approchée par la mesure de la porosité à 48 heures. Elle s'appuie sur la norme NF B10-504 (1973), la préconisation Unesco-RILEM n°II-1 (1978) et la norme européenne EN (WI00246036).

Après séchage des éprouvettes jusqu'à masse constante et refroidissement à température ambiante dans un dessiccateur à faible humidité relative, la procédure d'imbibition se déroule en trois étapes (figure A2-2) :

- à  $t = 0$  h, l'est introduite en douceur jusqu'à une hauteur correspondant à  $\frac{1}{4}$  de la hauteur des éprouvettes et cet état est maintenu pendant 1 heures ;
- à  $t + 1$  h, l'eau est ajustée à la moitié de la hauteur des éprouvettes et cet état est maintenu pendant 23 heures ;
- à  $t + 24$  h, les éprouvettes sont totalement immergées et cet état est maintenu pendant 24 heures.

A  $t + 48$  h, les éprouvettes sont sorties de l'eau et pesées à l'air libre après un essuyage superficiel avec une peau de chamois humide. On obtient alors la masse à 48 heures,  $W_{48}$ .

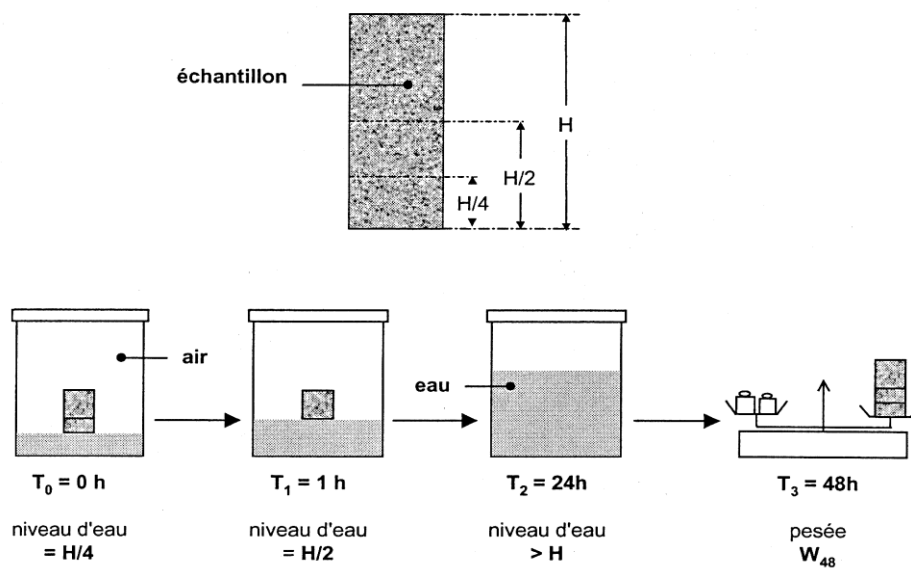


Figure A2-2 : Dispositif expérimental de mesure de la porosité libre selon la procédure à 48 heures (d'après Rousset-Tournier, 2001).

La porosité,  $N_{48}$  (%), accessible à l'eau après 48 heures d'imbibition à pression atmosphérique est égale à (équation A-2) :

$$N_{48} = 100 * \left( \frac{W_{48} - W_{S48}}{W_2 - W_1} \right) \quad (A-2)$$

### 3. Densité réelle et apparente

La masse volumique réelle  $D_r$ , en  $\text{kg.m}^{-3}$ , correspond au rapport de masse de l'éprouvette sèche au volume de la phase solide. Elle se calcule suivant l'équation A-3.

$$D_r = 10^3 * \frac{W_s}{(W_s - W_1)} \quad (A-3)$$

La masse volumique apparente  $D_{app}$ , en  $\text{kg.m}^{-3}$ , correspond au rapport de la masse de l'éprouvette sèche au volume apparent et s'obtient selon l'équation A-4.

$$D_{app} = 10^3 * \frac{W_s}{(W_2 - W_1)} \quad (A-4)$$

## II. RESULTATS DES MESURES DE POROSITE SUR LES FACIES GRESEUX

### 1. Porosité totale et ouverte à l'eau

Les résultats des mesures de porosités, totale et ouverte, et les masses volumiques réelles et apparentes sont répertoriés dans le tableau A2-1. Les mesures ont été réalisées sur 8 éprouvettes de chaque faciès de carrière, R, L, G, B et Bj, et sur 4 éprouvettes du faciès durable SO. Les éprouvettes cylindriques sont toutes taillées perpendiculairement au litage. Des éprouvettes d'une telle dimension n'ont pu être taillées dans la pièce du faciès altéré SA, les mesures de porosité à l'eau n'ont pas été effectuées sur ce faciès.

### 2. Porosité au mercure

La porosité totale au mercure  $N_{Hg}$  est obtenue par la méthode porosimétrique d'intrusion de mercure a été menée sur trois éprouvettes cylindriques de chaque faciès de carrière et exposés, de dimension *Hauteur x diamètre* correspond à 8 x 13,5 mm. Le résultat des mesures sur les trois éprouvettes est répertorié dans le tableau A2-2.

$N_{Hg}$	R	L	G	B	Bj	SO	SA
1	21,58	21,24	15,59	18,44	17,09	19,97	18,20
2	22,12	21,28	15,80	17,55	17,33	19,39	17,68
3	21,77	20,63	15,69	18,57	18,32	18,88	18,09

Tableau A2-2 : Résultats des mesures de porosité au mercure sur les trois éprouvettes de chaque faciès gréseux.

<i>Eprouvettes</i>	<b>Ws (g)</b>	<b>W<sub>1</sub> (g)</b>	<b>W<sub>2</sub> (g)</b>	<b>W<sub>48</sub> (g)</b>	<b>Nt (%)</b>	<b>N<sub>48</sub> (%)</b>	<b>S<sub>48</sub></b>	<b>Dapp (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Dréel (kg/m<sup>3</sup>)</b>
<b><i>Facies R</i></b>									
1	218,696	136,155	241,470	233,552	21,6	14,1	0,65	2077	2650
2	221,008	137,646	243,824	236,293	21,5	14,4	0,67	2081	2651
3	219,708	136,846	242,464	234,652	21,5	14,2	0,66	2080	2651
4	219,023	136,351	242,208	234,239	21,9	14,4	0,66	2069	2649
5	214,195	133,347	236,898	228,427	21,9	13,8	0,63	2068	2649
6	215,686	134,260	239,226	230,354	22,4	14,0	0,62	2055	2649
7	216,356	134,680	239,969	231,223	22,4	14,1	0,63	2055	2649
8	217,940	135,645	241,830	232,991	22,5	14,2	0,63	2052	2648
<b><i>Facies L</i></b>									
1	220,197	137,453	243,474	235,748	22,0	14,7	0,67	2077	2661
2	218,559	136,444	241,554	233,972	21,9	14,7	0,67	2079	2662
3	218,826	136,634	241,833	234,135	21,9	14,6	0,67	2080	2662
4	218,775	136,603	242,049	234,177	22,1	14,6	0,66	2075	2662
5	219,190	136,830	242,561	234,213	22,1	14,2	0,64	2073	2661
6	219,749	137,245	243,195	234,785	22,1	14,2	0,64	2074	2663
7	219,603	137,180	242,569	234,510	21,8	14,2	0,65	2084	2664
8	217,540	135,876	240,973	232,652	22,3	14,4	0,65	2070	2664
<b><i>Facies G</i></b>									
1	237,852	148,612	254,199	248,362	15,5	10,0	0,64	2253	2665
2	237,764	148,557	254,185	248,251	15,5	10,0	0,64	2251	2665
3	237,530	148,422	253,969	248,054	15,6	10,0	0,64	2250	2666
4	236,469	147,615	252,656	246,888	15,4	9,9	0,65	2251	2661
5	238,416	148,884	254,962	248,714	15,6	9,7	0,62	2248	2663
6	237,892	148,564	254,121	248,031	15,4	9,6	0,63	2254	2663
7	236,851	147,967	253,448	247,134	15,7	9,8	0,62	2245	2665
8	239,660	149,676	256,270	249,960	15,6	9,7	0,62	2248	2663
<b><i>Facies B</i></b>									
1	230,611	143,902	249,535	242,705	17,9	11,5	0,64	2183	2660
2	229,740	143,460	249,021	242,108	18,3	11,7	0,64	2176	2663
3	230,796	144,083	249,988	243,134	18,1	11,7	0,64	2179	2662
4	229,284	143,107	248,085	241,338	17,9	11,5	0,64	2184	2661
5	231,402	144,430	250,292	242,923	17,8	10,9	0,61	2186	2661
6	229,361	143,162	248,062	240,823	17,8	11,0	0,61	2186	2661
7	229,826	143,479	248,823	241,496	18,0	11,1	0,62	2182	2662
8	232,044	144,873	251,000	243,640	17,9	10,9	0,61	2186	2662
<b><i>Facies Bj</i></b>									
1	240,240	150,435	256,197	250,952	15,1	10,2	0,67	2272	2675
2	236,541	148,068	252,500	247,263	15,3	10,3	0,67	2265	2674
3	237,125	148,447	253,197	247,887	15,3	10,3	0,67	2264	2674
4	239,873	150,015	255,699	250,707	15,0	10,3	0,69	2270	2669
5	237,820	148,674	253,677	248,398	15,1	10,1	0,67	2265	2668
6	240,973	150,702	256,669	251,468	14,8	9,9	0,67	2274	2669
7	237,327	148,457	253,202	247,760	15,2	10,0	0,66	2266	2670
8	238,370	149,071	254,567	249,045	15,4	10,1	0,66	2260	2669
<b><i>Facies SO</i></b>									
1	218,769	135,893	239,612	231,356	20,1	12,1	0,60	2109	2640
2	217,558	134,552	238,514	229,662	20,2	11,6	0,58	2093	2621
3	216,136	133,715	236,861	228,034	20,1	11,5	0,57	2095	2622
4	218,949	135,328	239,623	231,017	19,8	11,5	0,58	2099	2618

Figure A2-1 : Données des mesures de porosité à l'eau. Ws : masse sèche ; W<sub>1</sub> : masse hydrostatique ; W<sub>2</sub> : masse après saturation sous vide ; W<sub>48</sub> : masse à saturation selon la procédure à 48 heures ; Nt : porosité totale ; N<sub>48</sub> : porosité libre ; S<sub>48</sub> : coefficient d'Hirshwald ; Dapp : densité apparente ; Dréel : densité réelle.



### ANNEXE 3 : COURBES DE CAPILLARITE DES FACIES GRESEUX

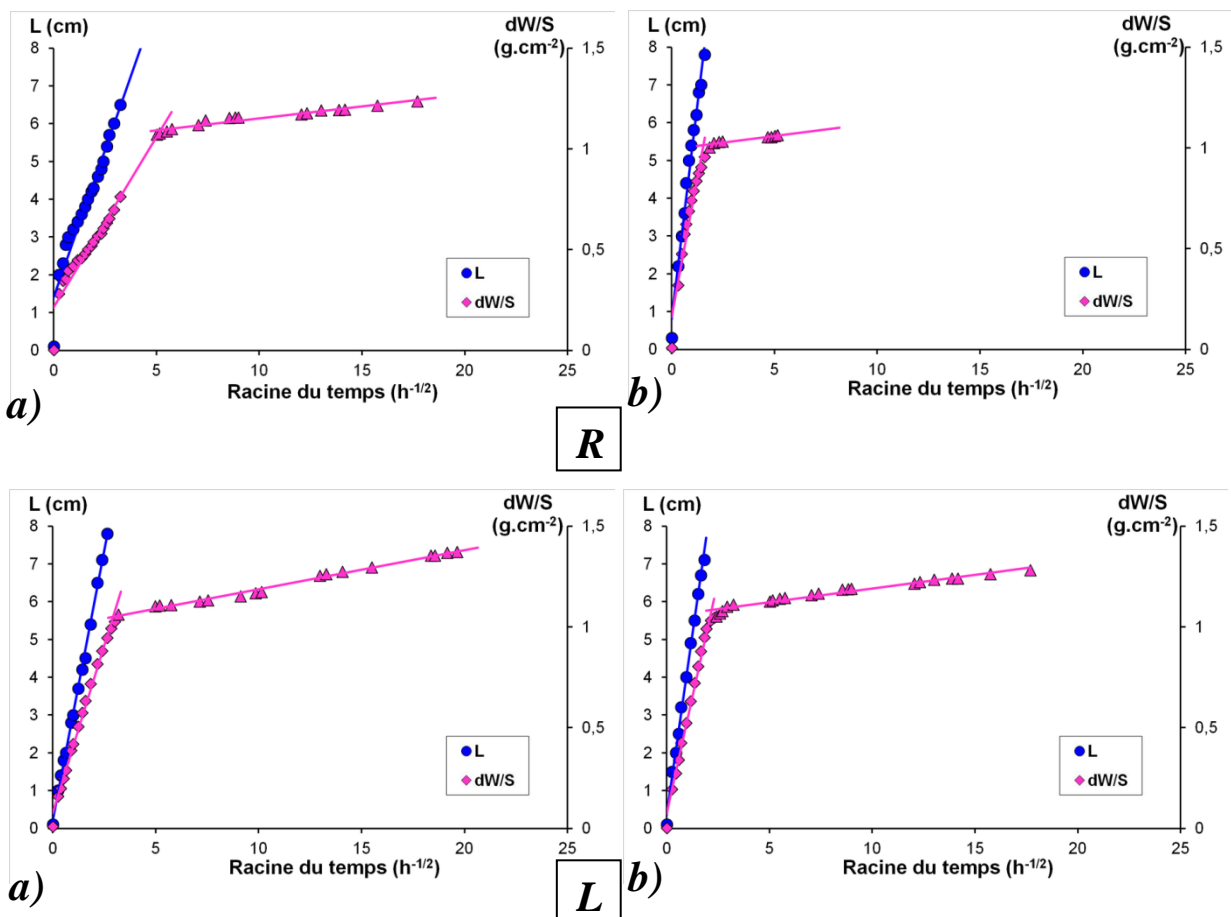
Les coefficients de capillarité,  $A$  ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1/2}$ ) et  $B$  ( $\text{cm.h}^{-1/2}$ ), caractéristiques des vitesses d'absorption capillaire par imbibition d'eau à la pression atmosphérique, correspondent respectivement à la prise de masse en eau et de la hauteur d'ascension de la frange capillaire.

La procédure de mesure des coefficients de capillarité suit la norme NF B10-502 (1973), la préconisation Unesco-RILEM n°II-6 (1978) et la norme européenne EN 1925 (1999).

Après le séchage des éprouvettes à  $65 \pm 5^\circ\text{C}$  jusqu'à masse constante puis refroidissement dans un dessiccateur, elles sont placées sur un lit de bille de verre dans une enceinte fermée. L'eau est ensuite introduite à la base des éprouvettes sur une hauteur de 2-3 mm qui est maintenue pendant toute la durée du suivi expérimental.

Les courbes d'absorption capillaire les plus extrêmes sont représentées dans la figure A3-1. Les points et la droite bleu correspondent au suivi de la hauteur de frange capillaire, et les points et les droites en rose correspondent à la variation de la masse d'eau absorbée par unité de surface:

*a)* les plus lentes ; *b)* les plus rapides.



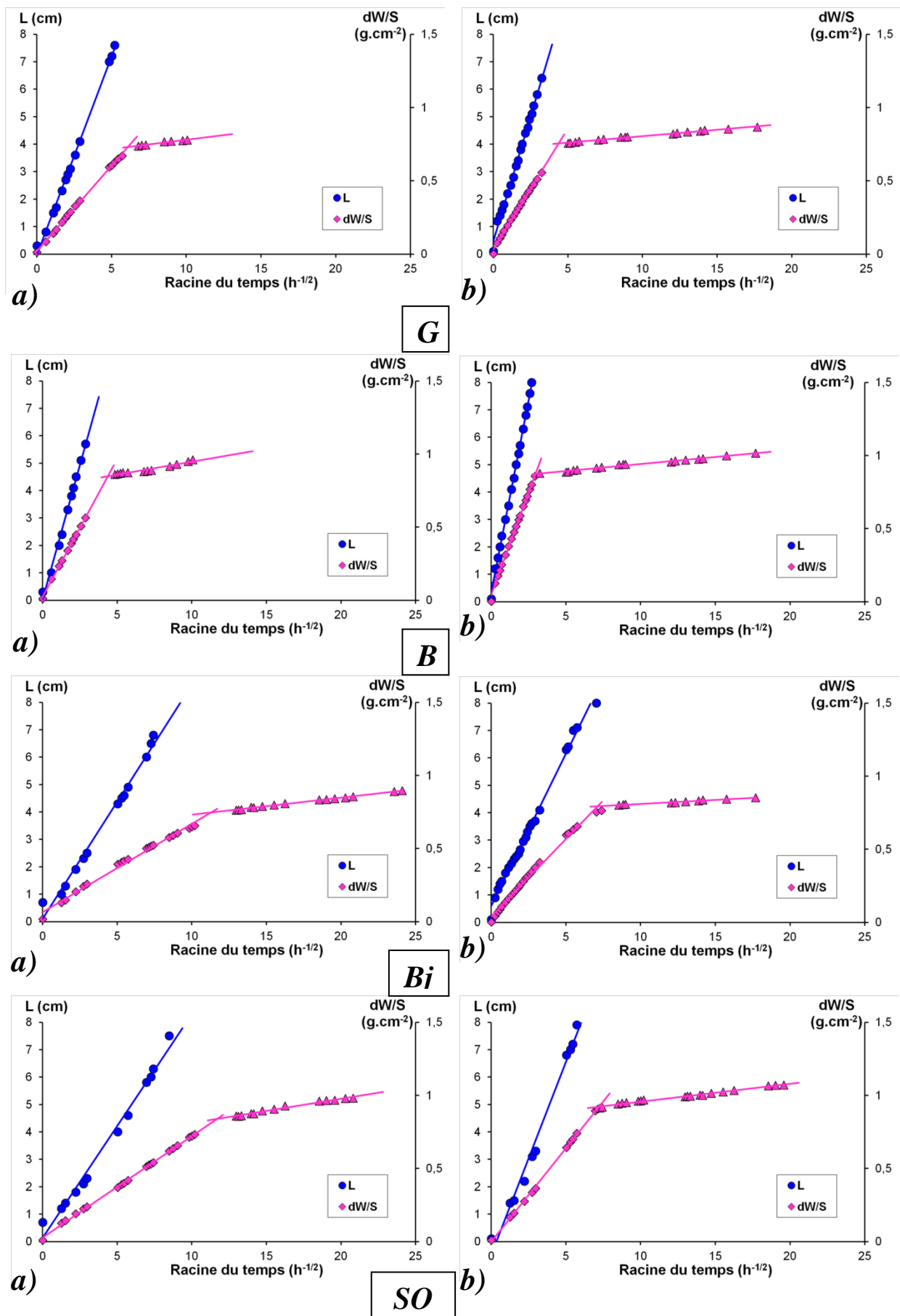


Figure A3-1 : Courbes de capillarité des différents faciès gréseux. Les mesures ont été effectuées sur un lot de 8 éprouvettes de chaque faciès dont les cas extrêmes, les plus lents *a*) et les plus rapides *b*). Les courbes roses représentent la cinétique de prise de masse en eau et les courbes bleu, la cinétique d'ascension de la frange capillaire.

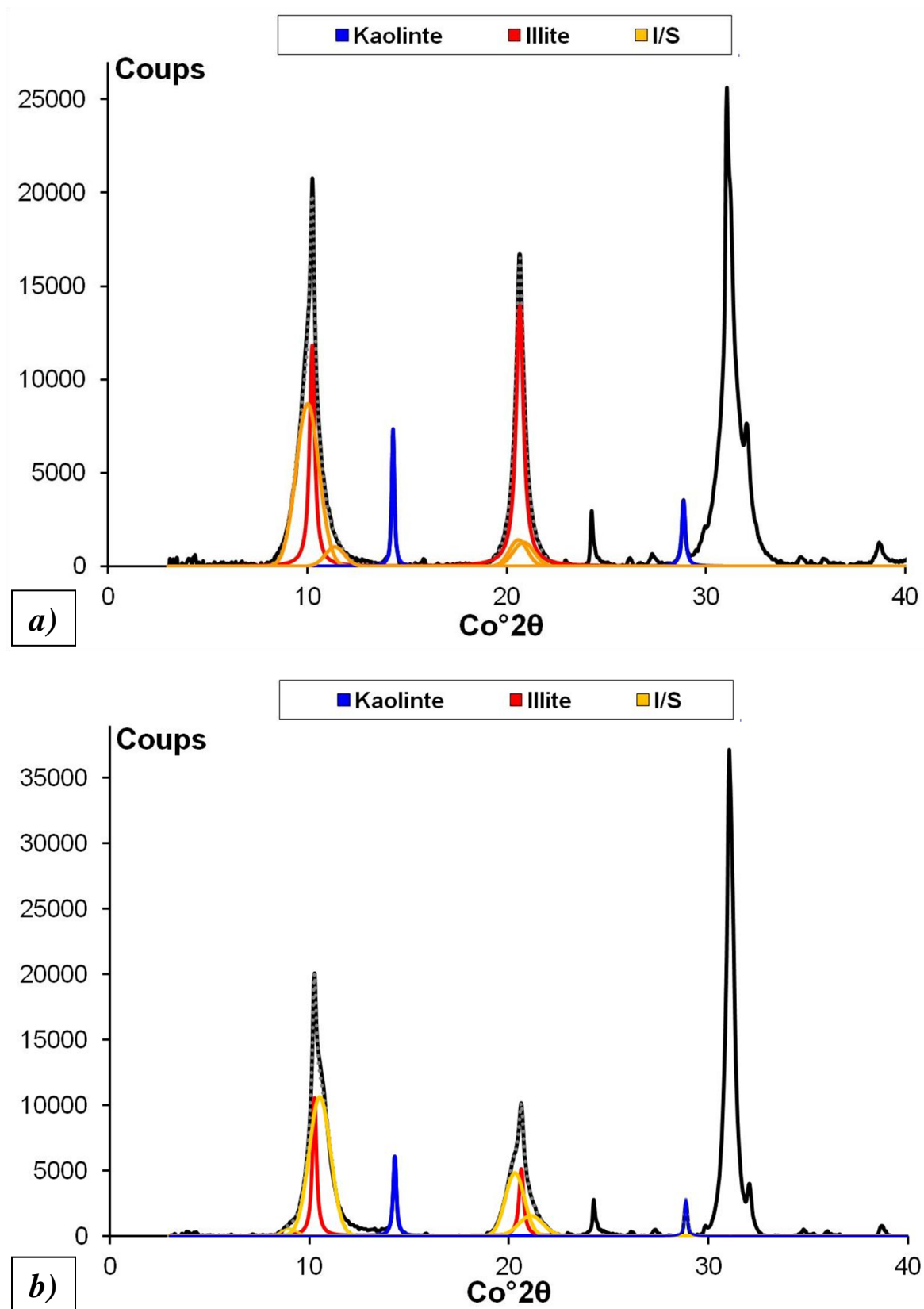
**ANNEXE 4 : DECOMPOSITION DES SPECTRES DE DIFFRACTION DES RAYONS X  
DES MINERAUX ARGILEUX ( $f < 2 \mu\text{m}$ )**

Figure A4-1 : Décomposition des spectres de diffraction des rayons X (en noir) du grès Vosgien **R**. *a*) en conditions atmosphériques (AD) ; *b*) après saturation à l'éthylène-glycol (EG).

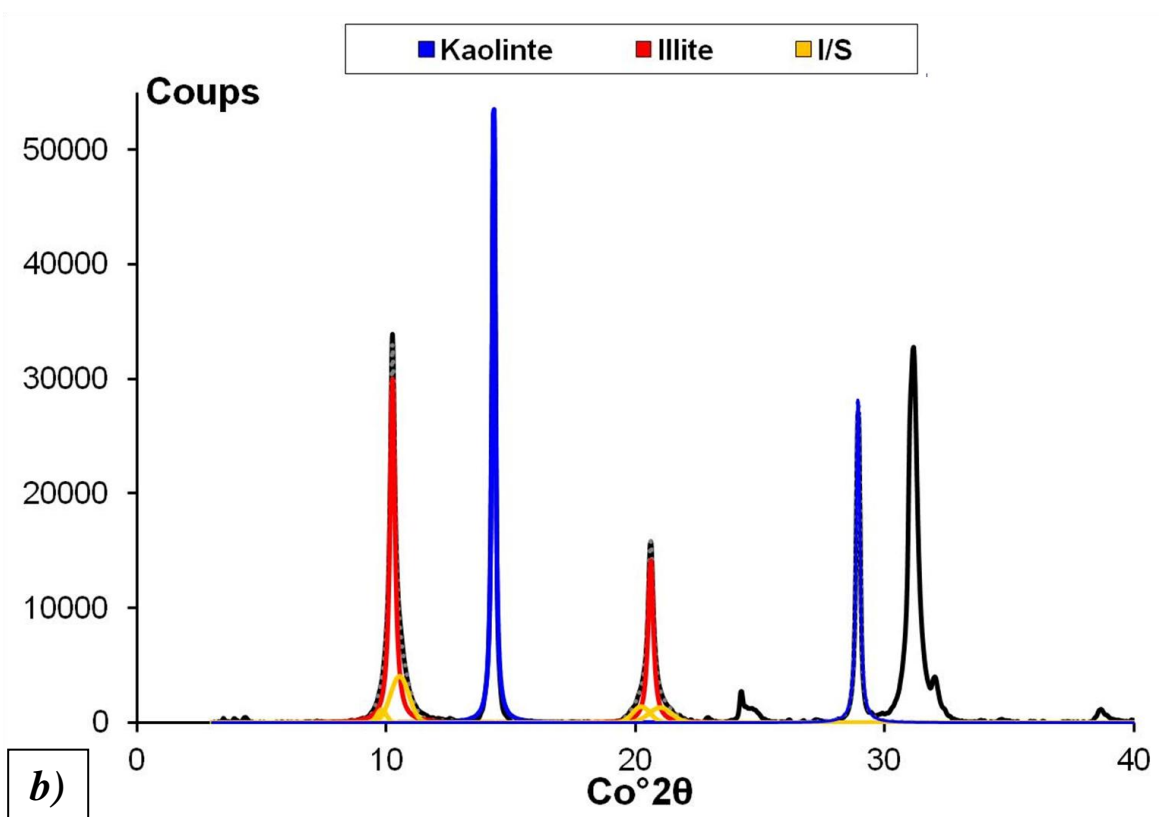
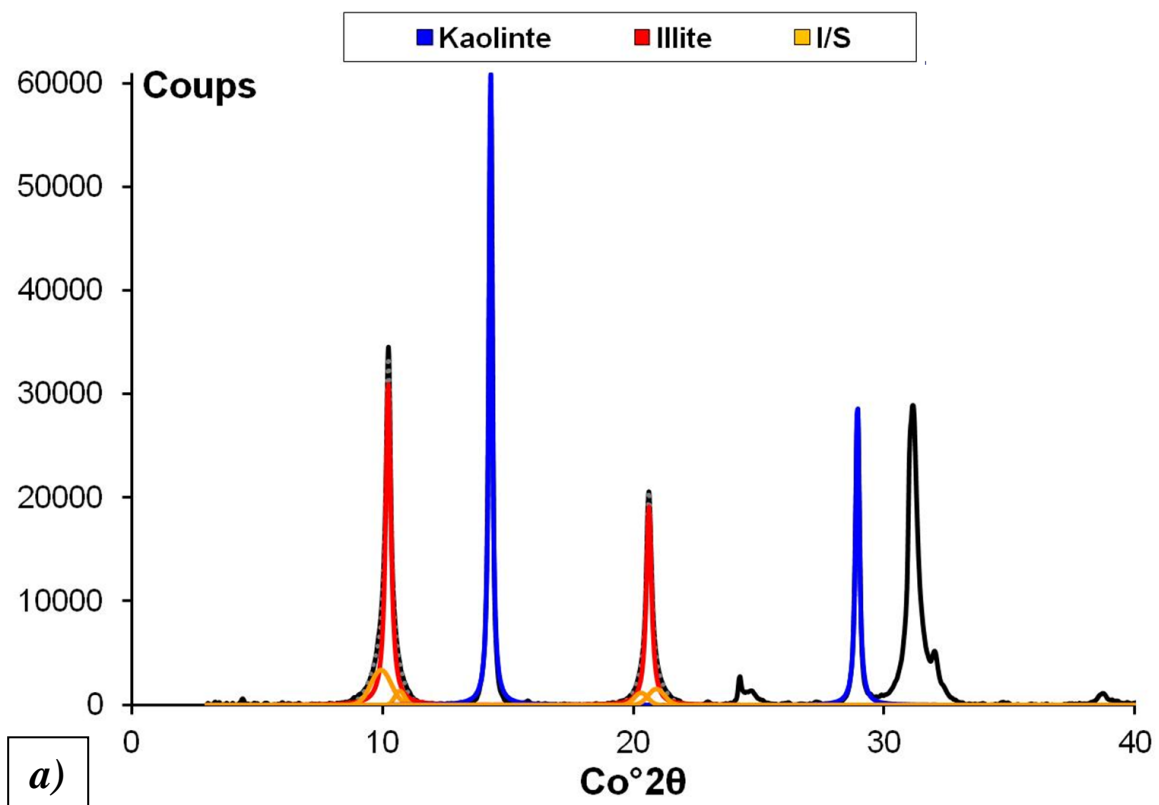


Figure A4-2 : Décomposition des spectres de diffraction des rayons X (en noir) du grès à Meules L. *a)* en conditions atmosphériques (AD) ; *b)* après saturation à l'éthylène-glycol (EG).

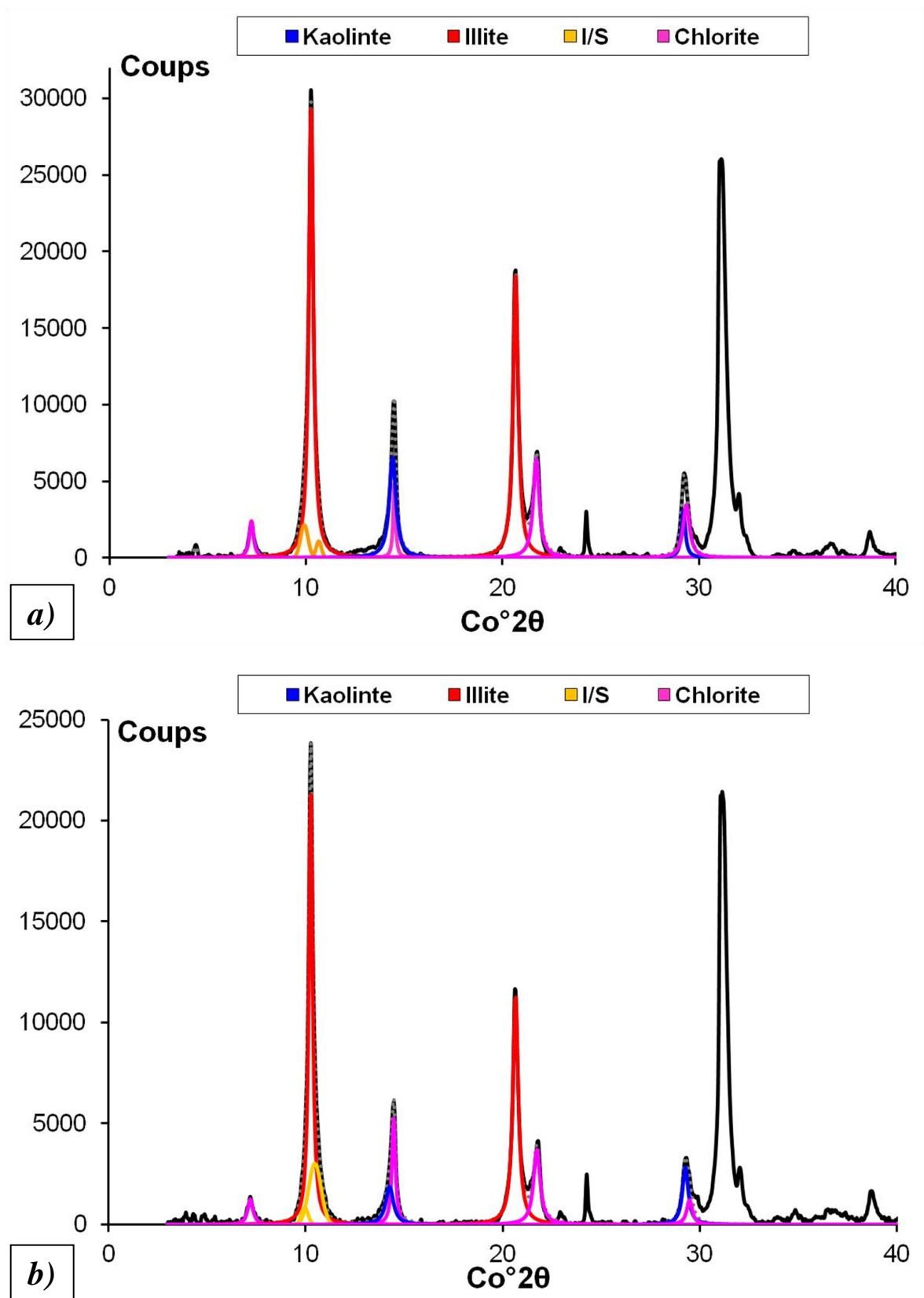


Figure A4-3 : Décomposition des spectres de diffraction des rayons X (en noir) du grès à Meules **G**. *a*) en conditions atmosphériques (AD) ; *b*) après saturation à l'éthylène-glycol (EG).

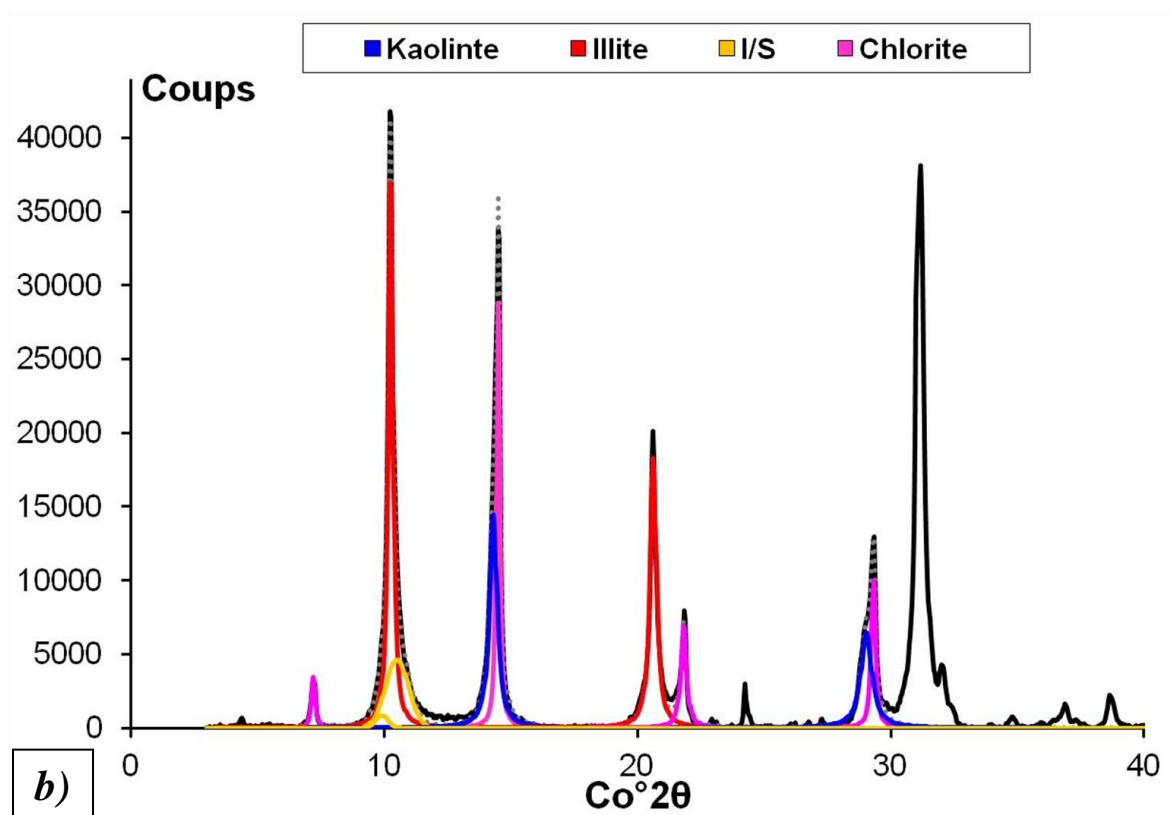
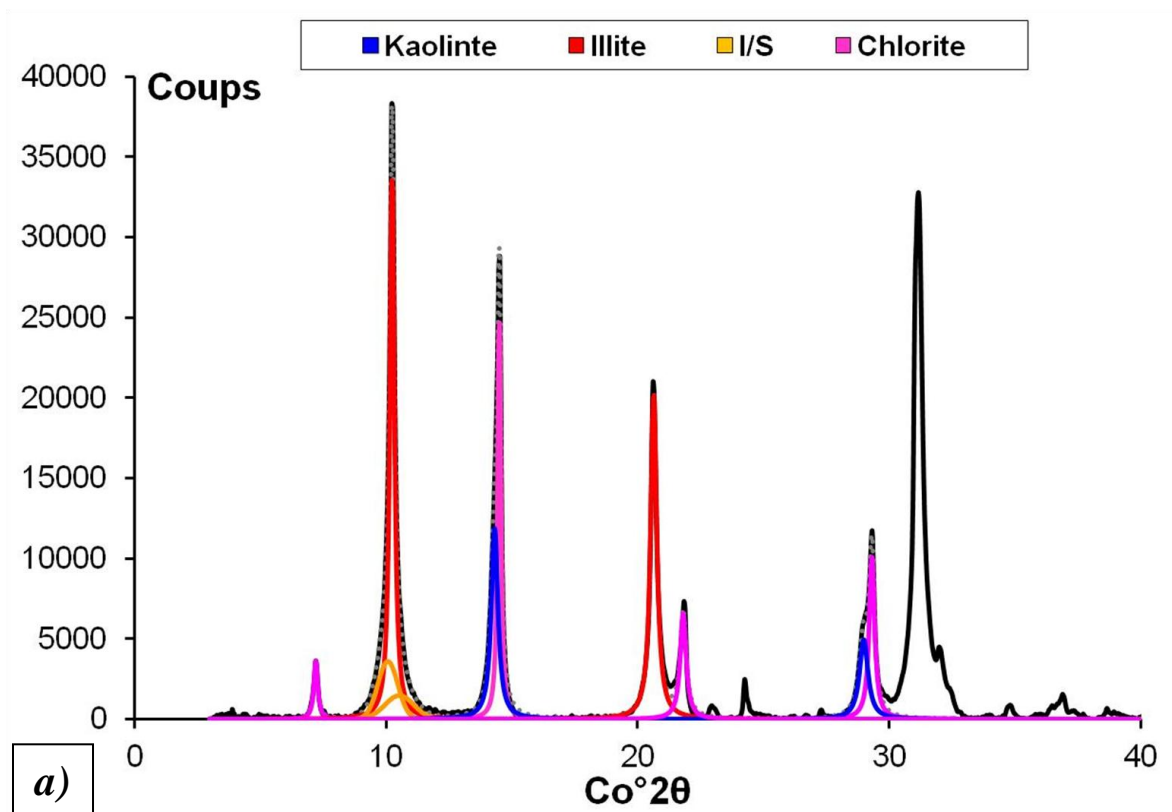


Figure A4-4 : Décomposition des spectres de diffraction des rayons X (en noir) du grès à Meules **B.** *a)* en conditions atmosphériques (AD) ; *b)* après saturation à l'éthylène-glycol (EG).

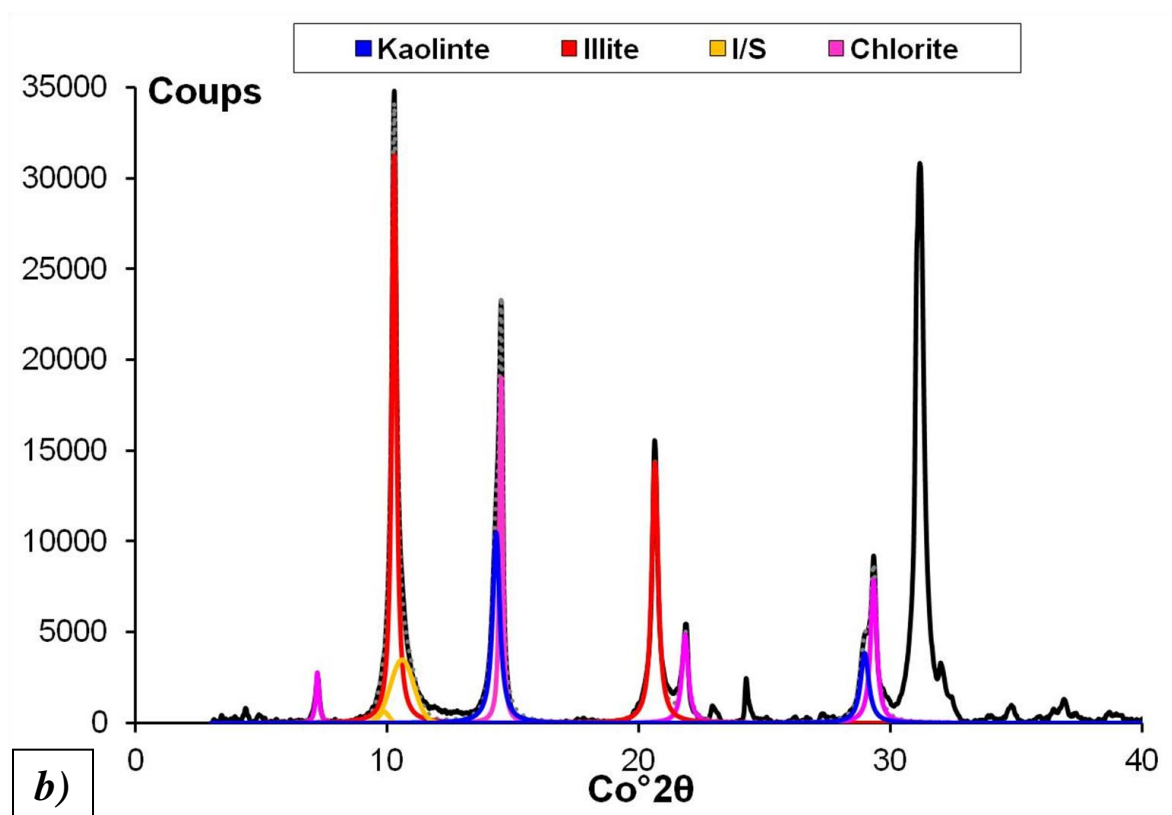
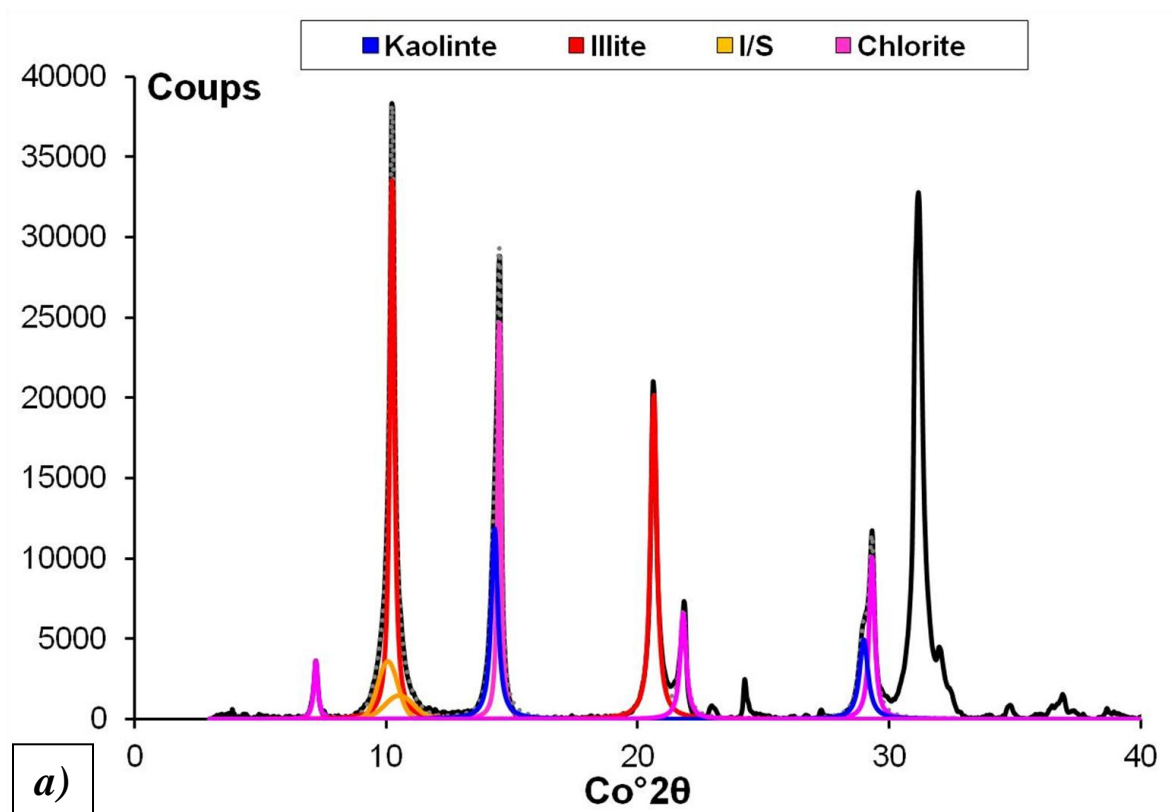


Figure A4-5 : Décomposition des spectres de diffraction des rayons X (en noir) du grès à Meules **Bj**. *a)* en conditions atmosphériques (AD) ; *b)* après saturation à l'éthylène-glycol (EG).

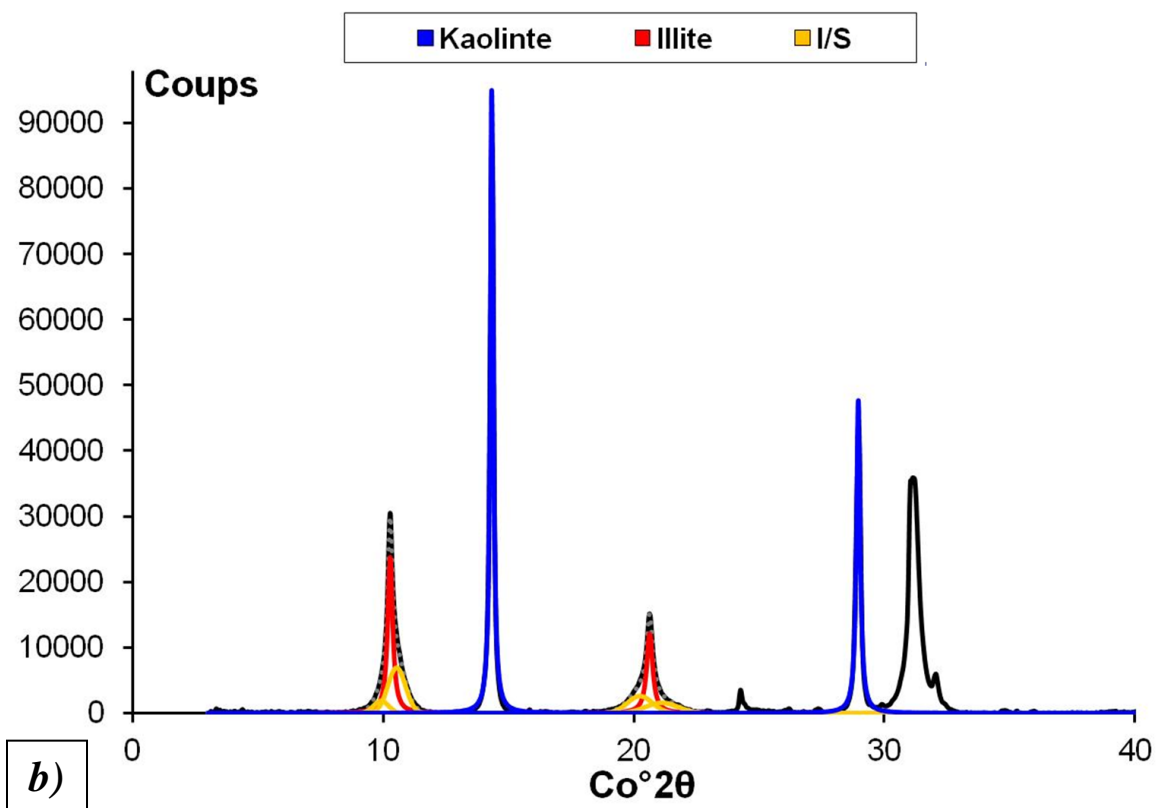
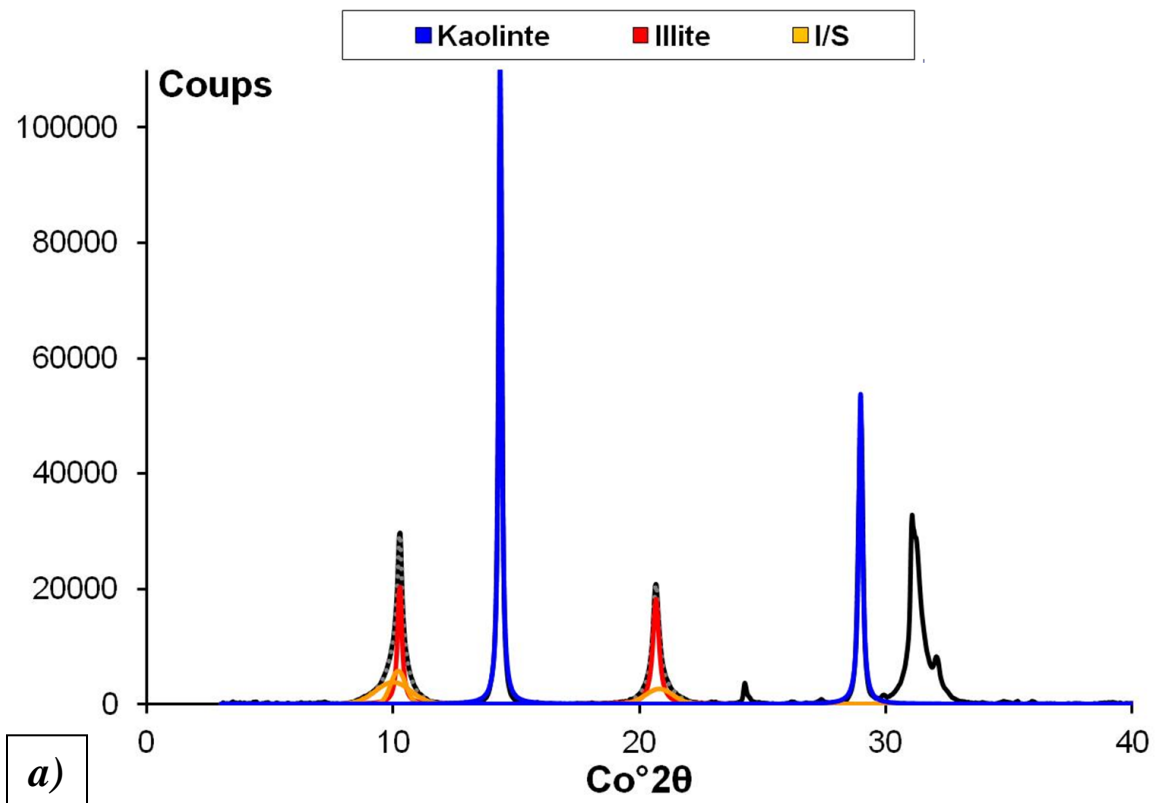


Figure A4-6 : Décomposition des spectres de diffraction des rayons X (en noir) du grès à Meules exposé sur la cathédrale, **faciès durable SO**. *a)* en conditions atmosphériques (AD) ; *b)* après saturation à l'éthylène-glycol (EG).



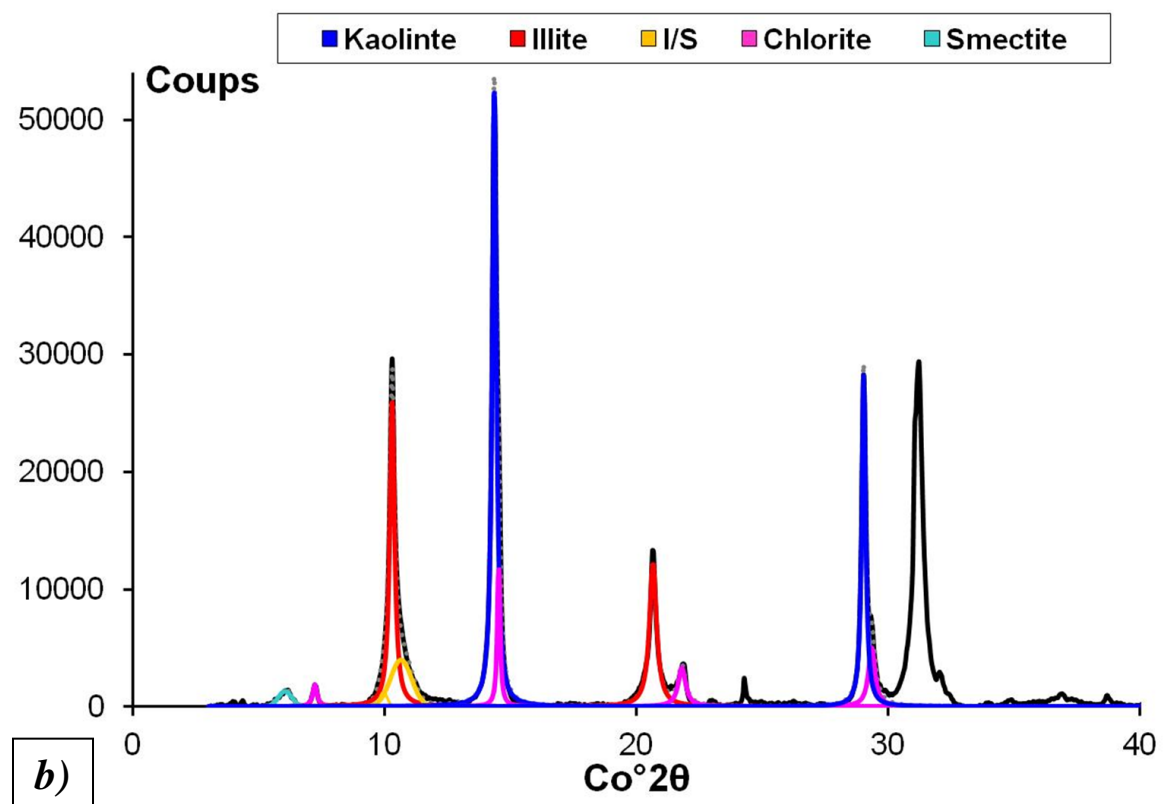
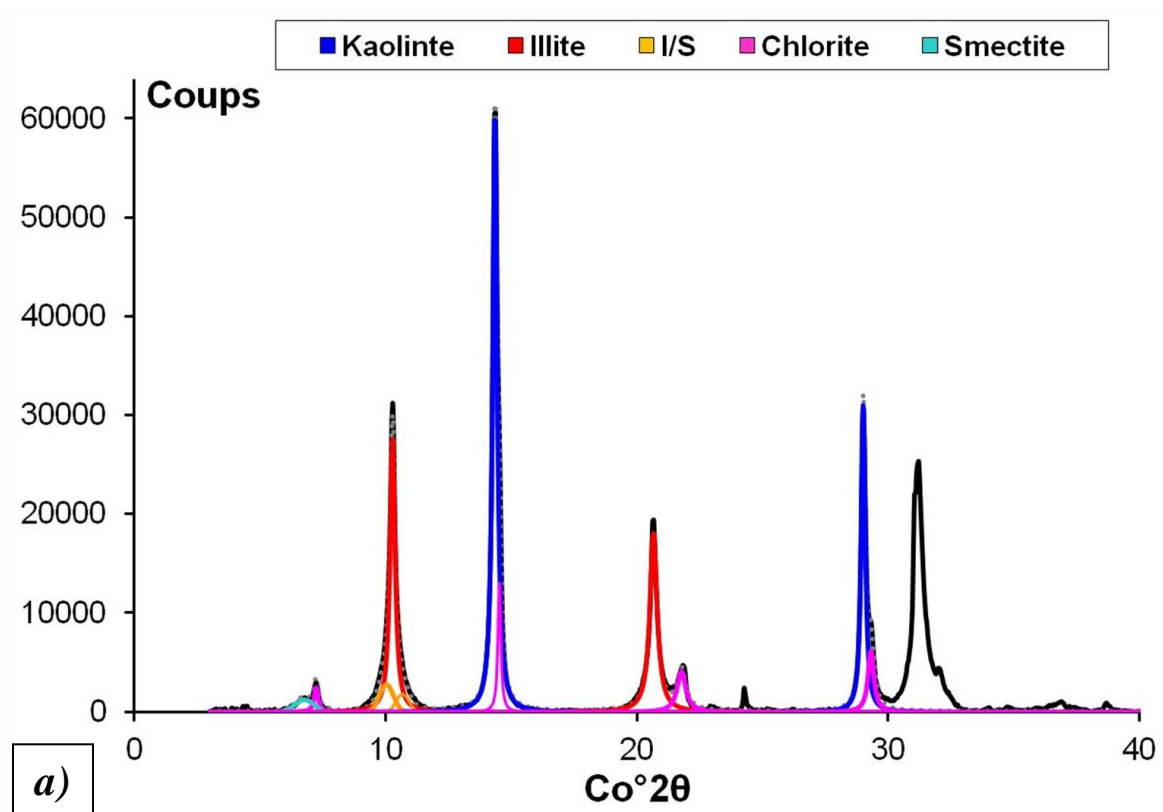


Figure A4-7 : Décomposition des spectres de diffraction des rayons X (en noir) du grès à Meules exposé sur la cathédrale, faciès altéré SA. *a*) en conditions atmosphériques (AD) ; *b*) après saturation à l'éthylène-glycol (EG).

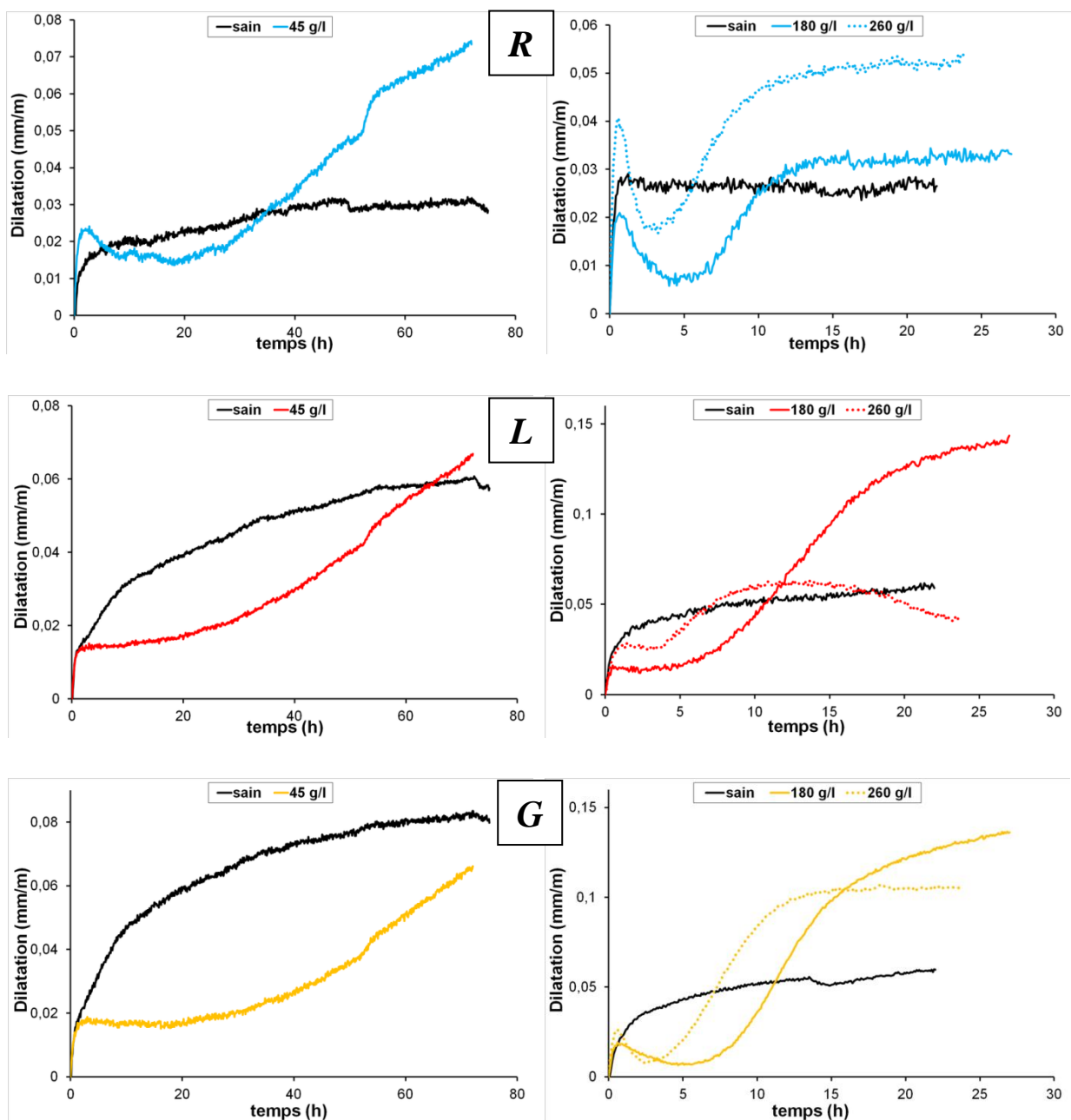


## ANNEXE 5 : EFFET DE L'HUMIDITE SUR LA DILATATION DES GRES SALES. DESCRIPTION DE LA PHASE II

L'influence du degré de contamination en NaCl est étudiée sur le comportement dilatométrique de grès en période de haute humidité relative. La dissolution du sel, mise en évidence par le ralentissement de la cinétique d'expansion, conduit à la contraction de l'éprouvette (phase II, cf Partie IV-II). Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration en sel augmente (figure A5-1).

Courbes noires : grès sain

Courbes colorées et pointillées : grès contaminés en NaCl



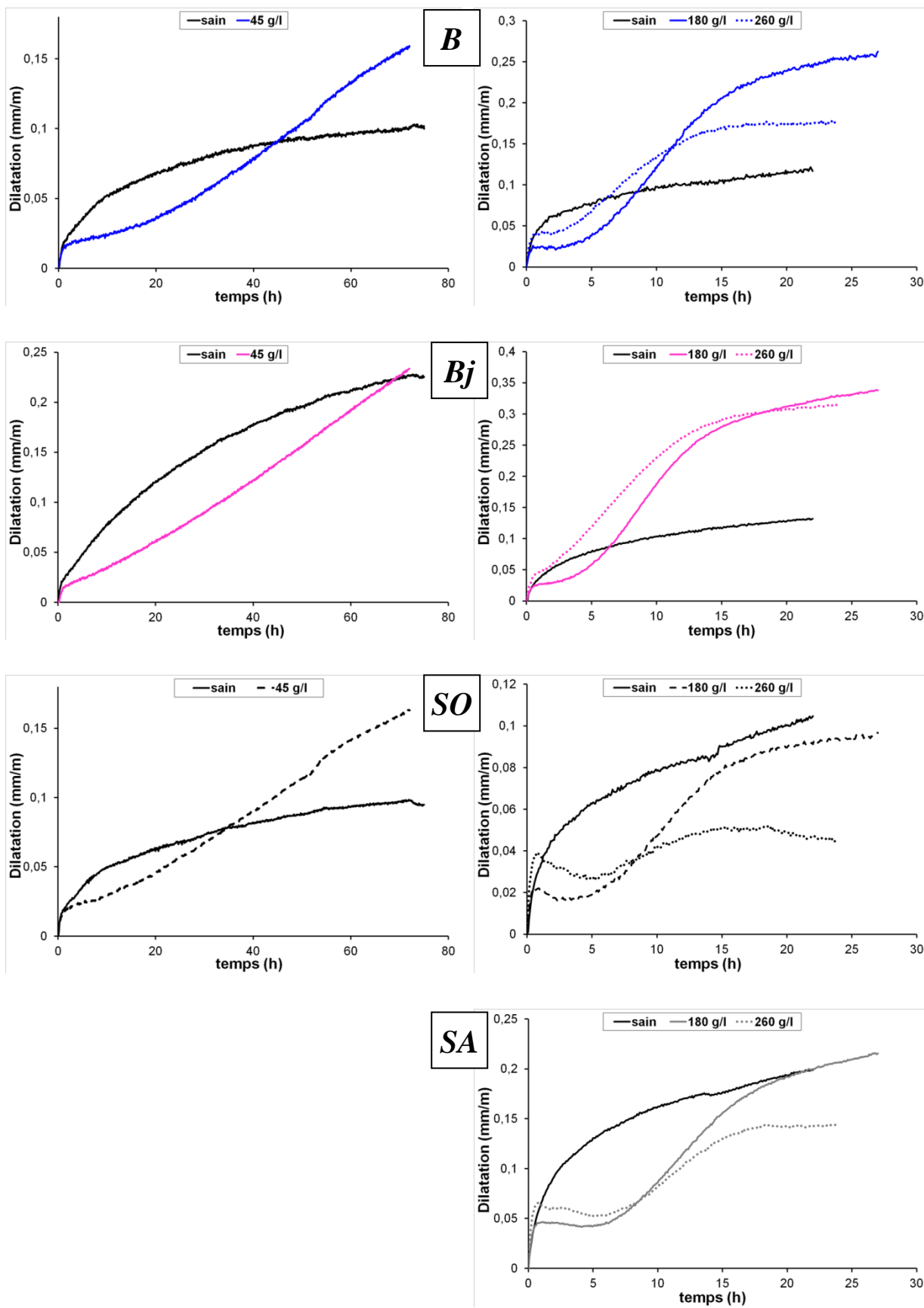


Figure A5-1 : Evolution de la dilatation des grès en phase de haute humidité relative en fonction du degré de contamination en NaCl. Précision de l'effet de la dissolution du sel par le suivi dilatométrique : Phase II.

## ANNEXE 6 : CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

### I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le principe de la chromatographie ionique repose sur l'affinité électrostatique entre les ions transportés par un éluant, la phase mobile, et les groupements ioniques de la colonne constituée d'une résine échangeuse d'ions, la phase stationnaire. Lors du passage de la phase mobile, les ions sont progressivement séparés en fonction de leur taille, charge et degré d'hydratation qui déterminent leurs affinités avec la phase stationnaire. Les espèces ioniques sont caractérisées par leurs temps de rétention, pour un système d'analyse donné. La détermination quantitative des ions se fonde sur la proportionnalité entre l'aire sous la courbe de conductivité et la concentration de l'espèce ionique.

L'analyse quantitative des ions est effectuée par chromatographie ionique sur un système Dionex® DX-320, composé d'un module pompe-détecteur IC25, d'un injecteur automatique AS50 et d'un compartiment thermostaté AS50 contenant les colonnes. Au sein du compartiment thermostaté, le système contient deux colonnes, une pour les anions, une pour les cations, munies chacune d'une pré-colonne.

La séparation des cations est effectuée à l'aide d'une colonne IonPAC CS12A-5  $\mu\text{m}$ , 250x4 mm et d'une pré-colonne CG12A-5  $\mu\text{m}$ , 50x4 mm, et d'un suppresseur CSRS 4 mm à 70 mA. L'éluant utilisé est une solution d'acide méthasulfonique de concentration massique 0,954 g/l correspondant à 18 mM, préparée avec du  $\text{CH}_3\text{HSO}_3$  pure (Fluka®) dans de l'eau ultra-pure.

Pour les anions, le chemin d'éluion comprend une colonne IonPAC AS9-HC-9  $\mu\text{m}$ , 250x4 mm, d'une pré-colonne AG9-HC-9  $\mu\text{m}$ , 50x4 mm et d'un suppresseur ASRS 4mm à 70 mA. L'éluant est une solution de carbonate de sodium de concentration 1,17 ml/l, soit 9 mM, préparée avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pure Merck® dans l'eau ultra-pure.

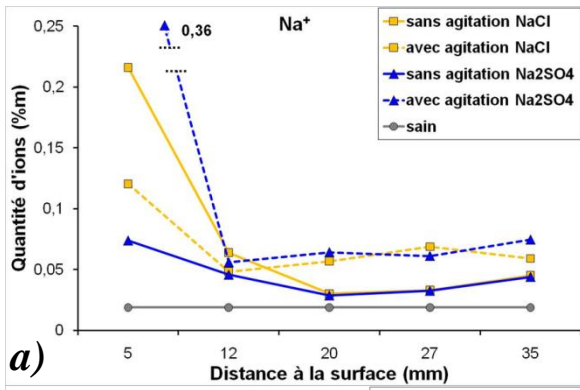
Les colonnes sont maintenues à une température de 25°C pendant les analyses et les débits utilisés sont constants, égaux à 1 ml.min<sup>-1</sup>.

Le volume d'injection automatisée est de 25  $\mu\text{l}$ , en régime de boucle d'injection pleine.

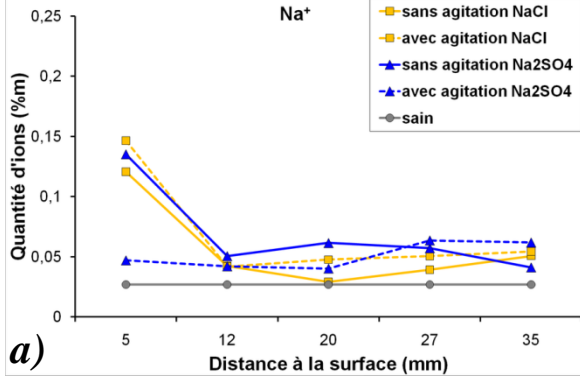
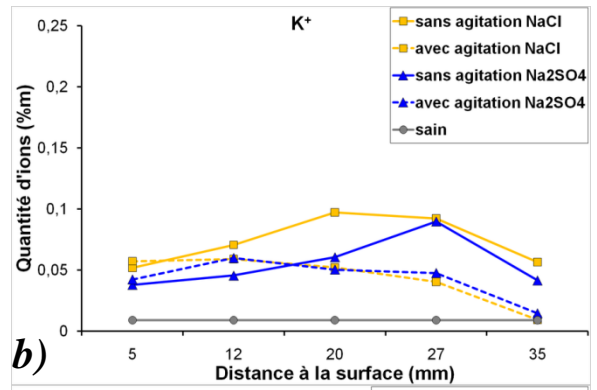
Les courbes de calibration sont obtenues à l'aide de solutions étalons multi-élémentaire CertiPUR (Merck®) contenant les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  pour des gammes étalons de concentrations croissantes : 3, 5, 10, 50 et 100 mg/l.

Pour les anions, les courbes de calibration permettent l'analyse des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'aide de solution multi-élémentaire CertiPUR (Merck®) pour des gammes étalons de concentrations : 1, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 mg/l.

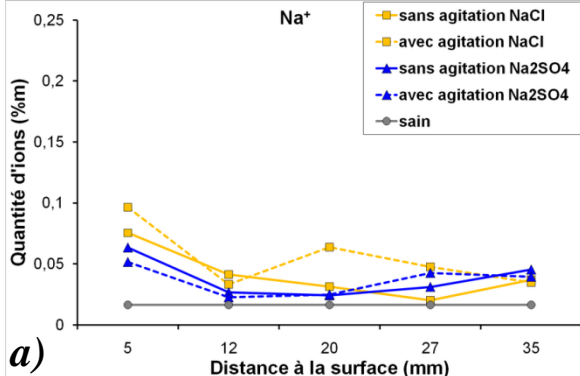
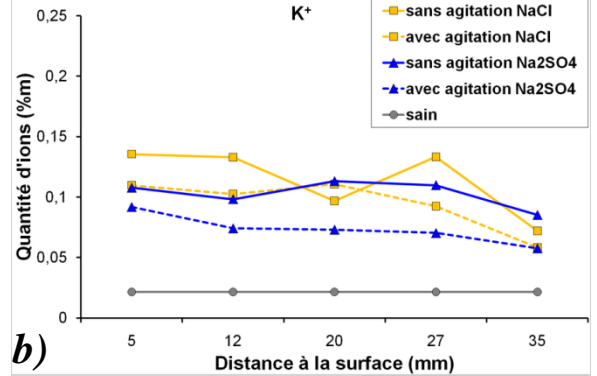
Les étalons sont analysés trois fois successivement avant l'analyse de chaque série de prélèvements.



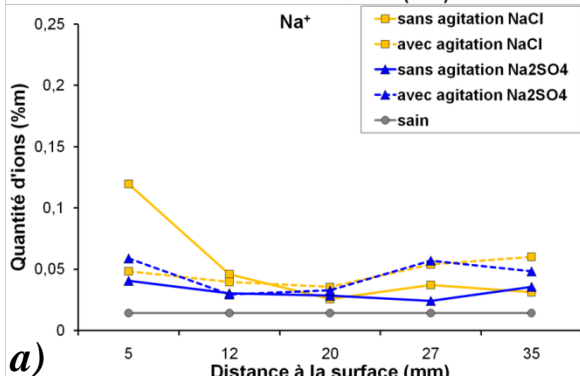
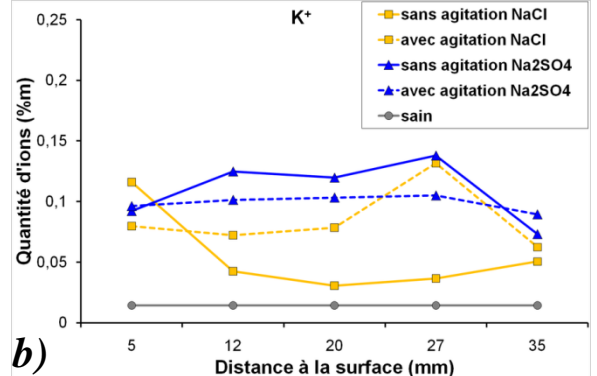
**R**



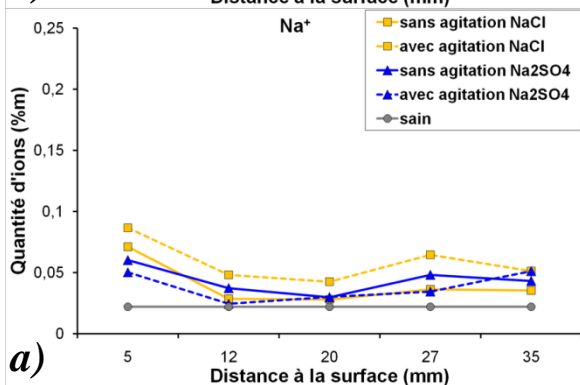
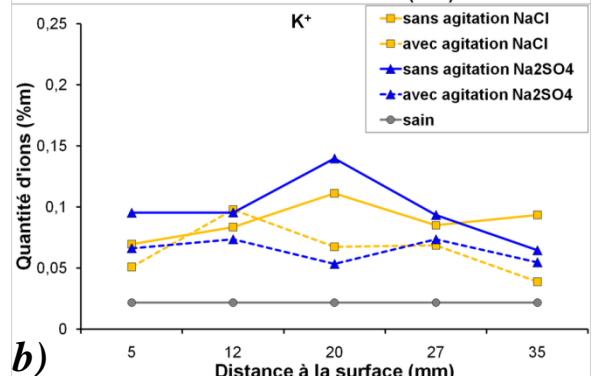
**L**



**G**



**B**



**Bj**

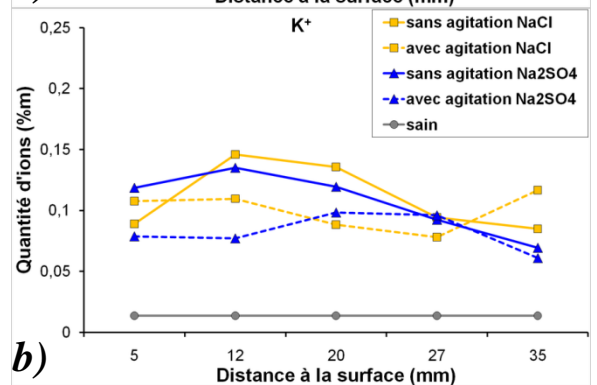


Figure A6-1 : Distribution des cations, en pourcentage massique d'ions dans la roche, sans agitation de l'air (trait plein) et avec agitation de l'air (trait en pointillé). a)  $\text{Na}^+$  ; b)  $\text{K}^+$ .

## II. INFLUENCE DU TYPE DE SEL ET DE L'AGITATION DE L'AIR : ANALYSE DES CATIONS

L'analyse des cations est reportée dans le tableau A6-1.

Le dosage des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  par chromatographie ionique est effectué sur les prélèvements réalisés sur des éprouvettes ayant été contaminées par une solution saline de  $\text{NaCl}$  ou de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Les profils de distribution obtenus montrent des quantités massiques en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  proches. Ceci suggère qu'au moins une partie des ions  $\text{Na}^+$  est fixée à la surface des minéraux argileux par échange cationique des ions  $\text{K}^+$ . Il est cependant impossible de déterminer si cet échange se produit lors de la percolation des solutions salines dans le matériau ou lors de la préparation des prélèvements pour l'analyse par chromatographie ionique.

L'analyse des profils de distribution pourrait ainsi menée à des erreurs d'interprétation.

## III. QUANTIFICATION DES IONS DES ELEMENTS EXPOSES SUR LA CATHEDRALE DE STRASBOURG

L'analyse chromatographique des anions et des cations sur les faciès exposés, durable SO et altéré SA, permet de caractériser l'état de la pollution saline et de déterminer si ces deux faciès exposés ont été exposé aux mêmes facteurs de dégradation.

### 1. Faciès durable : SO

L'analyse des ions est effectuée sur d'une part trois préparations à partir de la poudre de grès préparée pour la récupération des argiles (figure A6-2a), et d'autre part, sur des prélèvements par percement afin d'avoir une information spatiale de la distribution des ions (figure A6-2b).

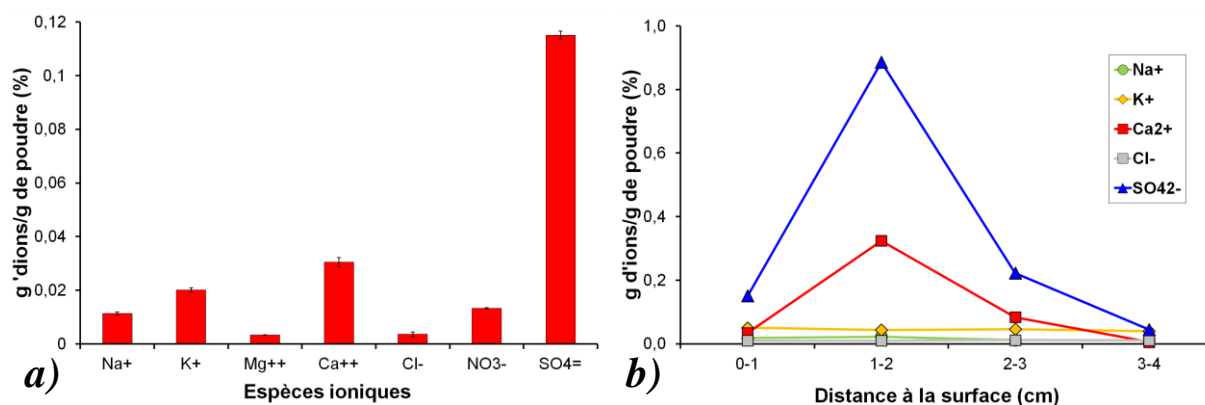


Figure A6-2 : Quantification des ions par chromatographie ionique du faciès durable SO. a) mesure dans le massif ; b) répartition à la surface.

Sur la poudre issu du bloc de grès, les anions les plus représentés sont les sulfates et dans une moindre mesure les nitrates tandis que les cations les plus présents sont le calcium et le potassium.

L'analyse des profils confirme la présence majoritaire des ions sulfate et calcium, en quantité bien supérieure en comparaison de la poudre analysée, d'un facteur 10 (figure A6-2a).

Cette contamination est représentative du gypse,  $\text{CaSO}_4$ , qui s'est formé avec l'exposition météorique. La pollution en sel de cet élément sculpté est faible malgré sa durée d'exposition d'environ 6 siècles.

Les profils de distribution des ions confirment que le gypse est le sel majoritaire et se concentre préférentiellement à une profondeur de 1 à 2 cm par rapport à la surface.

Le niveau de contamination ( $\approx 1\%$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ ) de ce faciès est insuffisant pour générer une altération par le gypse.

## 2. Faciès altéré SA

Trois sites de prélèvements en profondeur permettent d'évaluer la dispersion des concentrations ioniques (figure A6-3).

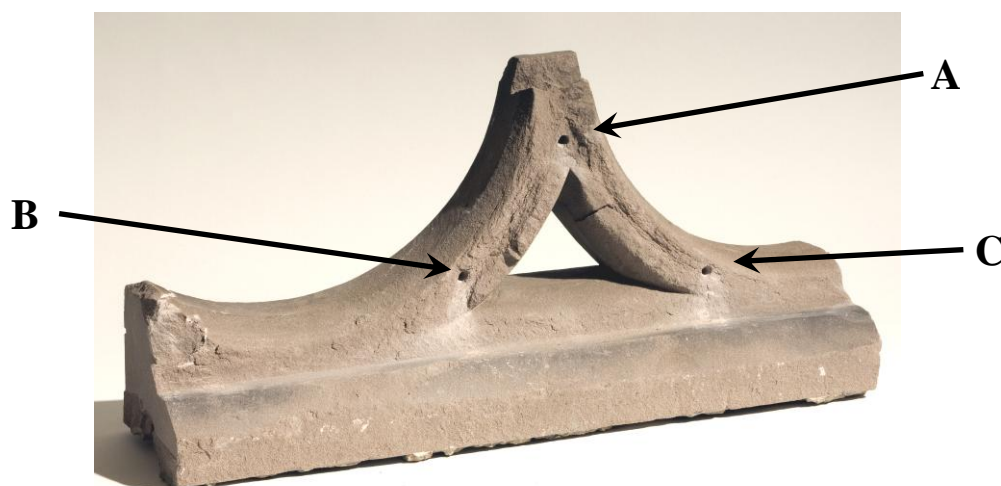


Figure A6-3 : Localisation des percements effectués sur le faciès altéré SA.

Pour les trois sites de prélèvements, le site A ne permet pas de statuer sur l'existence d'une pollution par les sels. Cependant, les quantités d'ions mesurées pour le site A de prélèvement ( $\leq 0,10\%$ ) sont d'un ordre bien inférieur à celles mesurées sur les sites B et C ( $\approx 1\%$ ). La succession des lessivages par les épisodes de pluies aurait pu participer à l'élimination des sels dans cette partie très dégradée de balustrade SA.

En revanche, les sites B et C, mettent en évidence les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  qui traduisent la présence de gypse. Pour ces deux sites, le niveau de contamination maximal en  $\text{SO}_4^{2-}$  est du même ordre de grandeur que pour le faciès SO ( $\approx 1\%$ ) mais la contamination s'étend sur une zone plus étendue (4 cm).



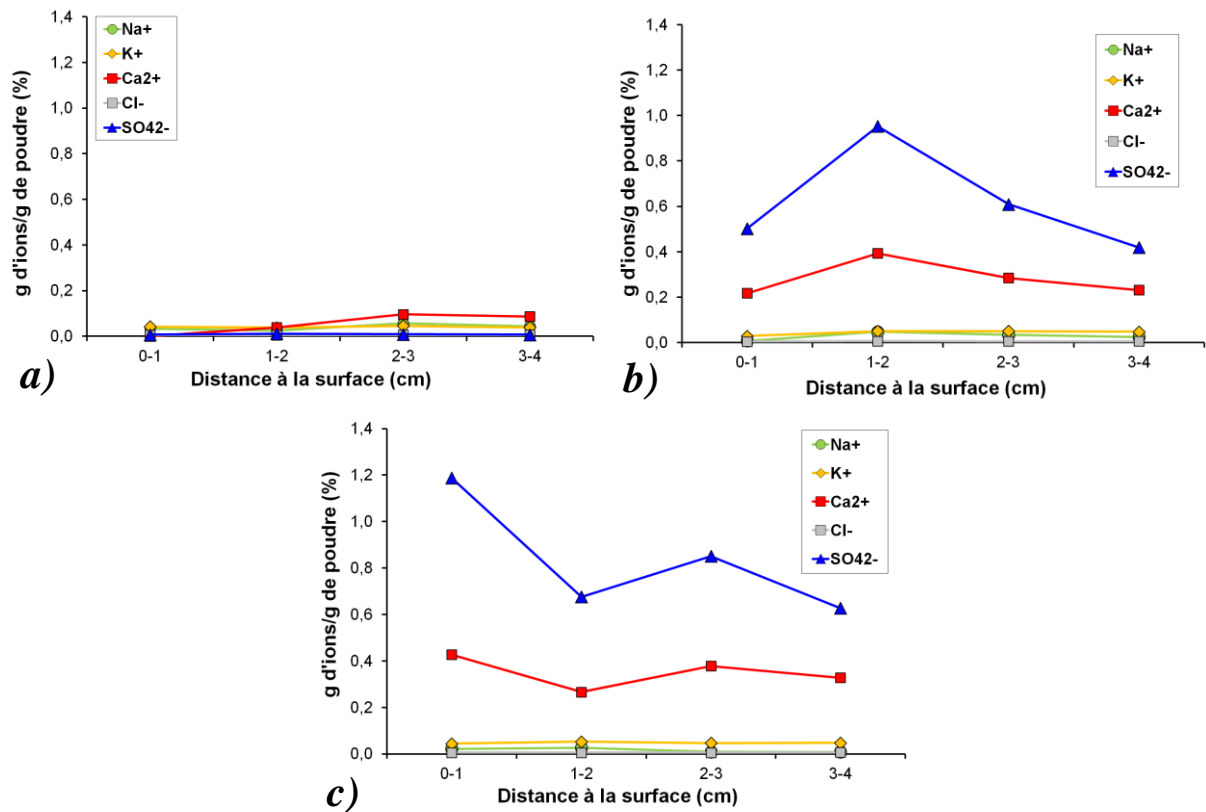


Figure A6-4 : Profils de distribution des ions du faciès altéré SA. *a)* site A ; *b)* site B ; *c)* site C.

### 3. Colonnette déposée

Une colonnnette originale de la Galerie Goetz, datée du XVII<sup>e</sup> siècle, déposée puis exposée dans le musée de l'Œuvre Notre Dame, a fait l'objet d'un prélèvement de poudre à l'interface entre la plaque desquamée et la zone interne. Cette zone de fragilisation se situe à une distance de la surface originelle d'environ 2 cm (figure A6-5).



Figure A6-5 : Aspect de la desquamation observée sur une colonnnette déposée du XVII<sup>e</sup> siècle. La zone de prélèvement est indiquée par la flèche.

L'analyse des ions dans la zone de fragilisation révèle la présence majoritaire des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , caractéristique de la formation de gypse. Les quantités massiques évaluées sont très élevées, de l'ordre de 3% pour les sulfates et d'1% pour les ions calcium. Cette teneur en gypse, est 3 fois plus élevée que celles mesurées sur le faciès durable SO et le faciès altéré SA.

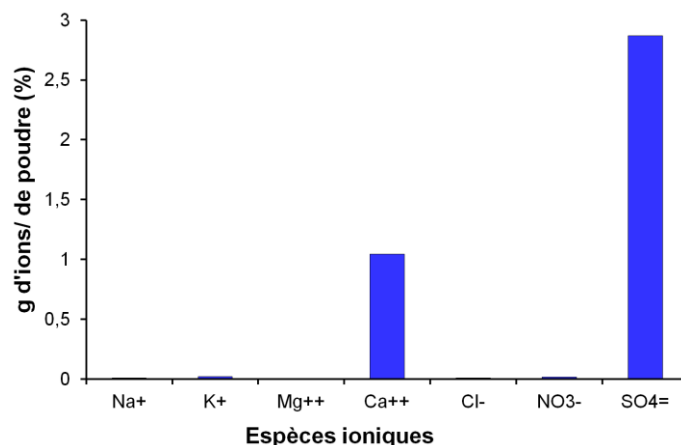


Figure A6-6 : Quantification ionique de la poudre de pierre récoltée à la base de la plaque desquamée de la colonnette du XVII<sup>e</sup> siècle.

#### 4. Sur les contaminations salines des éléments exposés sur la cathédrale de Strasbourg

Toutes les analyses chromatographiques convergent vers la formation de gypse comme principal sel d'altération du grès. Des teneurs pouvant aller jusqu'à 3% massique d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , ont été mesurées à la zone où l'altération sous forme de desquamation s'est initiée. Cette zone de salinité maximale correspond à une distance d'environ 1 à 2 cm en profondeur, comparable à celle du faciès durable SO. Néanmoins, les teneurs mesurées dans ce dernier faciès sont plus faibles. Cette différence de concentration en sel ne suffit pas expliquer la différence de comportement à l'altération des faciès SO et SA. Outre, la localisation du sel qui semble se distribuer sur une zone plus étendue sur le faciès altéré SA, les propriétés des grès interviennent conjointement avec l'état de la contamination en sel sur la détermination d'un seuil-limite de dégradation.

## ANNEXE 7 : DONNEES PETROPHYSIQUES

	<b>R</b>	<b>L</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Bj</b>	<b>SO</b>	<b>SA</b>
$N_t$ (%)	21,9 ±0,4	22,0±0,2	15,5±0,1	18,0±0,2	15,1±0,2	20,0 ±0,2	-
$N_{48}$ (%)	14,2 ±0,2	14,5±0,2	9,8 ±0,1	11,3±0,3	10,2±0,1	11,7 ±0,3	-
$S_{48}$	0,64 ±0,02	0,66 ±0,01	0,63 ±0,01	0,63 ±0,02	0,67 ±0,01	0,58 ±0,01	-
$D_{app}$ (kg/m <sup>3</sup> ).	2067 ±12	2077 ±4	2250 ±3	2183 ±4	2267 ±5	2099 ±7	-
$D_{réel}$ (kg/m <sup>3</sup> ).	2650 ±1	2663 ±3	2664 ±2	2661 ±1	2671 ±3	2625 ±10	-
$Eau\ adsorbée$ (%m)	0,48 ±0,02	0,94 ±0,04	0,78 ±0,02	0,66 ±0,03	1,73 ±0,16	1,01 ±0,03	-
$A \cdot 10^{-2}$ (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1/2</sup> )	33 ±10	42 ±5	14 ±2	23 ±4	8 ±2	10 ±3	-
$Sc$	37 ±4	37 ±5	52 ±3	50 ±3	69 ±9	59 ±6	-
$D^* \cdot 10^{-2}$ (g.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1/2</sup> )	10,5 ±1,3	9,9 ±0,8	6,4 ±0,5	7,1 ±0,7	4,6 ±0,4	6,8 ±0,6	-
$N_{Hg}$ (%)	21,8 ±0,3	21,1 ±0,4	15,7 ±0,1	18,2 ±0,6	17,6 ±0,7	19,4 ±0,6	18,0 ±0,3
$r_M$ (μm)	18,3±1,4	5,2 ±0,4	3,8 ±0,3	7,5 ±0,6	7,0 ±0,5	4,5 ±0,3	4,1 ±0,3
$Cd$	0,87	1,36	1,49	1,33	1,43	1,77	1,17
$BET_{ROCHE}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1,01 ±0,01	3,07 ±0,01	1,69 ±0,02	2,20 ±0,02	3,82 ±0,03	2,04 ±0,01	2,07 ±0,07
$f < 2 \mu m$ (%m)	2,9 ±0,4	7,0 ±0,5	5,9 ±0,2	5,9 ±0,4	8,9 ±0,4	7,9 ±0,4	8,5 ±0,3
$SSA_{EGME}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	284 ±12	204 ±11	286 ±12	241 ±11	266 ±12	216 ±11	254 ±11
$SSA_{BM} f < 2 \mu m$ (m <sup>2</sup> /g)	130 ±48	97 ±19	110 ±17	127 ±25	157 ±21	97 ±19	169 ±20
$\varepsilon_{Hhyg} 10^{-3}$ (6cm)	0,034 ±0,007	0,060 ±0,002	0,063 ±0,003	0,122 ±0,005	0,151 ±0,017	0,116 ±0,015	0,200 ±0,004
$\varepsilon_{Hyg} 10^{-3}$ (8cm)	0,045 ±0,012	0,076 ±0,006	0,072 ±0,009	0,102 ±0,006	0,203 ±0,003	0,088 ±0,009	0,165 ±0,024
$\varepsilon_{Hydrique} (10^{-3})$	0,125 ±0,014	0,306 ±0,077	0,513 ±0,059	0,493 ±0,078	1,058 ±0,081	0,343 ±0,046	0,551 ±0,047
$E_{SEC}$ (GPa)	2,67 ±0,02	2,76 ±0,03	2,65 ±0,03	2,83 ±0,03	2,84 ±0,03	3,02 ±0,01	2,49 ±0,05
$E_{SAT}$ (GPa)	2,60 ±0,01	2,64 ±0,03	2,51 ±0,02	2,64 ±0,02	2,56 ±0,02	2,75 ±0,03	2,25 ±0,02
$\sigma_{T(SEC)}$ (MPa)	2,9 ±0,5	5,2 ±0,5	5,6 ±1,1	3,9 ±1,0	6,5 ±0,6	7,7 ±0,5	6,1 ±0,9
$\sigma_{T(SAT)}$ (MPa)	2,0 ±0,8	3,6 ±0,7	4,3 ±0,1	3,2 ±0,3	3,8 ±0,4	4,2 ±0,9	3,3 ±0,6



**ANNEXE 8 : ARTICLE APPLIED CLAY SCIENCE ET SWBSS**





## Research Paper

## Influence of the clay coating properties on the dilation behavior of sandstones

E. Colas<sup>a,b,\*</sup>, J.D. Mertz<sup>b</sup>, C. Thomachot-Schneider<sup>a</sup>, V. Barbin<sup>a</sup>, F. Rassineux<sup>c</sup><sup>a</sup> GEGENAA, EA 3795, Université Reims Champagne-Ardenne, Reims, 51100, France<sup>b</sup> Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Champs/Marne, 77420, France<sup>c</sup> Etude Recherches Matériaux, Poitiers, 86022, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 29 June 2010

Received in revised form 22 February 2011

Accepted 24 February 2011

Available online 5 March 2011

## Keywords:

Alteration

Clay-coating sandstone

Hygric dilation

Specific surface area

EGME adsorption

Methylene blue adsorption

## ABSTRACT

Long-time exposure on historical buildings can enhance significant differences in stone durability according to their intrinsic properties, structure and composition. This study aims to identify stone parameters inducing macroscopical behavior i.e. hygric dilation. The content, nature and properties of the clay coating of several Triassic siliceous sandstones were assessed. A special emphasis was put on cation exchange capacity and specific surface area measurements using different methods (BET, EGME and MBA). Hygric free swelling and mercury intrusion porosimetry measurements enabled the assessment of macroscale behavior and pore structure. Results showed very slight differences in clay coating properties and clay content. However, hygric free swelling coefficient values were well correlated to clay minerals when the clay content was taken into account together with the total specific surface area of the clay coating. Clay intracrystalline swelling had a relevant impact on the macroscale behavior of the stones submitted to relative humidity cycles.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The strong influence of clays in soil mechanics and rheological properties is widely known (Fityus and Buzzi, 2009). The presence of clay minerals in building materials, especially expansive clays, is linked with the decay of historical buildings (Veniale et al., 2001). Indeed, the delamination alteration pattern in sedimentary rocks may result from preferential distributions of clay mineral particles in the stone matrix with the stratigraphic bedding planes (Rodriguez-Navarro et al., 1997; Sebastian et al., 2007). Historical building materials (wood, stones, bricks, mortars, and concrete) could be affected by modifications of climatic conditions changing volume and mechanical properties (Delgado-Rodriguez, 2001; Jimenez-Gonzalez and Scherer, 2004; Jimenez-Gonzalez et al., 2008; Veniale et al., 2001). Structural and mineralogical parameters had been shown to be related with the swelling behavior of stones through capillary forces and air breakage (Olivier, 1979; Péjon and Zuquette, 2002; Taylor and Smith, 1986; Weiss et al., 2004). The geometry of pore structures determined the amount of trapped air as well as the capillary forces and the presence of clay minerals could promote stone swelling.

Hydric, hygric or thermal dilation respectively occurs due to an increase in water content, whether in liquid or vapor phase, or in temperature. Expansion and contraction phenomena when submitted

to variations of climatic conditions could lead to a non-reversible behavior with compaction or residual strain trend. Dilation parameters such as a high dilation coefficient value as well as a non-reversible behavior of stones have been interpreted as major factors revealing stone sensitivity to decay (Benavente et al., 2008; Félix, 1995; Lubelli, 2006; Péjon and Zuquette, 2002; Ruedrich et al., 2007; Sneath and Wendler, 1997; Thomachot and Matsuoka, 2007).

The rheological and swelling properties of clay minerals were sensitive to environmental conditions, water content and the type and concentration of ionic species. The swelling types of clay minerals were linked with their crystallographic structure and bonding properties, especially in the case of interlayer spaces (Van Olphen, 1977). Osmotic swelling occurs for all clay mineral types in response to an electrolyte concentration increase in the double diffuse layer on clay mineral surfaces. Intracrystalline swelling in low-charged clay minerals like smectite, enables ions or polar molecules to penetrate into the interlayer spaces.

This study focused on the structure and clay coating of Triassic siliceous sandstones and investigates their influences on hygric swelling behavior in order to assess compatibility and durability for further restoration of the Strasbourg Cathedral (France).

## 2. Materials

We studied five sandstone types called R, L and G, B, Bj, from French and German quarries, and two exposed sandstones from Strasbourg cathedral, SO and SA (Fig. 1).

\* Corresponding author at: 29 rue de Paris, 77420 Champs/Marne, France. Tel.: +33 01 60 37 77 80; fax: +33 01 60 37 77 99.

E-mail address: [estel.colas@culture.gouv.fr](mailto:estel.colas@culture.gouv.fr) (E. Colas).

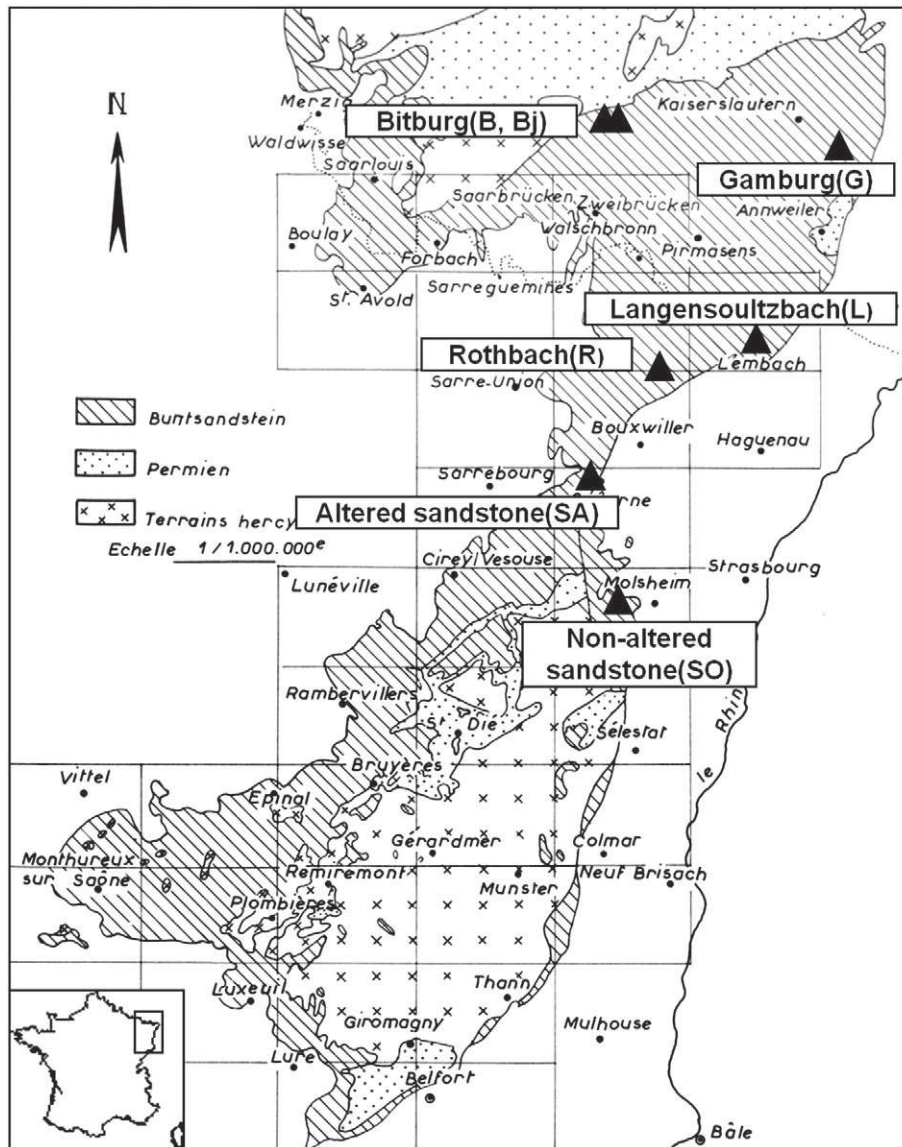


Fig. 1. Localization of extraction sites of the quarry and exposed sandstones.

### 2.1. Quarry sandstones

Meules (L, G, B and Bj) and Vosgien (R) sandstones were from the upper and middle Buntsandstein of the Rhenan Basin. The red Vosgien sandstone was a coarser-grain stone compared to the Meules sandstones, which presented various colors from red to yellow-brownish.

### 2.2. Exposed pieces

The two exposed Meules sandstones, SO and SA, were deposited during the last restoration of the cathedral of Strasbourg. They were selected due to their differences in conditions and rates of alteration: the more recent the samples were exposed, the greater were the alterations. SA (dating back to the 1870s) showed heavy damage (cracks, flaking, contour scaling, and granular disintegration) while SO (dating back to the 1420s) still presented a good cohesion and state of conservation.

Hence, those stone characteristics could be used and interpreted as reference parameters for durability assessment.

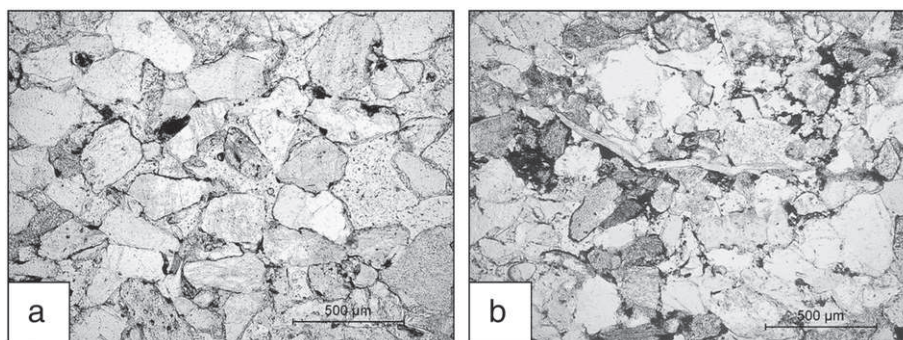
### 2.3. Petrographical descriptions

Meules and Vosgien sandstones are mainly composed of quartz (70–80%), K-feldspar, muscovite, biotite to a lesser extent, and a clay coating matrix mixed with iron (hydr)oxides. The clay-coating matrix distributions varied from one sandstone to the next (Fig. 2). The clay coating matrix of the Vosgien sandstone (R) presented homogeneously distributed fine regular coatings around the grains (Fig. 2a). In the case of Meules sandstones, the clay coating distributions showed a high level of heterogeneity with clay mineral concentrations in pores and the absence between quartz-to-quartz contacts (Fig. 2b).

The petrophysical properties of these materials were measured on 8 cores of each sandstone (80 mm height and 40 mm diameter) (Table 1) except for SA whose volume and high weathering stage did not allow to extract 80 mm cores in size and representative numbers. The total porosity by water absorption under vacuum ( $N_{tW}$ ) varied from 15 to 22% ( $\Delta N_{tW}/N_{tW} \leq 2\%$ ) while the free porosity ( $N_{48}$ ) measured under atmospheric conditions ranged from 10 to 15% ( $\Delta N_{48}/N_{48} \leq 3\%$ ).

Statistical porosity measurements were performed on Meules and Vosgien sandstones from local and ancient quarries (Mertz, 2006).





**Fig. 2.** Thin-section views of the clay-coatings. a) The Vosgien sandstone R presents a uniform distribution of clay-coating around grains. b) On Meules sandstone (Bj) clay-coating shows irregular distribution with concentration or the absence of clay coating in grain-to-grain contacts.

Despite stone heterogeneity due to hydrothermal fluid flow during diagenesis, the  $N_{48}/N_{tW}$  ratio, so called Hirschwald saturation coefficient (Hirschwald, 1912), was almost constant. The measured saturation coefficients confirmed their weak variation around 0.64.

The fluid transport properties were different mainly for both capillary absorption rates (A), drying kinetics (F) and critical moisture contents (CMC). These parameters indicated differences in the pore structure, network connectivity and tortuosity, and the possible impact of clay coating distribution on petrophysical properties.

Additionally, the SA altered sample was the only sample to present few and dispersed calcite-cemented areas whose dissolution would have favored stone disintegration. On the contrary, the SO exposed sample had the lowest Hirschwald saturation coefficient value. A high coefficient is known as a promoting parameter for stone decay (Bell, 1993; Dessandier et al., 2002). Despite those parameters probably enhance two extreme evolutions, they can only partly explain differences in degradation rates.

The following experiments focused on relative humidity (RH) variations inducing stresses on stone structures through the assessment of hygric free swelling and the investigation of the involved parameters, pore structure and clay-coatings.

### 3. Methods

#### 3.1. Separation of the clay minerals

The rock samples were powdered according to the cryoclastic method, using liquid  $N_2$  to provoke freeze–thaw cycles and weakened rock matrix. The rock pieces were ground in a porcelain mortar in order to limit quartz pollution in the separated fractions. Stone powders in distilled water were submitted to ultrasound and scrubbed overnight by continuous rotation ensuring detachment and separation of the clay mineral particles. The clay mineral content (mass%) was determined by the gravimetric standard method with repeated collecting the fractions  $<2 \mu\text{m}$  according to Stockes' law. The

clay dispersions were centrifuged and oven-dried until a constant mass was reached between successive cycles. The collecting process was considered to be finished when mass variations of the collected material varied less than 1%. The total clay mineral contents were obtained with 0.4% accuracy.

#### 3.2. X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction (XRD) analysis were performed using a D8 Advance Bruker Bragg–Brentano diffractometer equipped with a Cobalt X-ray tube and a Linx Eyes 1D detector Fe-filtered radiation was using in the following conditions : 40 kV, 35 mA, 3 to 35°  $2\theta$  explored range, 0.01°  $2\theta/s$  goniometer speed. The clay fractions were prepared using the Millipore® filter transfer method (Moore and Reynolds, 1997).

The decomposition of XRD patterns, detailed in Lanson and Besson (1992) and Lanson and Champion (1991), is a semi-quantitative analysis method to identify the nature of clay minerals in complex associations. Over the last twenty years, a more accurate method has been developed, but it is very time-consuming and the decomposition method still remained a satisfying and useful estimation method (Hubert et al., 2009; Lanson, 1997). After background stripping, the nature of clay minerals was determined using the Fityk 0.8.6 peak fitting software (Wojdyr, 2007) on both air-dried (AD), ethyleneglycol solvated (EG) and heated (550 °C, 1 h) patterns.

The experimental profile was simulated with elementary curves whose average parameters, peak positions, intensities and coherent scattering domain size (CSDS) represent a population of clay minerals (Lanson and Champion, 1991). The elementary peak fit was performed with a Nelder–Mead simplex algorithm. In order to identify one clay mineral type, the simulated reflections identified on AD pattern must present corresponding EG simulated reflections and vice-versa. With similar preparation procedures of samples and recorded conditions of XRD patterns, reflection intensities and surfaces could be compared. The relative proportions of clay minerals were calculated on EG profiles using the integrated intensity of the (001) reflections. The smectite layer contents in the interstratified clay minerals were assessed using Mering's law (1949). Coherent scattering domains were defined as a set of parallel layers, with which diffused X-rays interfered (Kübler and Jaboyedoff, 2000). The occurrence of defects in stacking sequences is likely to increase the simulated FWHM peaks (Reynolds, 1989). The coherent scattering domain size (CSDS) was calculated from Scherrer's equation (Brindley and Brown, 1980).

Nonetheless, some considerations taken in the decomposition procedure should be pointed out: (i) the elementary curves could be simulated either with Gaussian or Lorentzian shapes with satisfying results (Lanson and Champion, 1991; Lanson and Velde, 1992). Consequently, the Lorentzian shape was chosen to simulate non-smectite clay minerals (illite, kaolinite, and chlorite) while the Gaussian

**Table 1**

Total porosity and free porosity and saturation coefficient measured with water,  $N_{tW}$ ,  $N_{48}$  and  $S_{48}$  ( $N_{48}/N_{tW}$ ).

Petrophysic properties	$N_{tW}$ (%)	$N_{48}$ (%)	$S_{48}$	A ( $10^{-3}$ ) $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1/2}$	F ( $10^{-3}$ ) $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$	CMC (%)
R	22	14	0.64	55.0	14.0	37
L	22	15	0.66	69.5	12.9	37
G	16	10	0.63	23.2	13.7	52
B	18	11	0.63	38.1	13.0	50
Bj	15	10	0.67	12.7	11.7	69
SO	22	12	0.58	16.7	16.5	59
SA	–	–	–	–	–	–

A: capillary absorption kinetics; F: evaporation kinetic during the constant flow phase; CMC: Critical Moisture Content.

elementary shape was used to simulate clay minerals containing smectite layers, i.e. minerals revealing a change in reflection positions with EG solvation; (ii) non-clay minerals (micas) were not considered in the decomposition procedure; (iii) for one clay mineral type, one CSDS was considered.

### 3.3. Surface charge properties

The cation exchange capacity (CEC) is related to the cations bound on both the external and internal surfaces of the clay mineral particles and was determined using the ammonium saturation method (Meunier, 2002). The external CEC depends on pH and crystal size. With repeated ammonium saturation (1 M), the cations on the clay mineral surfaces were exchanged by ammonium ions. The solutions were collected to analyze the exchangeable cations. The  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  concentrations were determined by flame emission spectroscopy using a Varian AA240FS spectrometer. Accuracy of CEC and cation concentrations was 1 meq/100 g.

### 3.4. Specific surface area

The Brunauer, Emmett and Taylor (BET) adsorption test using  $\text{N}_2$  molecules, the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method and the methylene blue adsorption (MBA) test were used to measure the specific surface area (SSA) of the clay minerals (Brunauer et al., 1938). Whereas  $\text{N}_2$  could not or only partially penetrate into the interlayer spaces, EGME and methylene blue cations interact with the total surface area of the clay minerals.

The  $\text{N}_2$  BET adsorption test was carried out on a Micromeritics® Tristar II 3200 NS 137 using the five point method from  $P/P_0=0.05$  to  $P/P_0=0.25$ . The clay fraction ( $<2\mu\text{m}$ ) samples were pre-heated ( $120^\circ\text{C}$ ) under vacuum before measurements. The amount of  $\text{N}_2$  adsorbed was measured using a volumetric method with Helium pre-introduction for dead volume correction.

The EGME method (Carter et al., 1965; Heilman et al., 1965) is a simple and indirect gravimetric method. The EGME content was measured after mass stabilization in a desiccator containing liquid EGME to saturate the atmosphere and  $\text{CaCl}_2$  powder to constrain EGME from forming a monolayer on clay mineral surfaces. After many tests, Cerato and Lutenebeger (2002) concluded 10% accuracy for the EGME method. This test was carried out on clay fractions  $<2\mu\text{m}$ .

The MBA tests were performed according to the NF EN 933-9 (1999) French standard, with end point determination using the spot test method. Fractions  $<100\mu\text{m}$  of dried powders of sandstones were wetted with distilled water. A  $10\text{g l}^{-1}$  concentration of methylene blue solution was gradually added, at steps of 0.5 ml volume. After 1 min mixing since methylene blue solution was introduced, a spot test was conducted. When a light-blue colored halo appeared around the darker primary and persisted after a 5-minute spot test, free methylene blue molecules were present in solution and all clay mineral surfaces including interlayer spaces were covered.

The accuracy of BET technique was less than  $1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  while those of EGME and MBA were about 5% of the measured SSA.

By using those three different methods, the influence of both external and internal surfaces as well as the influence of the considered fraction could be compared.

### 3.5. Free swelling experiments

The hygric dilation with relative humidity (RH) cyclic variations in isothermal conditions was determined perpendicular to the bedding planes. The RH conditions were generated using silicagel grains and a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  supersaturated solution. Once silicagel and supersaturated solution were introduced in the climatic chamber, air equilibrium was rapidly achieved. The moisture gradient varied between 5–15% and 85–95% for a total test duration of 6 days (Fig. 3). The dilatometric

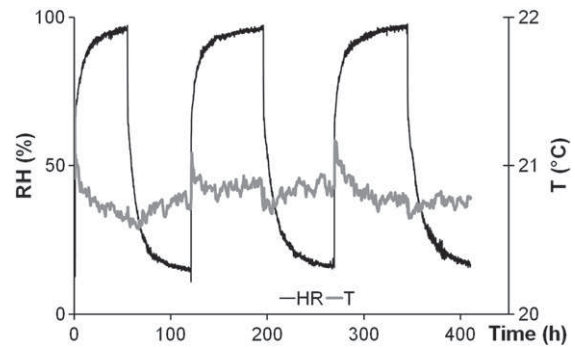


Fig. 3. Environmental recorded conditions during free swelling experiments.

system was composed of 8 LVTD sensors, a Pt1000 temperature sensor associated with a RH capacitive probe that were connected to a HP acquisition station monitored with a BenchLink software (5-minute scanspeed). Sensors accuracy ( $0.3\mu\text{m}$ ) was calibrated using a  $100\mu\text{m}$  standard gauge registered at the National Institute of Standard Technology (NIST). Force applied by the sensor on material was around 1.7 N according to the constructor indications. Previous stability control of the system versus time allowed to estimate a maximal variation equal to 8%. Results were stated in  $10^{-3}\Delta l/l_0$ , i.e. in mm/m and depicted an average behavior of two different cores of each sandstone.

### 3.6. Mercury intrusion porosimetry

The pore network structure was investigated using mercury intrusion porosimetry (MIP). The pore access distribution was measured on three  $1.1\text{ cm}^3$  samples of each sandstone using a Micromeritics® Autopore IV porosimeter. According to Laplace's law, a maximum applied pressure of 206 MPa corresponds to a minimum pore size access of 3.4 nm in radius.

According to Kelvin's law, a given RH corresponds to a pore size radius ( $r_K$ ) in which condensation can occur. With the aim of relating pore structure and stone dilation due to high moisture content, the porosity ( $N_{r_K}$ ) accessible to radius less than  $r_K$  was calculated. For a 97% RH, Kelvin's radius was equal to 34 nm.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Clay coating

Clay mineral contents ranged from 3% for Vosgien sandstone to 6–9% for Meules sandstones (Table 2). As the SO and SA sandstones from the

Table 2

Clay content ( $<2\mu\text{m}$  in mass%) in sandstones determined by gravimetry. Clay minerals identification by XRD decomposition procedure: relative proportion (%), associated CSDS (population of crystallites) and smectite layers content in I/S minerals (%).

Sandstone	R	L	G	B	Bj	SO	SA
Clay content (%)	2.9	7	5.9	5.9	8.9	7.9	8.5
Relative proportion (%)							
Kaolinite	11	46	11	29	26	57	50
Illite	19	39	61	45	49	23	29
I/S	70	15	23	23	22	20	16
Chlorite	–	–	5	3	3	–	2
Smectite	–	–	–	–	–	–	3
CSDS (population size)							
Kaolinite	67	88	28	37	38	93	66
Illite	38	39	41	45	42	39	40
I/S	8	11	13	9	9	12	9
Chlorite	–	–	20	40	43	–	32
Smectite	–	–	–	–	–	–	9
Smectite layers in I/S (%)	14	14	12	13	17	14	19

monument presented no significant differences, the total clay mineral content could not be considered as the sole parameter for stone durability assessment.

The decomposition procedure of XRD patterns depicted that all clay mineral coatings contained illite, kaolinite and an interstratified illite/smectite (I/S) phases. The B, G and Bj German sandstones had an additional chlorite phase (3 to 5%). The SA altered sandstone also contained chlorite (2%) as well as smectite (3%) that could partially explain its rapid degradation.

The chlorite speciation (heavy metal content and distribution) was difficult to perform. Indeed, the relative reflection intensities of chlorite did not only depend on the iron distribution. Sakharov et al. (2004) observed that the nature of external surfaces influence the relative reflection intensities, especially the odd reflections. Senkayi et al. (1981) demonstrated that chlorite could contain expandable layers, which could not be identified by XRD analysis.

The smectite layer contents in I/S phases ranged from 12% for G to 19% for SA. Such small variations could not be interpreted consistently. Indeed, a default in stacking sequences as well as coexistence of different hydrated states have been shown to affect the reflection position and profile for the second-order basal reflection of the I/S phase in the 8.5–10 Å region (Lanson, 1997; Sakharov et al., 2004). The R Vosgien sandstone showed a very high relative proportion of the I/S phase (70%) compared to 20% of the Meules sandstones.

The coherent scattering domain size (CSDS) revealed no significant differences between samples for illite, I/S and chlorite whereas the differences of CSDS in kaolinite could arise from the geographical location of the extraction sites. Such differences in composition, relative proportion and CSDS of clay minerals corresponded significantly of local sedimentation conditions.

The cumulative clay contents according to the number of collected cycles (Fig. 4) indicated that the extraction process was completed after 6 cycles except for L and SO sandstones, which required almost 20 successive cycles. The decrease of repulsive forces associated with the decrease in the clay concentration with each collecting cycle led to the splitting of the aggregates forming smaller clay particles. The reduction of particle sizes, especially for L and SO sandstones in which the high kaolinite proportion and associated CSDS were similar, could justify their slower collecting process involving aggregates disintegration within the successive cycles (Table 2).

#### 4.2. Surface charge properties

The low value of CEC around 10 meq/100 g showed very slight variations between stones (Table 3). Only the SA altered sandstone presented a higher CEC (21 meq/100 g) that could be attributed to the presence of smectites. Nevertheless, the CEC of SA could still be

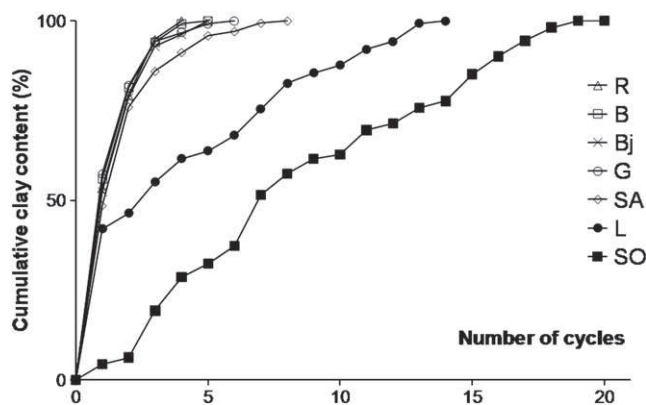


Fig. 4. Cumulative clay content with the number of repeated collecting cycles.

Table 3

Cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cation content with cation concentrations, in meq/100 g. Accuracies higher than a value of 1 meq/100 g were noted in brackets.

Sandstone	CEC	Exchangeable cations	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
R	10	21	2	2	15	2
L	12	20	2	4	9	5
G	7	20	2	7	9	2
B	8	28(4)	3	3(3)	13	9
Bj	7	21	2	7	10	2
SO	9	12(3)	1	4(3)	6	1
SA	21	32	4	2	24	2

considered as a low value compared to the CEC of smectite that usually ranged from 80 to 150 meq/100 g (Meunier, 2002; Velde, 1995).

The clay mineral associations of sandstones contained iron (hydr)oxides. Iron (hydr)oxides are generally closely associated with clay minerals as particles or coatings (Favre et al., 2006). Positively charged coatings on clay mineral surfaces could partly balance the negative layer charge of clay minerals (Roth et al., 1969; Zhuang & Yu, 2002). In addition, Hubert et al. (2009) showed that the intimate relationship between clay minerals and iron (hydr)oxides and also organic matters could be responsible for a decrease in swelling properties of smectite layers. Thus, the low CEC of the coatings could possibly be related to the influence of iron (hydr)oxides. Therefore, to preserve the clay-coating properties with the aim of studying natural stone properties, the iron (hydr)oxide was not removed e.g. by the citrate–dithionite–bicarbonate method.

The amount of exchangeable cations of around 20 meq/100 g showed no significant differences between sandstones from quarries (Table 3). A relatively high value of 28 meq/100 g for B sandstone could be attributed to a higher Mg<sup>2+</sup> concentration. For exposed sandstones, the SO non-altered sample had the lowest value of 12 meq/100 g while the SA altered sample presented the highest content of exchangeable cations (32 meq/100 g). A positive correlation between the exchangeable cation contents and the observed stone durability on the monument suggested that this value could be used as a parameter to classify alteration states. This could be interpreted as changes of the clay coating properties arising from ionic interactions with charged fluid circulations for the Strasbourg cathedral sandstones. Thus, the coating of SO was less reactive compared with the coating on SA but in both cases the sandstones were more reactive than the fresh sandstones from quarries that had not been submitted to fluid circulation in atmospheric conditions.

Differences of the exchangeable cation contents partly resulted from different Ca<sup>2+</sup> concentrations. R and SA showed a high Ca<sup>2+</sup> content (70%) whereas other sandstones had less than 50%. Because R and SA sandstones contained more smectite layers related to the high I/S content and smectite amount, the interlayer spaces could have favored Ca<sup>2+</sup> fixation.

#### 4.3. Specific surface area

Comparison of SSA values of the clay fractions (<2 μm) and the entire stone samples allowed to investigate the impact of the considered granular fraction on surface properties. The MBA<sub>5</sub> and EGME<sub>5</sub> were SSA values of the global matrix of sandstones according to the proportion of the tested fraction, respectively <100 μm and <2 μm.

Even though smectite reaches a large total specific surface area of 700–800 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, no larger BET value was measured for SA despite the presence of smectite (Table 4) because the BET method is not able to assess the internal surfaces of clay minerals. The BET data show that the different clay mineral associations cannot be distinguished by the SSA. The BET values were about 33 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> except for SO and L which



**Table 4**  
Specific surface area (SSA) ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) measured by: BET, EGME and MBA adsorption.

	Clay fractions ( $f < 2 \mu\text{m}$ )			Sandstones	
	BET	EGME	MBA*	EGME <sub>S</sub>	MBA <sub>S</sub>
R	34	284	130	8	4
L	45	204	100	14	7
G	33	286	112	17	7
B	33	241	129	14	8
Bj	34	266	157	24	14
SO	38	216	97	17	8
SA	33	254	169	22	14

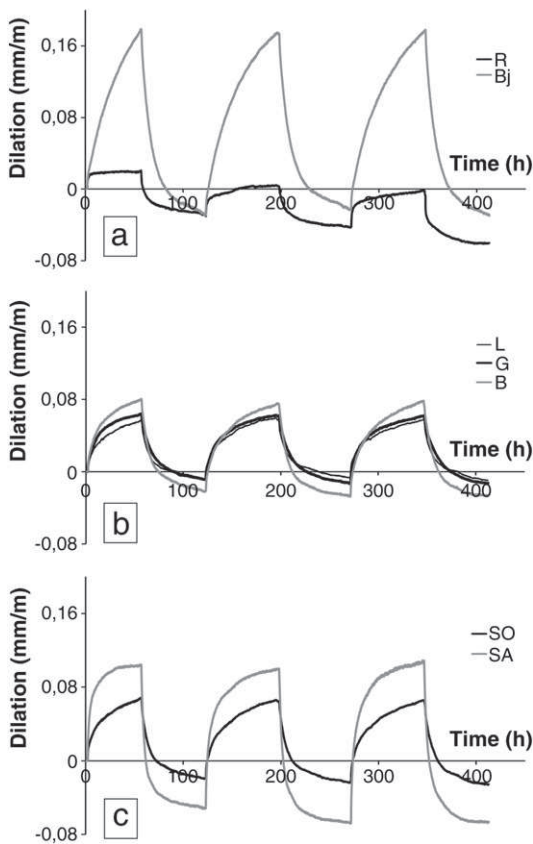
\* The MBA adsorption method was used for the fraction  $< 100 \mu\text{m}$ .

presented higher SSA values. We assumed that the higher BET values were related to a greater proportion of small particles.

Discrimination between clay mineral associations was not so easy and could lead to mistaken interpretations with both the EGME and MBA method. Nevertheless, the measured SSA values with the EGME method were always larger than those with the MBA method. A greater proportion of non-clay minerals, i.e. low surface area minerals, in the granular fraction  $< 100 \mu\text{m}$  than in the granular fraction  $< 2 \mu\text{m}$  led to lower SSA measurements.

#### 4.4. Free swelling

During RH cyclic variations, the rock samples always presented reversible behavior, swelling during adsorbing stages (97% RH) and contraction at low moisture content (Fig. 5). At the end of each adsorbing phase, the dilation curves were almost parallel to the X-time



**Fig. 5.** Hygric dilation of sandstones along the three relative humidity cycles (10–90%) under isothermal conditions. a) Maximum and minimum swelling behavior, respectively Bj and R hygric dilation. b) Hygric dilation of L, G and B quarry sandstones. c) Swelling behavior of the exposed sandstones, SO the non-altered sample and SA the altered sample.

axis, except for Bj continued to swell significantly. During high moisture content stages, the Bj hygric dilation coefficient was certainly underestimated, probably due to low accessibility of adsorbing sites. The hygric dilation behavior of the sandstones under isothermal RH cycles allowed discrimination of sandstones: the R Vosgien sandstone showed the lowest hygric swelling coefficient, the Bj and SA altered sample had the highest deformations and the L, B and G as well as the non altered sandstone (SO) presented an average expansion around 0.08 mm/m.

Theoretically, MIP measurements allow pore size access estimation up to a 3.4 nm radius. Even though for radii  $< 0.1 \mu\text{m}$  the MIP curves showed almost similar shapes, neither clay mineral contents nor mercury intrusion total porosities  $N_{\text{Hg}}$  were directly related to  $N_{\text{rK}}$  values (Table 5). Therefore, in a comparative way, the  $N_{\text{rK}}$  value might be used as a stone structure parameter to evaluate the influence of condensation on the dilation behavior of sandstones. The hygric swelling coefficients and  $N_{\text{rK}}$  showed great discrepancy. Thus, MIP measurements did not reveal influence of the stone microstructure on the hygric dilation behavior partly because liquid mercury at the maximum applied pressure (206 MPa) was not able to penetrate into the total microporosity especially clay aggregates.

In spite of the existing relation between clay mineral contents and hygric swelling coefficients (correlation coefficient equal to 0.77), some contradictions could arise from samples having similar clay mineral contents, for instance L and B quarry sandstones as well as SO and SA exposed sandstones (Tables 2, 5).  $SSA_S$  showed a better correlation with the hygric dilation data.  $SSA_S$  calculated from the EGME method displayed an adequate correlation (0.90), however, the MBA method presented a better correlation coefficient (0.96) (Fig. 6). This revealed the importance of clay aggregates bigger than  $2 \mu\text{m}$  in the stone swelling mechanism. Hence, the total specific surface area of the stones with swelling clay minerals was directly related to the macroscopic deformation at RH.

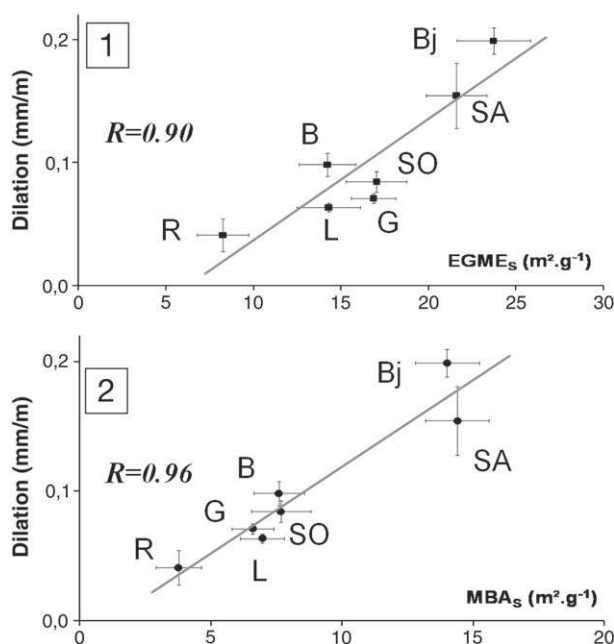
After the first RH cycle, shrinking was higher than swelling for all samples. This shrinkage could be due to the applied force by the sensor. Nevertheless, differences of the sandstone behaviors had to be considered. Only for the first cycle, it was possible to define a  $z$  value corresponding to the shrinking/swelling ratio, i.e.  $z = \Delta l/l_0 (\text{RH} = 10\%) / \Delta l/l_0 (\text{RH} = 97\%)$ . The  $z$ -values were different from one sandstone to the next. The L, G, B, Bj and SO  $z$ -values ranged from 10 to 25% while the R and SA  $z$ -values reached a minimum value of 50%.

Before the beginning of the free swelling experiments, the cores were oven-dried at  $60^\circ\text{C}$  in order to preserve internal structure of the clay minerals that could be considered as weakly hydrated. After the first wetting/drying cycle at  $20^\circ\text{C}$ , the residual water content adsorbed on the clay mineral surfaces was larger than before the beginning of the experiments. As Schmitz et al. (2004) had shown for soils, we assumed that the plasticity index of clay minerals played an important role in the swelling/shrinkage cycles especially for smectite, which had a high plasticity index. Likewise, the plasticity index and swelling properties of clay mineral associations containing mixed I/S, kaolinite, palygorskite, montmorillonite and discrete illite increased after  $\text{Ca}^{2+}$  saturation (Abdullah et al. 1999). For SA altered sandstones and R Vosgien sandstones, the higher  $\text{Ca}^{2+}$  and smectite

**Table 5**

Hygric dilation coefficient ( $\Delta l/l_0$ , in mm/m) measured by free swelling under RH cyclic variations. MIP data: mercury open porosity  $N_{\text{Hg}}$  (%) and porosity  $< 97\%$  Kelvin's radius  $N_{\text{rK}}$  (%).

	R	L	G	B	Bj	SO	SA
$\Delta l/l_0 (10^{-3})$	0.041	0.063	0.071	0.098	0.199	0.084	0.154
$\Delta/\Delta l/l_0 (10^{-3})$	0.013	0.003	0.004	0.009	0.011	0.008	0.026
MIP							
$N_{\text{Hg}}$ (%)	22	21	16	18	18	18	19
$N_{\text{rK}}$ (%)	0.5	1.3	1.0	0.9	0.8	0.6	0.9



**Fig. 6.** Relationship between dilation coefficients and clay coating properties: clay content \* Specific Surface Area (SSA). (1): The SSA of the <2  $\mu\text{m}$  fraction were measured by the EGME method. (2): The SSA of the <100  $\mu\text{m}$  were determined by MBA adsorption.

contents increased the plasticity index. Therefore, we could argue that the z-values could be related to the rheological behavior of the clay minerals. Nevertheless, the contribution of possible micro-cracks on the z-value of the SA altered sandstone cannot be eliminated.

Even though the main difference in swelling/shrinking behavior occurred in the first RH cycle, all Meules sandstones exhibited a constant amplitude of dilation during the following cycles. On the contrary, the R sandstone showed a continuous shrinking with the RH cycles. This led to a steady total contraction with successive hygric cycles. The compaction degree of Meules sandstones was generally higher than that of the Vosgien sandstones. The Meules sandstones showed more quartz-to-quartz contacts due to pressure solution or hydrothermal fluid transfer within the porous network during diagenesis. As a consequence, the weak grain-to-grain contacts combined with the high plasticity index due to the  $\text{Ca}^{2+}$  ions and the considerable I/S amount permitted the sliding of grains in R Vosgien sandstones. As Basma et al. (1996) observed in soils, we assumed that the cyclic swelling caused specific micro-structural and physical changes. Such a mechanism could explain why the R Vosgien sandstone showed a typical hygric swelling behavior with a non-reversible deformation despite a z-value similar to the SA sandstone. The combined effect of the clay coating nature and grain-to-grain contacts seemed to play a decisive role in sandstone stiffness at RH changes.

## 5. Conclusion

This research dealt with the influence of pore structure or properties of the clay-coatings on the dilatometric behavior of Triassic siliceous sandstone in order to assess durability and compatibility for stone replacement. Five potential sandstones for restoration work from French (R and L) and German (G, B, and Bj) quarries were compared to two representative sandstones exposed on the Strasbourg cathedral (SO, SA) that presented significant differences in alteration rates.

The clay mineral contents of the sandstones ranged from 3 to 9 mass%. The XRD decomposition procedure was useful to indicate the presence of I/S phases and to determine the relative proportion of the clay minerals. All clay mineral coatings were composed of illite,

kaolinite and interstratified I/S clay minerals. German quarry sandstones also contained chlorite. The altered sandstone (SA) had chlorite and smectites that could probably explain its fast decay process.

From one sandstone to the next, the specific surface area and surface charge properties of the clay mineral associations were difficult to discriminate, probably due to the associated iron (hydr)oxides.

The calculation of the stone porosity where condensation can occur based on MIP measurements, revealed that the influence of water condensation plays a minor role on the hygric dilation of sandstones.

Clay mineral contents were not adequately related to hygric dilation to explain all differences in sandstone behaviors. Moreover, the two exposed sandstones contained around 8% of clay minerals. Thus, the clay mineral content did not represent a unique parameter for the durability assessment of stones.

The considerations of both clay mineral contents and total SSA in all clay coatings were very well correlated to the macroscale deformation behavior of the sandstones. Hence, the hygric dilation behavior of sandstones was controlled by adsorption properties of the clay minerals.

Although the R Vosgien sandstone had the lowest swelling coefficient, it showed a non-reversible behavior characterized by a steady contraction with RH cycles. A high plasticity index especially linked with smectite layer contents had an influence on total stone stiffness. The stone softening arose from micro-structural reorganization that was promoted by weak quartz-to-quartz contacts allowing their sliding. Hence, dilation coefficients could not be used solely as stone parameter for durability assessment and dilation reversibility with RH cycles must be taken into account.

## Acknowledgements

The authors would like to thank gratefully the ERM company (Poitiers, F) for their help in XRD decomposition procedure and analysis on clay minerals. They would also like to thank the OND foundation for providing the exposed sandstones from Strasbourg cathedral and the DRAC Alsace and the Champagne-Ardenne region for financial support.

## References

- Abdullah, W.S., Alshibli, K.A., Al-Zou'bi, M.S., 1999. Influence of pore water chemistry on the swelling behavior of compacted clays. *Applied Clay Science* 15, 447–462.
- Basma, A.A., Al-Homoud, A.S., Husein, Malkawi, I., Al-Bashabsheh, M.A., 1996. Swelling–shrinkage behavior of natural expansive clays. *Applied Clay Science* 11, 211–227.
- Bell, F.G., 1993. Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation. *Environmental Geology* 21, 187–200.
- 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.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. Mineralogical Society, London.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Carter, D.L., Heilman, M.D., Gonzalez, C.L., 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science* 100, 356–360.
- Cerato, A.B., Lutenebeger, A.J., 2002. Determination of surface area of fine-grained soil by ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. *Geotechnical Testing Journal* 25 GTJ200210035.
- Delgado-Rodriguez, J., 2001. Swelling behaviour of stone and its interest in conservation. An appraisal. *Materiales de Construcción* 51, 263–264.
- 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.
- Favre, F., Bogdal, C., Gavillet, S., Stucki, J.W., 2006. Changes in the CEC of a soil smectite–kaolinite clay fraction as induced by structural iron reduction and iron coating dissolution. *Applied Clay Science* 34, 95–104.
- Félix, C., 1995. Choix des grès tendres du Plateau suisse pour les travaux de conservation. In: Renato, Pancelli (Ed.), *Proceeding of the 1995 LCP Congress*, Montreux, pp. 45–71.
- Fityus, S., Buzzi, O., 2009. The place of expansive clays in the framework of unsaturated soil mechanics. *Applied Clay Science* 43, 150–155.
- Heilman, M.D., Carter, D.L., Gonzalez, C.L., 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil–surface area. *Soil Science* 100, 409–413.
- Hirschwald, J., 1912. In: Gebrüder, Borntraeger (Ed.), *Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung: für Beamte der Materialprüfungsanstalten und Baubehörden*.

- Steinbrüchingenieur, Architekten und Bauingenieur, sowie für Studierende der technischen Hochschulen.
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Lanson, B., 2009. Advances in characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. *European Journal of Soil Science* 60, 1093–1105.
- 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 physicochemical deterioration of sandstone. *Journal of Geophysical Research* 113, F02021.
- Kübler, B., Jaboyedoff, M., 2000. Illite crystallinity. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences/Earth and Planetary Sciences* 331, 75–89.
- Lanson, B., 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 45, 132–146.
- Lanson, B., Besson, G., 1992. Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of X-ray patterns. *Clays and Clay Minerals* 40, 40–52.
- Lanson, B., Champion, D., 1991. The I/S-to-illite reaction in late stage diagenesis. *American Journal of Sciences* 291, 473–506.
- Lanson, B., Velde, B., 1992. Decomposition of X-ray-diffraction patterns: a convenient way to describe complex I/S diagenetic evolution. *Clays and Clay Minerals* 40, 629–643.
- Lubelli, B. A., 2006. Sodium chloride damage to porous building materials. PhD thesis, Technische Universiteit Delft, Netherland.
- Méring, J., 1949. L'interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée. *Acta Crystallographica* 2, 371–377.
- Mertz, J.D., 2006. Sur quelques propriétés microstructurales des pierres de construction. *Bull. inf. Géol. Bass. Paris* 43, 3–10.
- Meunier, A., 2002. *Argiles*. GB Science Publisher, Paris.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd ed. Oxford University Press, New York.
- NF EN 933-9, 1999. Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats. Partie 9 : Essai au bleu de méthylène. AFNOR, Paris.
- Olivier, J., 1979. A new engineering-geological rock durability classification. *Engineering Geology* 14, 255–279.
- Péjon, O.J., Zuquette, L.V., 2002. Analysis of cyclic swelling of mudrocks. *Engineering Geology* 67, 97–108.
- Reynolds, R.C., 1989. Diffraction by small and disordered crystals: in modern powder diffraction. In: Bish, D.L., Pos, J.E. (Eds.), *Reviews in Mineralogy* 20. Mineral. Soc. of Amer, Washington, D.C., pp. 145–181.
- 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.
- Roth, C.B., Jackson, M.L., Syers, J.K., 1969. Deferration effect on structural ferrous–ferric iron ratio and CEC of vermiculites and soils. *Clays and Clay Minerals* 17, 253–264.
- Ruedrich, J., Seidel, M., Rothert, E., Siegesmund, S., 2007. Length changes of sandstones caused by salt crystallization. In: Prikryl, R., Smith, B.J. (Eds.), *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society, London Special Publications, 271, pp. 199–209.
- Sakharov, B.A., Plançon, A., Lanson, B., Drits, V.A., 2004. Influence of the outer surface layers of crystals on the Xray diffraction intensity of basal reflections. *Clays and Clay Minerals* 52, 680–692.
- Schmitz, R.M., Schroeder, C., Charlier, R., 2004. Chemo-mechanical interaction in clay: a correlation between clay mineralogy and Atterberg limits. *Applied Clay Science* 26, 351–358.
- Sebastian, E., Cultrone, G., Benavente, D., Linares Fernandes, L., Elert, K., Rodriguez-Navarro, C., 2007. Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *Journal of Cultural Heritage* 9, 66–76.
- Senkayi, A.L., Dixon, J.B., Hossner, L.R., 1981. Transformation of chlorite to smectite through regularly interstratified intermediates. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 45, 650–656.
- Sneathlge, R., Wendler, E., 1997. Moisture cycles and sandstone degradation. Saving our cultural heritage. *The Conservation of Historic Stone Structures*. John Wiley and Sons, pp. 7–24.
- Taylor, R.K., Smith, J., 1986. The engineering geology of clay mineral: swelling, shrinking and mudrock breakdown. *Clay Minerals* 21, 235–260.
- Thomachot, C., Matsuoka, N., 2007. Dilation of building materials submitted to frost action. In: Prikryl, R., Smith, B.J. (Eds.), *Building Stone Decay: From Diagnosis to Conservation*. Geological Society, London, Special Publications, 271, pp. 167–177.
- Van Olphen, H., 1977. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New-York.
- Velde, B., 1995. *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment*. Springer-Verlag, New-York.
- Veniale, F., Setti, M., Rodriguez-Navarro, C., Lodola, S., 2001. Role of clay constituents in stone decay processes. *Materiales de Construccion* 51, 163–182.
- 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.
- Wojdyr, M., 2007. Fityk 0.8.6 Free software [WWW document]. URL <http://www.unipress.waw.pl/fityk>.
- Zhuang, J., Yu, G.R., 2002. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere* 49, 619–628.

# Salt crystallization effect on swelling behavior of clayey sandstones

Colas E.<sup>1,2\*</sup>, Mertz J-D.<sup>1</sup>, Thomachot-Schneider C.<sup>2</sup> and Barbin V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Paris, France

<sup>2</sup> University of Reims, Reims, France

\*corresponding author's email: estel.colas@hotmail.fr

## ABSTRACT

*In order to assess durability of potential restoration sandstones for the cathedral of Strasbourg (France), a comparative study was carried out on Triassic siliceous materials, so called Meules and Vosgien sandstones. During relative humidity variations, dilations were performed before and after salt contamination using two salts, sodium chloride and sodium sulfate, as well as two degrees of contamination on quarry and exposed sandstones. Sandstone behaviors were reversible whatever the salt type, swelling under high relative humidity conditions and shrinking during low relative humidity stages. Sodium sulfate promoted only slight variations of dilation whilst deformation behaviors were greatly influenced by sodium chloride that emphasized the contribution of deliquescence/recrystallization effect. As soon as the salt had been dissolved, slope variation related to constant swelling during high relative humidity periods highlighted clay-salt interaction due to osmotic swelling. Thus, dilation method allows determination of salt involvement on dilation behaviors during relative humidity cycles and the discrimination of sandstones.*

Keywords: dilation, clay mineral, sandstone, sodium chloride, sodium sulfate

## 1 INTRODUCTION

Understanding salt damage is a fieldwork of major importance for cultural heritage preservation. According to the usual admitting theory nowadays, when salts were introduced in porous media, the dissolution-crystallization cycles imply a crystallization pressure on pore walls that lead to a continuous degradation of building materials (Flatt 2002, Scherer 2004, Steiger 2005). The volume changes of salt in pore structure had been investigated by dilation experiments (Lubelli 2006, Snethlage & Wendler 1997) and highlighted large variations of macroscopic behavior of the salt-stone system, summarized as:

- dilation was controlled by salt dissolution associated to shrinking during the wetting stages whereas swelling was caused by salt crystallization during drying ;
- an irreversible residual strain occurred within the increasing number of wetting/drying cycles.

Nonetheless, in order to modify macroscopic dilation with relative humidity (RH) cycles, the equilibrium relative humidity ( $RH_{eq}$ ) of salt had to be crossed away ( $RH > RH_{eq}$ ). This requirement attested that the deliquescence phenomenon of salts in pore structures was the controlling parameter involved in dilation modifications. As shown by Yu & Oguchi. (2010), one salt type can be damaging for one stone type and harmless to other ones. Hence, salt damage is a much more complex mechanism that depends of the stone properties (mineralogy,

pore structure, transfer properties and strength resistance), the salt type and the climatic conditions in which each parameter interacts with the others.

The aim of our study was to investigate the first stages of salt weathering of clayey sandstones and the influence of clay minerals in the salt damage mechanism. Assessment of durability was carried out using the dilation method for an increasing salt contamination of sodium chloride ( $RH_{eq}=75\%$  at  $21^{\circ}C$ ) and sodium sulfate ( $RH_{eq}$ : The $\rightarrow$ Mir $\sim$ 75% and Mir $\rightarrow$ sol. $\sim$ 92% at  $21^{\circ}C$ ) implemented for isothermal RH cycles. Dilation behavior of sound clayey sandstones was controlled by clay coating that interacts with water molecules. Clay coatings were defined as the amount of clay minerals and the extent of their specific surface that was linked to their nature and textural features (Colas et al. 2010). Moreover, the type of cation on clay mineral surfaces can also influence the amount of dilation (Wangler & Scherer 2008). Thus, there are still open questions on the role of salt-clay interaction in the damage mechanism. Is the dilatometric method able to discriminate the behavior of low salt-contaminated sandstones and to what extent the dilatometric response of clayey sandstone is controlled by either salt contamination or salt type?

## 2 MATERIALS AND METHOD

### 2.1 Sound and exposed sandstones

In order to select the most durable quarry sandstone for restoration and replacement works on the cathedral of Strasbourg (France), five quarry sandstones were studied. The R and L sandstone types were extracted from French local quarries and the G, B and Bj ones came from German quarries. In addition, the two exposed Meules sandstone, SO and SA, were chosen for their differences in alteration state and damage speed rate. The earlier the sample was put on the building; the better is the state of conservation. Hence, the oldest sandstone SO showed a good state of cohesion whereas the newest one SA (~1900) had suffered from important delamination pattern.

All the stones, so-called Meules and Vosgien (only R) sandstone (Trias, Buntsandstein) were mainly composed of a quartz skeleton and a soft matrix of clay minerals associated with iron oxo/hydroxides located in pores or as a coating surrounding grains. The open porosity values (EN1936) were close from one sandstone to the next ( $15\% \leq \phi \leq 22\%$ ) as well as the saturation coefficient (Hirschwald 1912),  $S=0.64\pm 0.03$ . Structural properties of stones investigated by mercury intrusion porosimetry, enabled to differentiate the macroporous structure of the Vosgien sandstone represented by a medium pore access radius of  $18\pm 1 \mu m$  in size whereas the finer networks of Meules sandstones presented medium pore access radii ranged from 3.8 to 7.5  $\mu m$ .

Clay coatings were extracted following the Stokes law using a continuous collecting procedure confirming the clear difference between the small clay content in Vosgien sandstone (3%) and the large clay amount in Meules sandstones, from 6 to 9%. Clay mineral proportions (table 1) determined by XRD decomposition procedure (Lanson 1997) were representative of diagenesis conditions in the sedimentation basin discriminating between French and German sandstones, evidenced by the illite/kaolinite ratio. The large amount of interstratified illite/smectite is specific of the Vosgien sandstone. Furthermore, the fast decay rate of the SA altered sample was correlated to pure smectite even though it was present in small quantity. The specific surface area (SSA) was measured on the fraction  $f < 2 \mu m$  using EGME method (Heilman et al. 1965) allowing assessment of total surface of clay minerals including interlayer spaces. The SSA varied from 204 to 284  $m^2/g$  for all sandstones related to the nature and the textural characteristics of clay minerals especially to the needle clay shapes, illite and interstratified illite/smectite.



Table 1: Characteristics of the clay coatings ( $f < 2 \mu\text{m}$ ): weight content (w %), nature and proportion of each clay minerals and specific surface area (SSA) using EGME method.

Clay coating	Content (w %)	Nature proportion (%)					SSA (m <sup>2</sup> /g)
		Illite	Kaolinite	I/S	Chlorite	Smectite	
Quarry sandstones							
R	2,9	19	11	70	-	-	284
L	7	39	46	15	-	-	204
G	5,9	61	11	23	5	-	286
B	5,9	45	29	23	3	-	241
Bj	8,9	49	26	22	3	-	266
Exposed samples							
SO	7,9	23	57	20	-	-	216
SA	8,5	29	50	16	2	2	254

## 2.2 Salt contamination and dilation method

### 2.2.1 Contamination procedure

The salt contamination of the cylindrical cores was based on the free porosity procedure as a measuring method of maximal water volume under atmospheric conditions. The concentrations of salt solutions were calculated in order to reach 0.2 and 0.8 % increase in mass of dried cores that correspond to sodium chloride and sodium sulfate concentration solutions of 45 and 180 g/l. After contaminations, cores were oven-dried (60°C) before dilation measurements.

### 2.2.2 Dilation cyclic conditions

The dilatometric device was composed of 8 LVTD sensors, a Pt1000 temperature sensor associated with a RH capacitive probe connected to a HP acquisition station monitored with a BenchLink software (5-minutes scanspeed). Sensors accuracy (0.3  $\mu\text{m}$ ) was calibrated using a 100- $\mu\text{m}$  standard gauge registered at the National Institute of Standard Technology (NIST). Previous stability control of the system versus time allowed estimating a maximal variation equal to 8%.

Three successive relative humidity cycles were performed on cores (perpendicular to the bedding planes) before and after salt contaminations. The RH cycles in isothermal conditions were generated using silicagel grains and a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  supersaturated solution. The moisture gradient varied between 5-15% and 85-95% (figure 1).

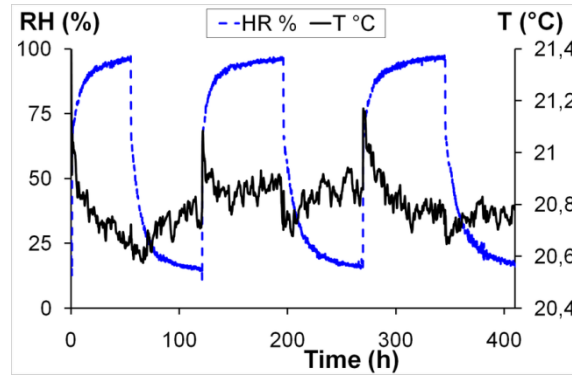


Figure 1: T-RH condition during the three isothermal relative humidity cycles.

### 3 RESULTS

#### 3.1 Fresh sandstones dilation

RH cycles always promoted swelling under high RH conditions and shrinking during low RH stages. Carried out on four cylindrical cores for each material, dilation showed a rapid swelling or shrinking rate as soon as RH condition had been modified. Dilation rate decreased progressively with time and water molecule introduction until reaching stabilization equilibrium with the applied T-RH conditions. The total dilation value (TDV) during RH cycles varied from 0.03 to 0.20 mm/m, and discriminated the sandstone behaviors (figure 2). The Vosgien sandstone (R) exhibited the lowest swelling behavior while Bj and SA sandstones presented the highest dilation. For different size of cores, although the experimental time to reach swelling stabilization increased with cores volume, the TDV variations were more related to natural heterogeneity sandstones.

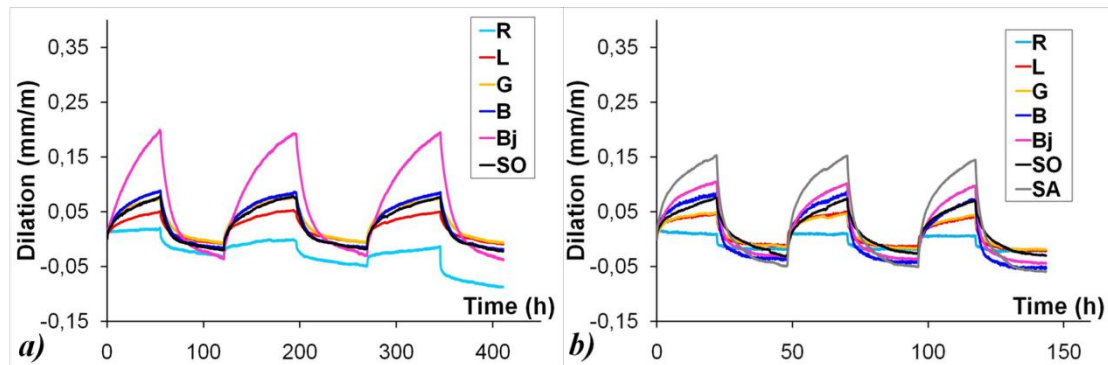


Figure 2: Dilation behavior of sandstones during relative humidity cycles on two cores (length:8 cm, diam.:4 cm) (a) and two cores of length:6 cm and diam.:2 cm (b).

#### 3.2 Dilation behavior of salt-contaminated sandstones

As sandstones showed differences even slight in open porosity and were contaminated using the same concentration of salt solution, the real salt content varied from one sandstone to the other (table 2). Salt contaminations between sandstones were heterogeneous for the highest concentration while differences were minimized for the lowest salt concentration. Nevertheless, the salt contamination increase ranged from a factor 2.5 to 5 between sandstones.

Table 2: Achieved salt contamination for each sandstone type with two concentrated solutions (w %).

Salt contamination (w %)	45 g/l		180 g/l	
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Quarry sandstones				
R	0,20	0,22	1,02	0,89
L	0,22	0,25	0,88	0,87
G	0,15	0,16	0,58	0,59
B	0,17	0,19	0,67	1,07
Bj	0,14	0,15	0,56	0,53
Exposed samples				
SO	0,19	0,19	0,59	0,48
SA	-	-	0,70	0,61

### 3.2.1 Sodium sulfate

The swelling behavior of salt contaminated sandstones by sodium sulfate did not show great modifications whatever the salt content. During RH cycles, the TDV showed no significant modifications with respect to dilation behaviors of fresh sandstone. Sandstones swelled during high RH periods and shrank during drying. For the highest contaminated cores, influence of sodium sulfate deliquescence might be underlined through a slight change in slope on swelling curves. In addition, significant change in the kinetic of shrinkage was recorded during drying. The slight delay in the shrinking process could be attributed to salt crystallization effect (figure 3).

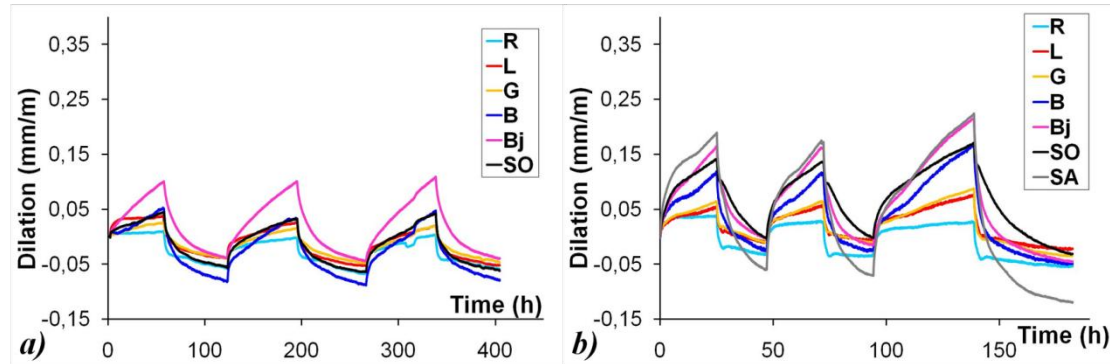


Figure 3: Dilation behavior of sodium sulfate contaminated sandstones with increasing salt contamination, (a) 45 g/l solution and (b) 180 g/l solution.

### 3.2.2 Sodium chloride

Dilation behaviors of the NaCl contaminated sandstones were modified both in TDV and curve shapes. With the increasing of salt contamination, changes in dilation behavior were accentuated. However, total deformation remained in a reversible state with cycles and no residual strain appeared (figure 4). The deliquescence/recrystallization cycles of salt were emphasized by dilation during both high and low RH stages. During high RH period, dilation could be divided in four successive stages:

- a rapid swelling for few minutes as soon as K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supersaturated solution was introduced ;
- the effect of salt deliquescence resulted in a decrease of the dilation rate and a global shrinking of the total structure associated to stress relief;
- as soon as salt was dissolved, salt solution interacted with clay minerals. A slope coefficient could be calculated and showed good correlation with clay coating characteristics (SSA\*clay

content) ( $r = 0.73 \pm 0.01$ ). Hence, the expansion of sandstones was promoted by osmotic swelling;

- in the last period, dilation stabilized progressively with stone-salt system equilibrium with T-RH conditions.

During drying stages, and after an initial rapid shrinking, some sandstone swelled. This swelling occurred due to NaCl crystallization in porous network and the appearance of stress. Thus, sandstone could be discriminated with NaCl contamination using dilation method. Only small modifications of the curves were observed for the L, B and in a lesser extent Bj sandstone (figure 4). On the contrary, deliquescence/recrystallization impact was noticed even for low salt-contamination, on the Vosgien sandstone (R) and G Meules sandstone that were more prone to NaCl effect. This particularity was more linked to clay mineralogy than salt content. Their higher sensitivity to NaCl deliquescence/recrystallization cycles was attributed to the significant amount of interstratified illite/smectite. Textural characteristics were also suspected to play a role in the salt-clay interaction that determined the growth of the salt crystals, especially the needle shape clays like illite

The two exposed sandstones developed particular dilation behavior. The altered sandstone (SA) was affected by salt deliquescence whereas salt crystallization was not observed. For the non-altered sandstone (SO), dissolution of salt was also emphasized while during drying, dilation was modified but salt crystallization was not expressed in the same way. However, the two exposed sandstones were naturally contaminated by gypsum during their exposure on the monument. Consequently, these two peculiar behaviors with NaCl contamination could arise from NaCl-gypsum possible interactions.

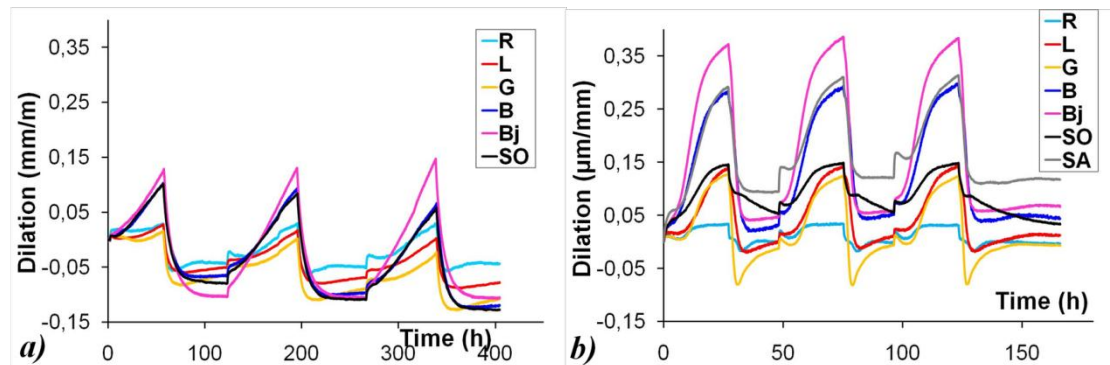


Figure 4: Dilation of sodium chloride contaminated sandstones with increasing salt contamination, (a) 45 g/l solution and (b) 180 g/l solution.

#### 4 CONCLUSIONS

Dilation was a relevant method to highlight behavior modifications of sandstones with salt contamination. Almost no modification of dilation was observed with sodium sulfate contamination. Crystallization of salt could be weakly noticed during drying on high-contaminated experiments but did not promote an increase in TDV. Thus, deliquescence of sodium sulfate did not generate significant dilation modifications with RH cycles. On the contrary, NaCl deliquescence phenomenon led to important changes in dilation behavior that remained reversible and did not develop residual strain with cycles. On both wetting and drying RH periods, deliquescence and recrystallization of NaCl could be highlighted whatever the salt amount. Variations of dilation allowed discrimination of sandstones. Furthermore, osmotic swelling was highlighted on both salt types by the increase of dilation as soon as the salt had dissolved. The increase in TDV on NaCl experiments confirmed the major role of osmotic

swelling compared to the opposite effect of crystallization and stress relief with deliquescence of salt crystals.

Based on dilation experiments, both sandstones and salt effects were discriminated. Clay mineral characteristics, nature and proportion, were involved in salt-clay interactions and their impact on dilation. During RH cycles, sodium chloride greatly disturbed dilation behavior of sandstones; therefore, we argue that sodium chloride damage are more effective than sodium sulfate under RH cycles what is in agreement with statement of Desarnaud et al. (2011).

## REFERENCES

- 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.
- DESARNAUD, J., BERTRAND, F., SHAHIDZADEH-BONN, N., 2011. Dynamics of salt crystallization, *In this proceedings*.
- EN 1936. Méthodes d'essai des pierres naturelles \_ Détermination des masses volumiques réelle et apparente et des porosités ouvertes et totales.
- FLATT, R.J., 2002. Salt damage in porous materials: How high supersaturations are generated, *Journal of Crystal Growth*, 242, 435-454.
- HEILMAN, M.D., CARTER, D.L. GONZALEZ, C.L., 1965. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Science*, 100, 409-413.
- HIRSCHWALD, J., 1912. Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung: für Beamte der Materialprüfungsanstalten und Baubehörden, Steinbruchingenieure, Architekten und Bauingenieure, sowie für Studierende der technischen Hochschulen, Ed. Gebrüder Borntraeger.
- LANSON, B., 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting) : a convenient way to study clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 45, 132-146.
- LUBELLI, B.A., 2006. *Sodium chloride damage to porous building materials*. PhD, Delft University of Technology.
- SCHERER, G.W., 2004. Stress from crystallization of salt, *Cement & Concrete Research*, 34, 1613-24.
- SNETHLAGE, R., WENDLER, E., 1997. Moisture cycles and sandstone degradation. In Baer and Snethlage ed, *Saving our architectural heritage : the conservation of historic stone structures*, Berlin, 7-24.
- STEIGER, M.J., 2005. Crystal growth in porous materials: The crystallization pressure of large crystals, *Journal of Crystal Growth*, 282, 455-469.
- WANGLER, T., SCHERER, G.W., 2008 - Clay swelling mechanism in clay bearing sandstones,. *Environmental Geology*, 56, 529-534.
- YU, S., OGUCHI, 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, 226-236.