

J. IÑIGUEZ HERRERO  
TRADUIT PAR J. STICHELBAUDT

---

ALTÉRATION DES  
**CALCAIRES** ET  
DES **GRÈS** UTI-  
LISÉS DANS LA  
CONSTRUCTION

---

EYROLLES

CENTRE FOR

XIX

INTERNATIONAL

CONSERVATION

D

50

LIBRARY





TRAVAIL ET PUBLICATIONS  
MÉTALLIQUES DE LA SOCIÉTÉ  
**ALTÉRATION DES CALCAIRES  
ET DES GRÈS  
UTILISÉS DANS LA CONSTRUCTION**

DANS LA MÊME COLLECTION

**Paru :**

H.J. PLENDERLEITH — *La conservation des antiquités et des œuvres d'art.*  
400 pages (1966)

**A paraître :**

G. MASSARI — *La lutte contre l'humidité dans les bâtiments.*

P. MORA et P. PHILIPPOT — *Technique et conservation des peintures murales.*

TRAVAUX ET PUBLICATIONS

VII

**ALTÉRATION DES CALCAIRES  
ET DES GRÈS  
UTILISÉS DANS LA CONSTRUCTION**

par

**Jaime IÑIGUEZ HERRERO**

Professeur à l'Université de Pampelune

*Traduit de l'espagnol*

par J. STICHELBAUDT,

revue et préfacée par R. V. Sneyers



ÉDITIONS EYROLLES 61, boulevard Saint-Germain - PARIS V<sup>e</sup>

1967

1871

*Traduction autorisée de l'ouvrage espagnol*  
Alteración de calizas y areniscas como materiales de construcción  
© 1961 Publicaciones del Ministerio de Educación Nacional  
Dirección General de Bellas Artes, Madrid



## PRÉFACE

On ne peut mieux introduire le mémoire du Doctorat présenté par M. Jaime INIGUEZ HERRERO à la Faculté des Sciences de Madrid <sup>1</sup> que ne le fit M. Gratiano NIETO GALLO, Directeur général des Beaux-Arts d'Espagne dans la préface de l'édition originale.

« Un des problèmes qui préoccupent le plus, dans tous les pays, « ceux qui ont la responsabilité de veiller à la conservation des monuments est celui qui concerne la lutte contre ce que l'on « appelle la *maladie de la pierre*. Au cours des dernières décennies « cette maladie s'est manifestée en de nombreux endroits avec une « vigueur inusitée, et elle menace de détruire d'importants vestiges « du passé.

« Ce phénomène a incité les chercheurs de différents pays à étudier « les causes de tant de dégâts irréparables, et il est devenu un thème « inévitable dans tous les congrès et réunions où se rencontrent les « Conservateurs de Musées et les Architectes chargés de la restauration « des monuments.

« En Espagne, la *maladie de la pierre* s'est malheureusement mani- « festée dans certains de nos monuments les plus représentatifs : Porte « des Joyaux de la Cathédrale de Santiago, portail de Santa Maria « de Ripoll, pierres tombales de Poblet, portails de la Cathédrale « de Burgos, chapelle des Vélez de la Cathédrale de Murcie, cloître « de Santo Domingo de Silos, Cathédrales de Lérida et de Valence, « Palais d'Auguste à Tarragone, et beaucoup d'autres qui prolon- « geraient par trop cette liste, mais qui, tout comme ceux que nous « avons cités, constituent de graves préoccupations pour les respon- « sables de la conservation du Patrimoine artistique national. Cette « préoccupation croît encore du fait que nous sommes obligés d'assis- « ter, sans pouvoir y porter remède, à la détérioration d'œuvres d'art « qui ont une signification universelle.

1. *Alteración de calizas y areniscas como materiales de construcción*, Publicaciones del Ministerio de Educación nacional, Dirección General de Bellas Artes, Madrid, 1961, 131 p. et 31 fig.

« Dans d'autres pays, on a réalisé d'importants travaux de  
« laboratoire et essais pratiques afin de trouver une formule qui permet-  
« trait d'arrêter ou du moins de ralentir l'action des agents destruc-  
« teurs de certaines pierres calcaires ou gréseuses utilisées pour la cons-  
« truction ou la décoration des monuments importants. Si on n'est pas  
« encore arrivé à des formules définitives, on est cependant parvenu à  
« retarder le développement de la maladie.

« En Espagne, on n'a réalisé jusqu'ici que des tentatives empiriques  
« qui ont abouti à la consolidation de la façade des Joyaux de la  
« Cathédrale de Santiago et à des essais sur le portail de Santa Maria  
« de Ripoll <sup>1</sup>. Il faut cependant reconnaître que les résultats obtenus,  
« en ce qui concerne l'aspect des monuments traités par application  
« de cire liquide, nous ont préoccupé à un point tel que nous avons  
« jugé prudent de différer l'application de cette méthode à Ripoll  
« jusqu'à ce que nous puissions connaître les opinions des techni-  
« ciens du monde entier réunis à Barcelone pour assister à la réunion  
« du Conseil international des musées. Le manque d'études techniques  
« qui aideraient à résoudre ce problème pressant est une des raisons  
« qui ont poussé la Direction générale des Beaux-Arts à publier la  
« thèse rédigée par le Docteur JAIME INIGUEZ HERRERO, sous la direc-  
« tion du Professeur ALBAREDA, et qui a pour objet l'altération des  
« calcaires et des grès utilisés dans la construction.

« L'auteur y étudie en détail des matériaux provenant de vingt  
« monuments. Grâce aux analyses qu'il a effectuées, il a pu aboutir  
« à une série de conclusions importantes qui permettent de se faire  
« une idée du comportement des différentes pierres calcaires et gré-  
« seuses utilisées dans certains de nos monuments les plus représentatifs.

« Il est clair qu'il n'a pas voulu proposer des méthodes de traite-  
« ment permettant d'éviter la décomposition de ces matériaux; ce  
« n'était pas là le sujet à développer dans cette thèse, et il ne faut donc  
« pas s'étonner que le Docteur INIGUEZ HERRERO ne l'ait pas abordé.  
« Cette étude constitue néanmoins un apport fondamental qui doit  
« aider à atteindre des résultats positifs.

« Le Docteur INIGUEZ HERRERO, après une analyse approfondie de  
« chacun des échantillons qu'il a recueillis, est parvenu à une série

---

1. J.-M. CABRERA *La Conservación de la portada de Ripoll*, Ministerio de Educación Nacional, 1965.

« de conclusions intéressantes qui permettent de comprendre les causes des processus d'érosion des pierres calcaires et gréseuses. « Cela étant connu, nous pouvons espérer que le jour n'est plus lointain où il sera possible d'établir scientifiquement les meilleurs remèdes.

« Le travail du Docteur IÑIGUEZ HERRERO n'est pas seulement une contribution de grand intérêt : il a le mérite d'être le premier dans un domaine qui, nous l'espérons, attirera d'autres chercheurs. « Ceci autorise l'espoir de la découverte prochaine d'une solution au problème qui nous préoccupe tant aujourd'hui ».

La destruction progressive du patrimoine architectural mondial prend une gravité et une ampleur telles que l'UNESCO entreprit en 1964 une campagne internationale afin d'éveiller la conscience des peuples et des gouvernements sur la nécessité de sauvegarder les monuments et son organe, le *Courrier de l'Unesco*, consacra le numéro de décembre 1964 au *Bilan de la Campagne internationale pour la sauvegarde des Monuments de Nubie* et le numéro de janvier 1965 aux *Monuments en péril*.

Sur le plan scientifique et technique, dès 1959 à Copenhague, le Comité international pour les Monuments (Unesco), l'Icom (Conseil international des Musées) et le Centre international pour l'étude de la conservation et la restauration des biens culturels à Rome chargèrent le Comité de l'Icom pour les laboratoires de musée et spécialement l'Institut royal du Patrimoine artistique de Bruxelles d'entreprendre une vaste enquête internationale sur l'altération et la conservation des matériaux pierreux.

L'ouvrage du Docteur Iñiguez dont nous avons le plaisir de présenter la traduction française, est une première et magistrale contribution espagnole à cette enquête. Sa publication en langue française fut décidée par le Comité de l'Icom pour les laboratoires de musée en septembre 1963 à Leningrad.

En septembre 1965 à New York, dans le même esprit de diffusion d'ouvrages fondamentaux, le Comité des laboratoires décida la publication de la traduction française de l'ouvrage du Dott. Ing. Giovanni MASSARI *Risanamento igienico dei locali umidi*<sup>1</sup> sur les problèmes de l'humidité dans les bâtiments.

---

1. Ed. Hoepli, 1959, Milano.

Il décida aussi de développer puis de publier certaines études spéciales comme celle de l'ingénieur Dinu MORARU de Bucarest sur *La migration de l'eau et son électrodrainage*.

En février 1966, pour faire le point des recherches en cours dans les différentes branches scientifiques et techniques intéressées et pour coordonner leur développement en relation avec les architectes — restaurateurs, un colloque sur l'altération et la préservation des pierres dans les monuments historiques fut organisé à l'Institut royal du Patrimoine artistique de Bruxelles par le Centre de Rome, l'Icom et un nouveau partenaire, l'Icomos (Conseil international des monuments et des sites) qui groupe les architectes-restaurateurs et les techniciens de la restauration des monuments.

Les communications présentées au colloque seront publiées prochainement; elles montreront la diversité des disciplines mises en cause dans ce domaine complexe des pierres et aussi l'utilité d'une telle confrontation de disciplines.

La collaboration internationale indispensable au progrès de l'étude sera entretenue et développée à l'avenir au moyen d'un bulletin périodique ou *news letter* qui diffusera les informations concernant l'étude, l'altération et la préservation des pierres. Ces informations provenant des diverses disciplines intéressées feront connaître les sources bibliographiques, les institutions, les spécialistes, et même, dans la mesure du possible, les recherches en cours.

C'est ainsi que nous espérons faire progresser les connaissances dans ce domaine particulièrement délicat et contribuer à la lutte contre l'inexorable processus de détérioration du patrimoine monumental.

R. V. SNEYERS,

juillet 1966.

Bruxelles

# TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE .....	7
INTRODUCTION .....	11

## CHAPITRE PREMIER

### Étude de la littérature

1.1. <i>Phénomènes typiques extrêmes</i> .....	13
1.2. <i>Formation de croûtes</i> .....	14
1.2.1. Croûtes internes .....	17
1.2.2. Croûtes externes .....	20
1.2.3. Conditions préalables à la formation de croûtes .....	21
1.3. <i>Conversion en sable</i> .....	22
1.4. <i>Causes de ces altérations</i> .....	22
1.4.1. Bases de l'action du gel .....	23
1.4.2. Action des changements modérés de température ...	25
1.4.3. Processus mécaniques et dissolution par l'eau .....	26
1.4.4. Sels facilement solubles .....	28
1.4.5. Action des sels facilement solubles .....	31
1.5. <i>Origine des sels solubles</i> .....	45

## CHAPITRE 2

### Étude de 18 cas d'altération de monuments

2.1. <i>Méthodes d'analyse</i> .....	51
2.2. <i>Description des échantillons et présentation des résultats</i> ...	52

2.3. <i>Discussion des résultats</i> .....	100
2.3.1. Relation entre la porosité et l'altération .....	100
2.3.2. Porosité et sels solubles .....	102
2.3.3. Rapport entre les sels dans les roches fraîches et altérées .....	104
2.3.4. La teneur en sels solubles et le profil .....	105
2.3.5. Comportement des oxydes dans le profil.....	108
CHAPITRE 3. — <b>Conclusions générales</b> .....	123
BIBLIOGRAPHIE. ....	125

## INTRODUCTION

Les pierres de taille utilisées dans la construction des bâtiments sont sujettes aux processus d'érosion qui affectent les roches dans la nature. Mais les conditions morphologiques particulières, dues tant à la position qu'à la taille des pierres, conduisent à des résultats extrêmement différents dans les deux cas.

L'attention des chercheurs a rapidement été attirée par l'intensité de l'érosion des matériaux de construction, soit en raison de son intérêt théorique, soit pour son importance pratique, puisque la réparation des dégâts exige des dépenses toujours croissantes.

Le problème se complique du fait qu'un grand nombre de facteurs interviennent dans chaque processus. Il est par là même très difficile de préciser quels sont les effets qui correspondent à une cause donnée.

Les études menées jusqu'à présent sont insuffisantes pour dresser un tableau général des processus.

La plupart d'entre elles se bornent à un aspect déterminé d'un cas précis, sans essayer de le mettre en rapport avec d'autres cas semblables. Elles concernent en général des zones humides du nord de l'Europe, ou bien des phénomènes de type désertique, c'est-à-dire dans les deux cas des conditions climatiques différentes de celles que connaît l'Espagne.

L'état de décomposition avancée que présentent de nombreux monuments espagnols attire l'attention de l'observateur le moins perspicace. Le problème a été posé il y a un certain temps à l'Institut de Pédologie et de Physiologie Végétale par le Service de Reconstruction des Monuments de la Direction générale des Beaux-Arts, et cela avec d'autant plus d'intérêt qu'aucun travail n'avait encore été réalisé sur ce thème en Espagne.

De l'ensemble des pierres à bâtir utilisées communément, nous avons choisi ici les pierres calcaires et gréseuses, en éliminant toutes les roches éruptives, parce que la composition radicalement différente de ces dernières permettait de supposer une grande différence dans les processus de décomposition.

Le matériel de notre étude étant ainsi précisé, il nous a semblé préférable de choisir une série d'échantillons de zones très diverses, plutôt qu'un grand nombre provenant d'une même origine, afin de vérifier s'il y avait une constance dans les processus, indépendamment des conditions climatiques. Nous avons donc prélevé une série d'échantillons dans les zones les plus caractéristiques, en cherchant les cas où la carrière de provenance était connue, pour pouvoir comparer les matériaux frais et altérés. A cause de la limitation aux pierres calcaires et gréseuses, pratiquement tous les échantillons appartiennent aux ères secondaires ou tertiaires.

Parmi les différentes méthodes de travail possibles, nous avons choisi l'étude en lame mince, la détermination des porosités, les analyses chimiques totales et principalement les analyses des sels solubles, qui, comme nous le verrons, ont une importance fondamentale.



## CHAPITRE PREMIER

# ÉTUDE DE LA LITTÉRATURE

Si on considère l'intensité et la fréquence que présentent les phénomènes d'altération, il est logique qu'ils aient attiré très tôt l'attention des chercheurs. Les premiers travaux apparaissent au siècle dernier, surtout dans la seconde moitié du siècle. A partir de 1860, ils sont plus fréquents. On publie en 1863 (1) et en 1867 (2) les travaux de Suess, que nous n'avons pu étudier qu'à travers les citations qu'en font des auteurs plus récents.

Après 1920, les travaux sont très abondants, mais ils proviennent uniquement de chercheurs allemands, autrichiens, anglais, et de quelques français. En Espagne on ne publie pas de travaux à ce sujet. Ils ne sont pas nombreux non plus dans les pays qui ont un climat semblable au nôtre, comme l'Italie, et qui auraient pu servir de point de comparaison.

### 1.1. *Phénomènes typiques extrêmes*

En considérant les altérations dues aux intempéries et conditionnées par les propriétés du matériau, nous allons essayer de caractériser, aussi brièvement que possible, les phénomènes les plus typiques.

Il faut placer au premier rang la formation de croûtes, en raison de sa fréquence, de son importance et du grand nombre de travaux qui lui ont été consacrés. On en distingue plusieurs types, avec des caractéristiques très marquées. Parfois la couche externe de la roche se sépare du reste, comme une peau, en suivant tous les détails que la surface peut présenter, et elle finit par se détacher par plaques plus ou moins grandes. Dans d'autres cas, on voit se détacher des morceaux

plats, aux côtés aigus, qui ne suivent pas la surface avec la même fidélité, qui ont en général une fracture conchoïdale et qui sont plus gros dans la masse que sur les bords. Les deux types reçoivent le nom de croûtes *internes* ou *vraies* (Innen Krusten et Echte Krusten chez les auteurs allemands).

Il existe d'autre part des croûtes *externes*, formées sur la surface primitive de la pierre et y adhérant fortement, souvent de couleur obscure dans les grandes villes, à cause des substances carbonées que l'air y dépose. Elles sont très difficiles à séparer, que ce soit par des méthodes mécaniques ou chimiques, puisque celles-ci dissolvent la pierre en même temps que la croûte.

Après la formation de croûtes, le phénomène le plus important et le plus caractéristique est la conversion en sable. La zone superficielle, jusqu'à une profondeur de plusieurs centimètres, se transforme en une masse sableuse, sans consistance, qui se détache facilement. Les zones ainsi altérées se répartissent irrégulièrement et forment souvent des sillons parallèles au lit de carrière. La profondeur de ces sillons varie et trace sur la surface une série de reliefs accentués. Ceux-ci prennent souvent la forme d'un réseau ou d'un grillage, parfois très régulier, constitué par l'entrecroisement des sillons.

Dans une pierre de taille, la partie centrale est d'ordinaire plus corrodée que les bords en contact avec le mortier, ce qui crée une sorte de cuvette.

Selon Schmölzer, ce type d'altération apparaît uniquement dans les pierres calcaires et gréseuses organo-détritiques. Parmi les causes on a indiqué l'action du vent (Kieslinger) et des sels solubles (Blanck). Selon ce dernier, les sels moins solubles se concentrent sur les reliefs et les durcissent, avant même que l'érosion externe apparaisse. Les sels plus solubles se trouvent dans la zone qui formera ensuite des sillons. L'entrecroisement de ceux-ci donne les réseaux. Blanck soutient que l'on peut observer ces derniers à l'intérieur de la roche avant que l'érosion ne soit perceptible à l'extérieur.

## 1.2. Formation de croûtes

Le seul facteur constant, depuis les tropiques, avec leur forme typique d'érosion — les croûtes désertiques (Wüstenrinden) — jus-

qu'aux terres polaires avec leur corrosion produite par le gel, c'est la circulation de l'humidité. Celle-ci paraît être responsable de tous les processus chimiques et de la plupart des processus physiques, si nous faisons abstraction de l'influence que peuvent avoir le soleil et le vent. En effet, quoique les pierres sèches puissent absorber des gaz, comme le démontre Kaiser (3), il faut l'humidité pour que les réactions qui conduisent à la destruction de la pierre aient lieu.

Nous ne nous intéressons pas à la façon dont l'eau entre dans le bâtiment (humidité ascendante, vent humide, pluie, absorption ou condensation, humidité descendante, etc.), mais à la façon dont elle circule dans chaque pierre. Ici les forces moléculaires d'attraction ont plus d'importance que la gravité.

L'eau qui circule à travers une pierre de taille dissout différents matériaux, et ceux-ci peuvent migrer par diffusion ou par capillarité. Dans le second cas, c'est tout le milieu liquide qui migre, dans le premier, les sels dissous seulement.

Dans les murs de pierre, la pluie normale pénètre de quelques millimètres seulement et, dans des cas assez rares, de quelques centimètres. La première eau de pluie mouille la surface et ensuite l'entrée de l'eau est ralentie par la capillarité. Si la pluie continue, l'eau pénètre plus profondément, et quand il cesse de pleuvoir elle commence à se diriger vers l'extérieur. Si l'air vient à être saturé d'humidité, l'eau ne s'évapore plus, il n'y a pas de circulation vers la surface, et elle progresse vers l'intérieur. Les brouillards agissent d'une manière semblable, mais en condensant de l'eau sur la surface.

L'entrée de l'eau dépend du vent, quoique l'on ne remarque son effet que dans les cas de vent dominant très net et dans les bâtiments isolés, où il peut agir librement. L'eau qui entre dans une pierre de taille dépend plus de la surface que de la structure interne. Selon Kaiser (3), l'eau de pluie qui pénètre dans une pierre de taille y reste jusqu'à ce qu'elle sèche, sauf dans les cas de grande humidité due à des causes anormales.

L'eau entre plus rapidement dans les pierres à gros grain, mais par contre celles-ci sèchent plus facilement que les roches à grain très fin, où l'eau peut demeurer longtemps.

On observe une imprégnation d'eau très différente dans les roches isolées et dans celles qui sont unies les unes aux autres.

La porosité est le facteur qui conditionne le plus clairement la profondeur de pénétration de l'eau de pluie. Mais la dimension des pores est plus importante que le volume total de ceux-ci. La capacité de prendre l'eau et la porosité sont deux propriétés distinctes, qui peuvent avoir des valeurs très différentes. Selon Hirschwald (5), une pierre faisant partie d'un mur de bâtiment absorbe environ trente fois moins d'eau qu'une pierre submergée lors d'une expérience de laboratoire. La quantité d'eau absorbée dépend plus de la surface des pores que de leur volume.

Une cause d'humidité très fréquente est l'eau qui monte des fondations. Tout mur de pierre ou de brique a une certaine porosité, une surface interne plus ou moins vaste qui conditionne les phénomènes capillaires. En conséquence, l'eau monte jusqu'à une hauteur déterminée, et d'autant plus haut que le niveau de l'eau souterraine est plus proche de la surface. La hauteur atteinte par l'eau dans les murs dépend donc de l'humidité du sol, de la porosité et de l'évaporation. Les cas où elle arrive à des hauteurs supérieures à deux mètres sont très rares. Les variations annuelles sont très réduites en climat humide. Cela signifie que la zone d'humidité est à peine influencée par les variations d'humidité atmosphérique et reste pratiquement constante pour les murs de grande section. La hauteur dépend du rapport entre l'eau qui parvient au mur et celle qui s'évapore, jusqu'à ce qu'il s'établisse un équilibre entre les deux processus (6). Knapen (7) soutenait qu'à partir d'une certaine hauteur l'attraction entre les molécules d'eau était plus forte que celle exercée sur le liquide par les capillaires. Il est aisé de voir que le rapport entre ces forces est indépendant de la hauteur. On ne peut pas non plus la comparer avec la montée de l'eau dans des capillaires, dont la hauteur pourrait être considérée comme hauteur maximum théorique, parce qu'ici intervient l'évaporation. Dans les capillaires, l'eau monte jusqu'à une hauteur maximum, et elle s'y maintient; dans les murs, l'évaporation établit un cycle ininterrompu.

Il semble (8) qu'il n'y a pas ici une colonne d'eau sans faille, mais qu'il existe des zones liquides unies par des zones gazeuses.

Selon les expériences de Kettenacker (6), l'air à la surface de la pierre est toujours totalement saturé, même quand l'air externe a peu d'humidité relative, de sorte que l'évaporation ne dépend pas de la teneur en eau du mur, mais des dimensions de la surface humide.

Cela explique d'une certaine manière le phénomène, vérifié expérimentalement (9), qui fait que l'évaporation est indépendante de la nature du mur et égale à celle d'une masse liquide de même surface. Au bout d'un certain temps, quand l'eau ne peut suppléer aux pertes par évaporation sur toute la surface, les propriétés capillaires des différents types de pierre commencent à influencer sur la marche de l'évaporation.

Dans tous les phénomènes dont nous venons de parler, on assiste toujours à une migration d'eau vers la surface. Dans le cas de l'eau de pluie, celle-ci circule d'abord vers l'intérieur puis, en séchant, elle progresse dans l'autre sens. De plus, la pierre commence à sécher en profondeur et non en surface, c'est-à-dire qu'elle sèche de l'intérieur vers l'extérieur (10). Il en résulte un enrichissement des sels solubles de la pierre en surface. Ce phénomène est dû tant à la capillarité qu'à la diffusion. Un corps poreux qui a été trempé dans une solution saline séchera de l'intérieur vers l'extérieur. La solution migre à la surface, et les sels apparaissent alors comme des efflorescences (10). Il peut ainsi y avoir un échange de matières : les sels vont du sol au mur, du mortier aux pierres, du mur à l'air. Il peut aussi exister un mouvement en sens inverse, par pénétration de gaz de l'air ambiant.

Les sels, par diffusion, ont tendance à s'étendre sur toute la zone humide. Tous les sels solubles, même s'ils se dissolvent difficilement, migreront avec l'eau, dans des quantités proportionnelles à leur solubilité et à la quantité de sels présents. Selon Kaiser on peut mettre en évidence analytiquement une migration quotidienne des sels les plus solubles vers la surface, même dans les pierres internes. On verra donc apparaître dans la zone externe, et finalement sous forme d'efflorescences, les sels des métaux alcalins, les sulfates de magnésium et de calcium, les chlorures et les nitrates des alcalino-terreux, etc.

### 1.2.1. Croûtes internes.

Ce phénomène produit une différenciation de la couche externe. La différence est encore accentuée par le passage répété de l'état humide à l'état sec que subit la surface et auquel Schadler a donné le nom de *rythme d'humidité*, encore utilisé par les auteurs allemands. La pierre se sature d'eau jusqu'à une certaine profondeur. A ce moment commence l'évaporation en surface; la partie interne sèche et les sels se concentrent dans la zone externe. Celle-ci se différencie alors du

reste de la pierre au point d'en paraître distincte; elle en vient à former une croûte qui peut même se détacher. Les pores fins sont bouchés, les grands sont partiellement obstrués par les sels cristallisés sur leurs parois (3); d'une manière générale, on peut dire que cette zone est devenue plus compacte. Si les sels dissous sont arrivés à l'extérieur, il peut s'être formé une croûte externe avec les sels moins solubles (carbonate de calcium et de magnésium et sulfate de calcium), que l'eau de pluie ne lave pas facilement. La zone voisine, par contre, a perdu ses sels et s'est donc affaiblie; et le passage des solutions, dans les deux sens, modifie progressivement la stabilité des agrégats minéraux (3). Une seconde couche s'est donc formée; ses propriétés sont inverses de celles de la précédente; elle est sableuse, sans cohésion, et souvent saturée, elle aussi, de sels solubles.

Selon la description de Blanck et Rieser (12), on voit apparaître les zones suivantes :

- a) une croûte externe très foncée, très mince,
- b) une couche très dure, dont la couleur va du blanc au gris,
- c) une zone tendre, jaunâtre, facilement pulvérisable, de consistance sableuse,
- d) la pierre inaltérée.

Kieslinger établit la même distribution (4), et il fournit des schémas et des photographies de préparations microscopiques. L'épaisseur de cette croûte interne dépend de la grandeur du grain et de la porosité. Dans les pierres calcaires à gros grain, elle est de 2 à 4 centimètres; dans les pierres gréseuses détritiques à ciment calcaire, elle est de 1 à 2 millimètres. La couche sableuse intermédiaire a une grande importance, parce qu'elle permet à la croûte de se détacher comme une coquille. « Une croûte en forme de capsule, extraordinairement intacte, s'appuie sur une couche blanche, et celle-ci repose sur la pierre dure. Souvent plusieurs couches de ce genre se superposent, séparées par des couches plus ou moins épaisses d'efflorescences blanches. La quantité de matière blanche est plus grande sous la croûte supérieure. Tandis que la pierre fraîche et la croûte ont une couleur qui varie entre le jaune clair et le blanc, la surface extérieure est obscurcie par la suie » (12).

La croûte peut se détacher selon divers processus limites, entre lesquels on trouve tous les types intermédiaires. Il y a des coquilles

incurvées de grandes dimensions sur de vastes surfaces, ou bien des petites cloques dans des zones isolées.

Les facteurs que l'on rend responsables de ces processus dépendent de la nature de la pierre et des conditions extérieures. Nous pouvons les résumer comme suit (4) :

1) *Effet du froid.* Celui-ci peut agir sur le soulèvement même de la croûte, mais il ne contribue pas à la former. Dans les pays chauds, comme l'Égypte, les phénomènes sont d'ailleurs identiques.

2) *Action du soleil.* Les changements de température peuvent produire une couche superficielle différente, mais quand les dégâts peuvent être attribués avec certitude à des variations thermiques on ne voit pas apparaître de couche sableuse intermédiaire.

3) *Pression osmotique.* Celle-ci explique, selon Reese, certaines altérations constatées dans les briques. Son action sur les roches n'a guère été étudiée.

4) *Pression des sels qui cristallisent.* Il existe évidemment des couches de cristaux dans la pierre, composés surtout, semble-t-il, de  $\text{CaCO}_3$ . Leur influence est douteuse. On a beaucoup discuté la possibilité qu'un cristal croisse dans un pore capillaire malgré une pression externe importante. On a été jusqu'à affirmer que ces cristaux protègent la pierre et la rendent plus forte (3).

5) *Variation de volume due à la formation de nouveaux corps.* Nous verrons plus loin que les variations de volume peuvent être très grandes. Kieslinger affirme que leur action ne peut pas être importante dans une couche aussi peu cohérente que la couche sableuse (4). Il semble qu'il faille en conclure que cette couche s'est formée précisément pour cette raison.

6) *Action de la gravité.* Celle-ci ne peut avoir d'importance que quand la zone est déjà corrodée et la croûte formée. La partie sableuse se désintègre, le sable tombe comme dans une poche, et la croûte devient convexe.

Les facteurs 4 et 5 apparaissent comme les plus probables et ils suffisent à eux seuls, comme nous le verrons plus loin, à expliquer la formation des croûtes internes.

### 1.2.2. Croûtes externes.

La formation de ces croûtes est beaucoup mieux connue. Si la migration de l'eau vers la surface est constante, les substances dissoutes à l'intérieur de la pierre se déposent à l'extérieur. Selon la quantité d'eau de pluie qui tombe sur la surface et selon la nature des sels que l'eau transporte en solution, les sels se déposeront sous forme d'efflorescences ou de croûtes, ou bien ils seront totalement lavés. Pour qu'une croûte résistante se forme, les sels qui émigrent doivent être peu solubles, comme le gypse et les carbonates de calcium et de magnésium. Les croûtes ainsi formées contiennent les substances dissoutes de la pierre mère, plus d'autres que l'air y dépose. A la campagne et dans les petites villes, la croûte est blanche ou brunâtre; dans les grandes villes ou dans les zones industrielles, elle est teintée de noir par la suie. Elle forme alors une masse non cristalline, légère, composée de suie — carbone et matières carbonées amorphes — cimentée par du gypse et des carbonates. On y trouve aussi des matières d'origine végétale, mais pas de plantes ayant poussé sur place. Dans les roches pauvres en chaux, le liant fait défaut; la croûte est alors presque exclusivement carbonée et très légère. L'eau de pluie qui descend des parties supérieures de l'édifice, où elle a dissous des sels, s'évapore également en transformant les sels dissous en croûte calcaire, formée de carbonate et de bicarbonate (3).

La forme des croûtes dépend de la nature de la pierre, et surtout de la porosité. Des pores larges, qui offrent à l'eau de pluie un passage facile, donnent naissance à des croûtes concrétionnées couvertes de *verrues*. Si les pores sont petits et uniformément distribués, les croûtes sont plus lisses.

Dans le marbre et la pierre calcaire, elles se forment en quelques années. Elles adhèrent fortement à la pierre et il est difficile de les détacher par des moyens mécaniques ou chimiques.

La croûte externe ne se forme généralement pas sur la surface entière d'une pierre, mais seulement où les pores sont les plus larges. Dans certains cas elle se développe extraordinairement dans une zone très limitée, où l'eau peut circuler facilement, par exemple dans les couches argileuses de la pierre ou dans les joints sans mortier.



### 1.2.3. Conditions préalables à la formation de croûtes.

Pour les croûtes internes, il semble que le facteur déterminant soit constitué par les changements de sens du mouvement de l'eau dans la pierre. Il est difficile de connaître les rôles respectifs de la capillarité et de la diffusion.

Lorsque la circulation de l'eau se fait à sens unique, on voit apparaître des croûtes externes, mais non internes. Celles-ci se forment si l'évaporation est plus forte que l'apport d'eau venant des fondations. L'alternance des états humide et sec a une importance fondamentale. Laurie et Milne ont réalisé les expériences suivantes : après avoir saturé un fragment de grès par une solution saline, ils bouchèrent toutes les faces, sauf une, au moyen de paraffine. Quand ils placèrent ce fragment dans un dessiccateur, le sel n'apparut que sur la surface non couverte. Quand ils le firent séjourner dans un dessiccateur saturé de vapeur d'eau, la solution saline resta à l'intérieur. Ils placèrent une pâte de gypse entre deux plaques de verre et ils la saturèrent d'un sel coloré, du dichromate de potassium. En séchant la préparation, une auréole jaune apparut sur les bords. Une fois placée dans de l'air humide, l'auréole disparut, se répartissant de façon homogène dans le gypse (13).

Cela semble signifier que la cause de la formation des croûtes est l'humidité passagère, et c'est pourquoi les croûtes externes sont typiques des régions sèches ou désertiques. Cependant, il en existe aussi dans les climats humides européens (14 et 15).

La formation de croûtes de diffusion sera particulièrement importante quand il existera des minéraux facilement attaquables, pierres calcaires, marbres, pierres gréseuses avec ciment calcaire, principalement. Mais on en trouve aussi dans les roches siliceuses, comme les granits.

La formation de croûtes est donc possible partout, mais elle dépend plus des conditions d'humidité et de situation que de la composition même du matériau. Une pierre peut s'altérer rapidement à un endroit et bien se conserver ailleurs.

Souvent deux types de corrosion se combinent : quand la croûte tombe, l'intérieur est exposé à une conversion en sable, parfois si rapide qu'elle ne donne pas à une autre croûte le temps de se former.

Comme nous ne voyons que la surface de la pierre, celle-ci peut présenter les signes d'une bonne conservation, alors que l'intérieur est en état avancé de décomposition. Hirschwald (5) parle ainsi d'une altération *préalable*, sans symptômes apparents en surface, mais avec de forts changements à l'intérieur, qu'il oppose à une altération *potentielle*, très marquée extérieurement.

### 1.3. Conversion en sable

Si les conditions exposées précédemment ne sont pas remplies, c'est-à-dire si les sels ont tendance à se situer dans des zones assez vastes, indépendamment du profil, la conversion en sable a lieu. Une surface où l'accumulation des sels est très intense peut en avoisiner une autre qui a une capacité de rétention moindre; les deux présenteront des états d'altération très différents. Puisqu'il est normal que les sels se déposent selon leur solubilité à des endroits différents, les parties qui recevront les sels moins solubles durciront, pour former ensuite les nœuds saillants, tandis que les réceptacles des sels plus solubles se transformeront en sillons (11).

### 1.4. Causes de ces altérations

Les premières recherches sur ces phénomènes se basaient toujours sur les causes classiques de l'érosion, à savoir l'action mécanique de l'eau, la dissolution, les changements de température, l'action du soleil et, surtout, les effets du gel.

Hirschwald (5) a étudié l'action de la chaleur sur les roches et ses conséquences. On peut diviser les processus en deux groupes, selon qu'il s'agit de changements brusques de température ou, ce qui arrive plus souvent, de changements lents qui se répètent à de nombreuses reprises.

Dans le premier cas, c'est surtout la dilatation des différents minéraux en présence qui agit. Les effets dépendent alors des dimensions des cristaux, de la rapidité et du nombre des variations de température, des coefficients de dilatation, de la capacité calorifique et de la conductibilité des matériaux. Il semble que de nombreux phénomènes d'al-

tération désertique et surtout d'altération par incendie relèvent de ces causes.

Dans le second cas, aux facteurs antérieurs vient s'ajouter l'action du gel, qui est de loin la plus importante de toutes les causes d'altération thermique. Son action est d'autant plus intense que les changements de température aux alentours de 0° C sont plus fréquents. La seule chose qui nous intéresse est le début de la gelée; nous verrons que plusieurs jours de température sous zéro produisent le même effet qu'une gelée très courte. Le nombre de jours de gel à retenir est donc de loin inférieur à celui qui apparaît dans les tables météorologiques, du moins en ce qui concerne les pays d'Europe centrale (Kieslinger), parce que la température peut demeurer constamment sous zéro pendant plusieurs jours. Au surplus, les tables ne permettent pas de distinguer les gelées qui se sont produites par temps sec des autres; or le gel n'agit que si la pierre est humide. Ces mesures de l'air sont d'ailleurs faites en excluant soigneusement toutes les formes de chaleur radiante. Mais celle-ci joue en réalité un rôle important. La radiation accentue les températures extrêmes, maxima ou minima, et accroît extraordinairement le nombre des gelées. Il faudrait procéder à des mesures de température en surface, ce qui n'a pas été fait jusqu'ici, en raison de leur difficulté. Lors de la plupart des jours froids, la température monte, à midi, aux environs de 0° C, ce qui permet de penser que dans certaines conditions le nombre de jours de gel doit être doublé. Naturellement l'influence du gel dépend en premier lieu de l'humidité, comme nous le verrons plus tard.

#### 1.4.1. Bases de l'action du gel.

Des différentes formes allotropiques de glace, la glace I est la seule qui nous intéresse ici. Elle se transforme en autres variétés de glace à — 22° C (16). Elle a une densité de 0,9176 à 0° C et un volume spécifique de 1,0898. En refroidissant, elle se contracte, ce qui rend apparemment inexplicable la pression qui agit sur les pierres qui gèlent.

Les effets sont d'autant plus importants que le refroidissement est plus rapide. La baisse de température, dans un climat humide, est de quelque 0,5° C par heure. Dans les essais de résistance au froid, la

température descend en quatre heures de + 15° C à — 10 ou — 15° C : la vitesse y est donc deux fois plus grande. Par conséquent, les essais artificiels sont trop violents.

Une autre source de pressions résulte du fait que, lors du gel, ce n'est pas seulement le volume de l'eau qui varie, mais aussi celui de la pierre, bien que ceci n'importe que pour des pores très petits ou totalement fermés. Le coefficient de dilatation de la pierre à 0° est moindre que celui de la glace (marbre de Carrare  $1,8 \cdot 10^{-6}$ , glace  $5,3 \cdot 10^{-5}$ ) (4).

L'augmentation de volume étant d'environ 0,1, Hirschwald (17) estime que le gel n'agit que quand les pores sont remplis au moins aux neuf dixièmes. De là vient l'importance de ce que l'on appelle le coefficient de saturation  $S$ , rapport entre les pores vides et pleins, qui indique, dans certaines conditions déterminées d'absorption d'eau, le volume relatif des pores remplis. La valeur théorique pour laquelle la pierre sauterait est 0,9. Mais en pratique on choisit une valeur moindre, 0,8 (18). D'autres classent les pierres ayant une valeur  $S$  supérieure à 0,9 comme gélives, celles allant de 0,8 à 0,9 comme peu sûres et celles qui ont un  $S$  inférieur à 0,8 comme sûres. C'est ce que Bergmann (20) a mis en valeur expérimentalement.

Pour obtenir la valeur  $S$  (normes DIN 52103 et 105), les échantillons secs et pesés sont submergés dans de l'eau jusqu'à un quart de leur hauteur, après une heure jusqu'à la moitié, après deux heures jusqu'aux 3/4, après 22 heures totalement. Quand 24 heures ont passé, on les retire et on les pèse de nouveau. Pour déterminer la capacité totale, l'échantillon sec doit rester submergé pendant 24 h dans un dessiccateur où on a fait le vide et où on laisse entrer de l'eau, en appliquant une surpression de 150 atmosphères. Selon Dietzel (18) et Breyer (19), cette méthode n'est pas pratique, parce qu'elle exige un matériel assez rare. De plus, Maack (21) affirme qu'une surpression aussi forte fait varier la valeur  $S$  en brisant la structure interne.

Comme nous venons de le voir, pour qu'une pierre éclate à cause du froid il faut qu'elle soit presque saturée d'eau, puisque cette dernière doit geler dans un endroit fermé ou rempli aux 9/10 pour que ses effets soient préjudiciables. Ainsi une pierre ayant une grande porosité peut être moins gélive qu'une autre plus compacte (22); car ce qui importe, c'est la facilité avec laquelle cette valeur est atteinte, et dans les pierres ayant une grande porosité, par exemple les con-

glomérats grossiers, les pores sont très grands, et il est difficile qu'ils se remplissent totalement.

L'eau absorbée par un édifice est extraordinairement réduite, comme nous l'avons vu. Cela situe l'action du froid dans la partie superficielle de la pierre. Parmi les exceptions, il convient de citer les socles et autres soubassements, qui peuvent être saturés par l'humidité ascendante. L'action du gel apparaît toujours sous forme de déchirures superficielles, d'esquilles qui sautent. Une rupture de toute la pierre ne se produit que dans les essais de laboratoire et dans les pierres imbibées d'eau de carrière, c'est-à-dire des pierres quasiment saturées. C'est aussi le cas dans les édifices quand il y a des zones qui permettent l'entrée de l'eau avec une facilité anormale (couches argileuses, fentes dues à la taille, etc.). Dans les couches argileuses, lorsque l'humidité s'introduit, les pores se remplissent complètement d'eau, de telle sorte que le froid peut agir en profondeur. Dans ces cas on peut assister à un détachement continu d'esquilles, allant jusqu'à la destruction quasi totale.

En général le gel n'agit qu'en profitant des défauts existant dans la pierre. En plus de ceux que nous avons déjà mentionnés, les restes fossiles que la pierre peut contenir ont eux aussi leur influence, parce que souvent ils facilitent l'entrée de l'eau. L'action du froid est donc liée à d'autres facteurs.

L'action exclusivement due au froid se distingue par la forme caractéristique des esquilles, aux bords très aigus, qui occupent parfois différentes pierres et le mortier qui les unit. La surface de rupture est propre, sans zones pulvérulentes comme dans les exemples d'érosion que nous avons cités plus haut, et la pierre ne présente aucune coloration distincte ou perte de résistance. La surface de rupture ne dépend en rien de la surface externe.

#### **1.4.2. Action des changements modérés de température.**

A quelques exceptions près, les pierres naturelles sont très stables face aux variations de température lentes. Leurs coefficients de dilatation sont très petits, très semblables, et la conductibilité calorifique est grande. Cependant certains phénomènes évidents se produisent. Ainsi les marbres cristallins ont la propriété de se dilater en chauffant,

mais quand ils refroidissent la dilatation ne disparaît qu'en partie, et les lames s'incurvent (23).

Un phénomène qui est fréquent dans les climats désertiques mais qui ne se limite pas à eux est l'insolation accompagnée de détachement de plaques parallèles à la surface, surtout dans les pierres qui, comme le gneiss ardoisier, ont des couches très marquées. Dans ce cas la desquamation ne se produit que si la surface externe est parallèle aux couches ardoiseuses. Ici non plus il n'y a pas de zone sableuse intermédiaire.

#### 1.4.3. Processus mécaniques et dissolution par l'eau.

Au début on a cherché des causes purement mécaniques afin d'expliquer tous les phénomènes d'érosion. Ainsi Sauer (24) déclare : « Le premier point d'attaque... est constitué par les défauts de structure, où l'eau qui pénètre goutte à goutte gèle la pierre et finit par l'affaiblir. Ensuite dans ces fentes déjà formées s'insinue la végétation ». Hettner aussi considère (25) que la corrosion « est surtout un processus mécanique » et que l'on ne peut faire entrer en ligne de compte aucun processus chimique. Il explique même les efflorescences, en disant qu'elles sont « le résultat de l'entrée de petites particules organiques entre les grains de sable séparés ». On explique de la même façon les grands et les petits phénomènes d'érosion : tout est causé par le travail mécanique de l'eau (26).

Que l'eau qui circule dans la pierre dissolve les différents matériaux dont celle-ci est composée selon leur solubilité, cela est évident. Les sels facilement solubles et les sulfates de magnésium et de calcium, devraient logiquement disparaître tout entiers en peu de temps, à l'encontre de ce qui se produit normalement. De plus, le pourcentage que représentent ces sels dans les pierres à bâtir calcaires et gréseuses est très petit. Leur perte ne peut en aucune manière rendre compte d'une altération aussi profonde que celle qui apparaît dans une pierre érodée.

Il reste, pour les pierres calcaires, et les pierres gréseuses à ciment calcaire, la possibilité d'une dissolution des carbonates de calcium et de magnésium. Leur solubilité est assurément réduite, mais elle peut augmenter en présence d'autres corps, notamment le  $\text{CO}_2$ . Le

« Bureau of Standards » des États-Unis a déterminé la solubilité du calcaire dans l'eau de pluie (27). Il a trouvé qu'un calcaire oolithique perdrait 1 mm en cent ans. Un calcaire cristallin ne perdrait que 0,3 mm. Dans une ville industrielle les pertes seraient plus fortes. Pfaff a trouvé qu'un calcaire de Solnhofen d'une surface de 2,520 mm<sup>2</sup> a perdu 0,548 g en trois ans (22). Mais il se peut que la perte de carbonate de calcium ait été plus importante, puisqu'il a pu gagner en poids grâce à des combinaisons de soufre dues au SO<sub>2</sub> de l'air.

Blanck et Rieser (34) ont placé des fragments de « rodéno »\*, de calcaire et de basalte aux intempéries pendant 4 ans, pour déterminer les pertes qu'ils subirait. Ils présentaient une grande surface, puisque les fragments avaient de 7,5 à 10 millimètres de longueur. En analysant l'eau qui avait coulé sur ces fragments au cours des 4 années, il apparut que c'était le calcaire qui avait subi la perte la plus forte, suivi par le basalte et enfin le « rodéno ». Les mêmes expériences furent répétées à deux endroits différents, dans des climats différents, afin de déterminer les différences éventuelles qui auraient pu résulter des quantités variables d'eau de pluie absorbées par les pierres. Les résultats furent semblables, sans qu'il soit possible d'observer une différence significative. Pour le calcaire, il y avait une légère augmentation du résidu insoluble en acides et une faible diminution du carbonate de calcium. Dans le « rodéno », le sulfate et le calcium disparaissent, sans qu'il y ait de différence appréciable en ce qui concerne les autres composants.

Blanck et Thernlitz ont poursuivi la même expérience durant 12 ans. Dans le calcaire, on voit diminuer le fer et le magnésium, tandis que le calcium ne varie pas. On observe, comme dans des expériences antérieures, que, lorsqu'il existe de petites quantités de carbonate de magnésium à côté d'un carbonate de calcium abondant, le premier se dissout avant l'autre, malgré les valeurs théoriques de solubilité.

Si la dissolution par l'eau était le facteur prédominant de l'altération, les zones bien lavées par l'eau de pluie seraient les plus altérées. C'est le contraire qui se produit, sauf dans le cas des pierres qui ont une forte teneur en argile; celle-ci est emportée en suspension dans l'eau.

---

\* Grès rouge du Buntsandstein.

#### 1.4.4. Sels facilement solubles.

Nous avons déjà parlé de la possibilité, pour les sels solubles, de migrer dans les solutions aqueuses qui imprègnent la pierre, soit par diffusion, soit par capillarité, et de leur accumulation possible dans la couche externe.

Dans les analyses de zones altérées, tant dans les édifices que dans la nature, il apparaît toujours un enrichissement de ces sels, parfois très notable.

Le premier chercheur qui a établi un rapport entre la présence des sels et l'altération est Blanck (28). Il donne de l'altération une explication physico-chimique, alors que ses devanciers ne considéraient que l'action mécanique ou la dissolution. Beyer (29) dit plus clairement encore : « Selon mes observations il est certain que l'eau (qui tombe sur la roche) est totalement dépourvue d'alun; celui-ci provient du passage à travers la roche. C'est l'évaporation de cette eau qui fait apparaître les efflorescences. Ces solutions concentrées et leur séparation par évaporation constituent les causes de la destruction progressive de la masse de la roche ». Häberle également fait siens les mots de Beyer sans beaucoup les modifier, et il conclut : « L'eau du sol traverse de bas en haut la pierre qui subit diverses modifications chimiques et minéralogiques... les sels se séparent par cristallisation sur plusieurs couches horizontales. La couche végétale est saturée par l'eau de pluie, et avec les produits qu'elle dissout, elle s'infiltré en profondeur. Sous la couverture de plantes se trouve la roche toujours humide; l'eau ne coule plus en surface, mais s'infiltré totalement dans la roche. L'eau filtrante, en s'évaporant à la surface, dépose le matériau transporté près des points de sortie. »

Klander (31), travaillant sur des échantillons de calcaire de Pfaff, en Saxe, trouve un enrichissement notable en sels solubles à mesure que l'érosion progresse. Pour le matériau bien conservé il existe des quantités de 0,029 %, qui augmentent jusqu'à 0,671 % pour les zones plus altérées. La principale augmentation concerne les sulfates et le calcium.

Blanck et Zapff (32), dans un profil naturel de Rheinhard qui présente des zones altérées à divers degrés, ont trouvé des concentrations de sels solubles allant jusqu'à 0,6832 % dans les zones les plus



détruites. La concentration est identique à celle des sols de la région. Les quantités les plus importantes de sels correspondaient aux sulfates, aux chlorures et au sodium.

Blanck et Rieser (33) ont étudié le calcaire éocène de Helouan (Égypte), sur lequel ils ont constaté un enrichissement des croûtes superficielles, surtout en sulfates, chlorures, calcium et sodium.

Linck (36) compare les efflorescences et croûtes externes qui apparaissent dans les zones très froides, les *écorses glaciaires* (Gletscherrinden), avec les phénomènes qui se produisent en climat désertique. Il trouve que les premières se composent fondamentalement d'hydroxyde de fer, qui a dû migrer comme colloïde, et, en ce qui concerne les sels, de carbonate de calcium et de chlorure de sodium.

Une étude sur l'enrichissement en sels solubles par rapport à l'altération progressive dans les édifices a été réalisée par Blanck et Rieser (12). En premier lieu ils étudient les grès du château de Heidelberg et de la cathédrale de Cologne. Dans le premier il y a un enrichissement notable en alcalins, calcium et sulfate. Le sulfate du matériau de carrière et des pierres placées en 1916 est imperceptible. Le matériau de 1460 en contient 0,053 % et celui de 1294, 0,193 %. L'oxyde de calcium varie entre 0,635 et 1,307 %, et les alcalins entre 1,935 et 2,672 %.

A la cathédrale de Cologne, ils comparent au matériau de carrière un matériau placé quarante ans auparavant. Ils trouvent des quantités de sulfate allant de simples traces pour le matériau frais jusqu'à 4,5 % pour la couche intermédiaire sableuse correspondant à une croûte de 0,1 à 1,6 % d'oxyde de magnésium et de 0,1 à 0,6 % d'oxyde de calcium.

Les analyses faites au Rathaus de Brême comparent la composition des différentes zones d'une croûte avec le matériau bien conservé de l'intérieur. Le sulfate va depuis des traces pour le matériau bien conservé jusqu'à 7,83 % pour la zone extérieure, l'oxyde de calcium de 0,37 à 7,09, l'oxyde de potassium de 0,45 à 1,22 % et l'oxyde de magnésium de 0,04 à 0,16 %.

Dans les trois cas, il y a une augmentation significative des constituants qui donnent naissance aux sels solubles à mesure que progresse l'attaque de la pierre.

Kaiser (3) divise une pierre de la cathédrale de Regensburg en tranches parallèles à la surface et il détermine la quantité de sels

solubles présents dans chaque tranche. Les résultats montrent un enrichissement relativement grand en sulfates et en alumine à la surface; ceux-ci atteignent respectivement 42,19 et 9,88 % du total des matériaux solubles dans la zone externe, et 11,82 et des traces à l'intérieur. La quantité totale de sels solubles varie entre 2,5 et 2 %.

Dans le même ouvrage il est question de l'enrichissement en chlorures, très important, qui se produit dans les zones altérées des édifices de Lindau, Münster, Udelfangen et Xanten, mais l'auteur ne fournit pas les résultats des analyses.

Blanck (37) étudie les efflorescences colorées et les incrustations dans le calcaire de Leipe (Elbandstein). Il s'agit d'une pierre à grain fin, avec des incrustations de sels de 1 à 3 mm. Les zones incrustées comprennent jusqu'à 32 % de sels solubles. Les plus abondants sont les sulfates (40,28 % du total des sels solubles), le potassium (20 %), le calcium (12 %) et les nitrates (5,05 %). La plus grande partie des matières solubles est évidemment formée de sulfate de potassium.

Schmölzer (38) a réalisé une série de travaux sur l'altération dans des édifices de Vienne. Il a étudié la composition des zones altérées, croûtes et sables de corrosion correspondant à un calcaire du miocène (Leitha). L'extrait aqueux a donné des quantités de sels solubles allant de 3,92 à 8,05 % selon les échantillons. Les composants les plus importants sont les sulfates, le calcium et le magnésium; il doit exister du gypse et des sulfates de magnésium et de sodium, et peut-être le sel double astrakanite.

Les analyses d'un calcaire glauconieux très altéré, malgré le temps relativement court qui s'était écoulé depuis sa mise en place (environ cent ans), indiquent aussi une teneur considérable en sels solubles. Les matériaux solubles dans l'eau varient entre 2,43 et 6,89 % selon les échantillons; on y trouve surtout des sulfates, du sodium, du magnésium et du calcium dans des proportions très semblables à celles du cas précédent, malgré la composition radicalement différente de la pierre. Pour la même pierre, dans un autre bâtiment, les concentrations de sels solubles dans les zones altérées varient entre 1,66 et 2,94 % avec une composition très semblable.

Storz signale, comme cause de l'érosion marine des roches de la côte dalmate, la présence de chlorure de sodium et de gypse, sans donner les valeurs atteintes par ces sels dans les zones altérées (39).

Seifert (40) et Kuhn (41) étudient les sels solubles trouvés dans

les briques et les rendent responsables des altérations subies par celles-ci.

#### 1.4.5. Action des sels facilement solubles.

Tandis que les travaux plus anciens ne considéraient les sels solubles que comme le résultat des phénomènes d'érosion, tous les auteurs à partir de Beyer (29) sont d'accord pour leur attribuer une importance décisive. Il suffira de citer quelques exemples.

Klander (31) déclare à propos du calcaire de Saxe : « Toutes les formes de corrosion sont attribuées par les chercheurs aux solutions qui circulent dans la pierre ».

C'est ce que dit également Blanck (32, 12, 42), qui considère l'ion sulfate comme le principal agent de corrosion.

Kaiser (3) indique que l'action nuisible des sels « prend les formes suivantes : détachement des croûtes, desquamation, formation de couches, d'orifices et de sillons; altération des zones taillées et même de la masse de l'édifice ». « L'émigration et l'immigration des sels de corrosion modifie progressivement la stabilité des agrégats minéraux ». Il étudie l'action du chlorure et du sulfate en tant que facteurs de corrosion et il assigne à chacun un mode d'action spécifique.

Schmölzer (38) passe en revue les différents facteurs qui peuvent provoquer la corrosion et il conclut : « Les grandes quantités de sels facilement solubles prouvent que ceux-ci jouent un rôle important dans la corrosion de la pierre. » Il réalise une série d'expériences qui consistent à saturer des échantillons de pierre par des solutions salines et à les sécher ensuite, ce qui produit des phénomènes très semblables à l'altération naturelle.

Storz (39) attribue l'altération des roches de la côte dalmate à la présence de chlorures et de gypse.

Il semble logique de chercher maintenant les raisons de cette destruction; il faut expliquer pourquoi la présence des sels solubles produit un changement si radical dans la structure de la pierre. Il convient de déterminer leur comportement tant du point de vue chimique que physico-chimique. Dans beaucoup d'ouvrages on insiste sur l'action de l'acide sulfurique libre. Comme nous le verrons plus tard, son origine et son existence dans les solutions qui imprègnent

la roche paraissent claires dans la nature, quand la roche est soumise à l'action de l'eau qui a traversé des zones riches en humus. En ce qui concerne les bâtiments, sa présence est facilement explicable dans les villes où la fumée est abondante, les villes industrielles surtout; c'est ce que nous verrons en parlant de l'origine des sels dans les solutions qui circulent dans la pierre. Il est moins vraisemblable que l'on puisse aussi en trouver dans les petites villes et les bâtiments isolés, là où l'air ne contient pas une quantité appréciable de  $\text{SO}_3$  ou de  $\text{SO}_2$ . Cependant les phénomènes sont très semblables, pour ne pas dire identiques, dans tous les cas que nous venons de citer. L'action de l'acide sulfurique libre serait très claire pour les roches carbonatées; il produirait rapidement la destruction du carbonate et la formation de gypse ou de sulfate de magnésium, ce qui aurait pour conséquence de modifier la structure de la pierre. On pourrait expliquer ainsi les phénomènes de dissolution et, par conséquent, la formation de croûtes.

Mais les altérations sont presque entièrement indépendantes de la nature du matériau. Des phénomènes identiques se produisent pour les roches éruptives, par exemple les granits, et pour les grès, même s'ils n'ont pas de carbonates. Donc une roche formée presque entièrement de carbonate de calcium subit des altérations identiques à celles d'un grès à ciment argileux ou siliceux, qui ne comporte pratiquement aucun carbonate. Cela semble indiquer qu'il ne s'agit pas d'une dissolution chimique due à l'attaque des matières solubles en milieu acide. Dans le cas des grès à ciment non calcaire, où le grain est constitué presque exclusivement de quartz, et le ciment de quartz et d'argile, il n'y a aucune possibilité d'attaque chimique intense par l'acide sulfurique. On pourrait dire la même chose pour les matériaux artificiels, comme les briques, qui s'altèrent d'une façon très semblable malgré leur résistance à l'attaque chimique.

La solubilité des carbonates dans l'eau est réduite même quand celle-ci contient du  $\text{CO}_2$  dissous. La présence d'autres sels dans l'eau augmente la solubilité. On a tenté d'expliquer ainsi diverses altérations de pierres calcaires. Storz (39) donne une grande importance à la présence de chlorures et de sulfates. Les formes qui caractérisent la zone qu'il étudie (calcaire de la Flysch, Dalmatie) sont des orifices dans la roche, en forme de cuvettes ou de plats, allant jusqu'à un mètre de diamètre, et des structures fines, en forme de réseaux où ne subsistent que les parties les plus résistantes. Pour lui, il faut chercher la cause

FIG. 1 (p. 53) — Calcaire de Hontoria. Accumulation d'oxyde de fer. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

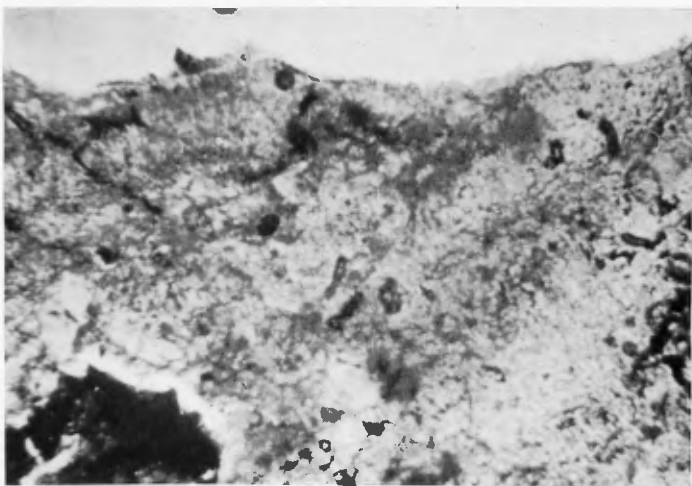


FIG. 2 (p. 54) — Calcaire de Hontoria. Porte du Sarmental de la Cathédrale de Burgos. Détachement de croûtes.

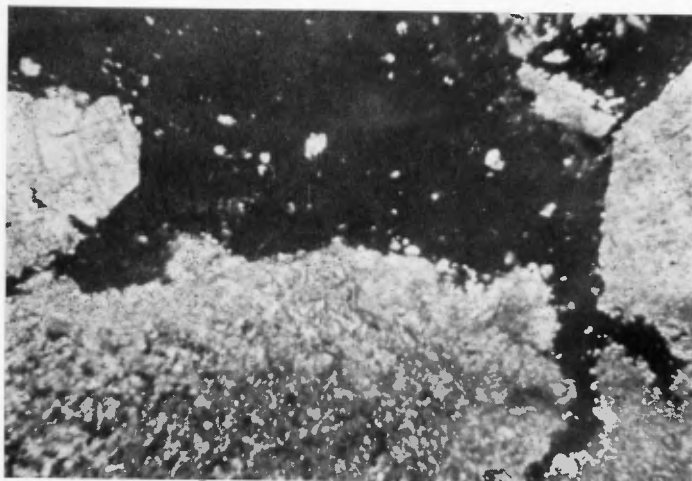


FIG. 3 (p. 54) — Calcaire de Honoria. Surface interne d'une croûte, montrant le ciment qui unit les restes organiques. Nicols croisés,  $\times 35$ .

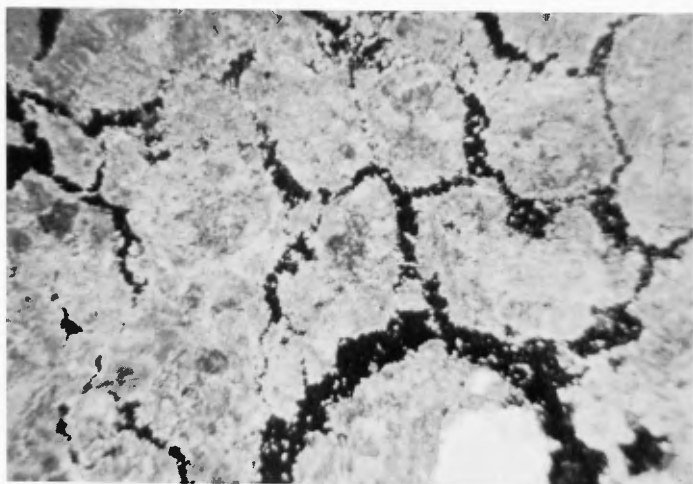


FIG. 4 (p. 55) — Calcaire de Honoria. Fines crevasses qui suivent les limites des restes organiques. Nicols croisés,  $\times 35$ .

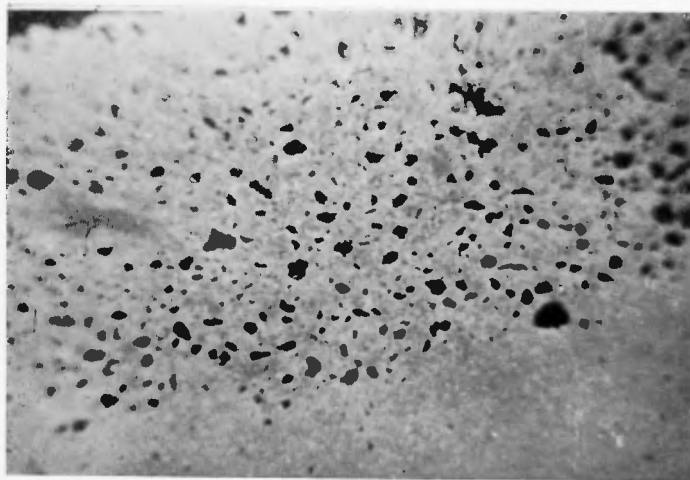


FIG. 5 (p. 59) — Calcaire de Brieviesca. Dissolution de la zone superficielle, avec formation de canaux fins. Nicols croisés,  $\times 16$ .

de l'altération dans les sels solubles de l'eau de mer. Il mesure le pH de l'eau qui remplit les cuvettes, en prenant soin de choisir celles qui sont inaccessibles au travail mécanique des vagues et qui ont été remplies par des éclaboussures uniquement. Il trouve des valeurs allant de 8 à 9, en contraste direct avec le pH de la mer, qui varie entre 7,9 et 8. Ce changement de pH subi par l'eau de mer qui pénètre dans les cuvettes fait supposer à Storz qu'il existe une dissolution de carbonate de chaux qui réagit d'une certaine manière avec les sels de l'eau de mer.

Selon Gmelin Krautt, la solubilité du carbonate de calcium est plus grande dans une solution de chlorure d'ammonium que dans de l'eau distillée; on peut supposer qu'il en va de même pour le chlorure de potassium. Quant à Waternberg, il estime que la solubilité est double dans des solutions à 2 % de chlorure de sodium.

Pour mettre cela en évidence, il prépara en laboratoire de l'eau de mer artificielle et il mesura son pH avant et après l'addition de carbonate de calcium pur pulvérisé. Les solutions préparées contenaient du chlorure de sodium, de magnésium, de potassium, du sulfate de magnésium, et une d'entre elles contenait du gypse.

Waternberg constata que l'addition de carbonate de calcium fait augmenter le pH dans le cas de la solution avec gypse plus que dans les autres cas, et dans toutes les solutions plus que dans l'eau distillée. L'eau de mer sans  $\text{CaSO}_4$  et l'eau distillée restèrent légèrement acides (pH 6,2 et 6,6) même après qu'il y eut ajouté du carbonate de calcium.

Par contre, la solution qui contient du gypse atteint un pH de 8,8 après addition de carbonate, quelle que soit la concentration d'eau de mer. La solubilité du carbonate est donc beaucoup plus grande pour l'eau de mer que pour l'eau distillée. Il a dû se réaliser une réaction du type

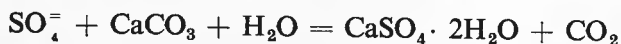


Le carbonate de soude formé donne alors des ions  $\text{OH}^-$ , qui, s'ils ne produisent qu'un pH égal à celui d'une solution de carbonate de soude 1/100,000 N, n'est cependant pas négligeable.

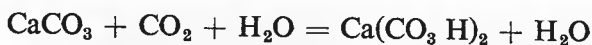
Les valeurs trouvées pour le pH expérimental (8,8) sont en concordance avec celles que l'on observe dans les zones corrodées (8,8 à 9,0). Cela permettrait d'expliquer certains types d'altération, mais

ne peut pas constituer le facteur le plus important. La présence de chlorures n'est pas très fréquente en dehors des zones côtières, où ils sont charriés par l'air en grandes quantités (jusqu'à 350-500 mg de chlorure de sodium dans un litre d'eau de pluie en Hollande, selon Passarge, 1929). Et, comme nous l'avons déjà dit, ils ne peuvent pas agir sur les roches qui ne contiennent pas de carbonates.

Scott Russel (4) suggère la possibilité suivante : l'ion sulfate donne du gypse, qui émigre, selon



et on obtient le  $\text{CO}_2$ . Celui-ci ne peut s'éloigner facilement dans les pores et il dissout encore du carbonate :



Lentement le  $\text{CO}_2$  se dégage et c'est alors la réaction inverse qui a lieu. La réaction totale dans les pores serait :



Scott Russel lui-même ajoute que ces réactions sont en partie contraires, mais que dans certaines conditions elles peuvent avoir lieu et qu'elles expliquent le phénomène.

La comparaison des analyses totales des zones altérées ne permet nullement de déduire que le ciment qui unit les grains a disparu (38). Le ciment calcaire des grès présente toujours les mêmes valeurs pour les zones fraîches et altérées; seule la présence de sels solubles diminue parfois son pourcentage absolu.

Tout cela permet de conclure que, puisqu'il n'existe aucun processus chimique qui explique les faits de manière satisfaisante, ce sont nécessairement les forces mécaniques produites par les sels solubles à l'intérieur des pores et des capillaires qui accomplissent le travail de relâchement de la structure.

Souvent on considère les forces de croissance des cristaux dans les solutions saturées comme la cause de la destruction profonde de la pierre. Cette idée s'appuie principalement sur l'observation suivante : les cristaux qui croissent peuvent vaincre les oppositions qu'ils rencontrent (Becker et Day, Taher, Himmel). Ainsi Colb a supposé que le cristal qui croît est capable, pour assurer la continuité de sa forme cristalline, d'effectuer un travail sur les forces externes.



En effet, si un matériau renferme un cristal en croissance, celui-ci peut exercer une force destructrice quand l'élasticité du premier est dépassée. Les idées de Brahams, de Mecklemburg et surtout de Correns expliquent la croissance d'un cristal avec élimination des obstacles qui exercent des forces sur la surface limite (dans les formes liquide-gaz et liquide-solide). Ce n'est que dans certain cas qu'une solution saturée peut être absorbée par les interstices qui séparent un cristal en croissance et les corps qui l'entourent. La croissance d'un cristal exige un travail non pas des forces de cristallisation, mais des tensions superficielles.

Tout laisse supposer que, lors de la croissance d'un cristal dans une situation pareille, les forces de cristallisation n'agissent pas ou n'agissent que d'une manière insignifiante.

Au contraire, des forces qui dépendent du processus de cristallisation, quand celle-ci a lieu dans un volume fermé, peuvent prendre part à l'altération de la structure.

Il faut accorder une grande importance, dans la désintégration des pierres, aux processus par lesquels réagissent chimiquement, à l'intérieur des pores, des corps solides déjà présents et de l'eau capillaire ou des solutions aqueuses qui émigrent. Le cristal exerce, autour de lui, une pression par réaction locale au travers de capillaires que les corps solides ne peuvent parcourir. L'énergie libérée sert alors à vaincre la pression externe.

C'est à ce type de phénomènes qu'appartient le cas de la conversion du carbonate de calcium en gypse sous l'action de l'acide sulfurique, avec une notable augmentation de volume.

Si, en divisant le poids moléculaire par le poids spécifique, nous calculons le volume molaire du carbonate et du gypse qui correspondent à une même quantité de CaO, nous constatons une augmentation de volume pour la conversion de l'un en l'autre.

	Poids moléculaire	Poids spécifique	Volume molaire
CaCO <sub>3</sub>	100	2,7	37
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	172	2,3	74,7

Cette augmentation de volume n'est pas très importante, puisque le gypse ne se forme que si l'absorption d'eau a lieu en solution; cela rend moins probable l'apparition d'une force de rupture, qui ne se produira que dans un volume fermé. Ce processus permettrait peut-être d'expliquer la formation de croûtes par l'influence des gaz de combustion et des précipitations atmosphériques sur la surface de la pierre. Ce phénomène s'accompagne d'un changement de volume considérable et favorise le détachement de la zone superficielle. Il ne semble pas être très important, parce que le sulfate de calcium est présent en des proportions moindres que d'autres sulfates, et les analyses ne montrent aucune diminution de la teneur en carbonate de calcium de la pierre.

Par ailleurs, alors que Blanck et ses collaborateurs (42) signalent la formation de gypse dans les roches sableuses, par migration de l'acide sulfurique libre présent dans le sol grâce à l'action de l'humus, il n'a pas été possible jusqu'à présent de prouver l'existence de cet acide dans les bâtiments. Il reste à envisager une réaction avec le  $\text{SO}_3$  de l'air, ou une réaction avec  $\text{SO}_2$  suivie d'oxydation; nous en parlerons plus tard.

Comme nous l'avons dit, pour la réaction



il existe une relation d'équilibre  $(\text{CO}_3^{2-})/(\text{SO}_4^{2-}) = 1,56.10^{-4}$ ; la réaction se déplace dans le sens du carbonate de calcium solide. Par conséquent la formation de gypse, par migration de solutions de sulfate de sodium, ne peut avoir lieu qu'en petites quantités, étant donné la lenteur du déplacement des produits de réaction.

Dans la corrosion des pierres à bâtir, il faut donc attribuer une importance fondamentale aux sels qui existent habituellement dans les solutions qui imprègnent la pierre et qui, à cause des variations de température et d'humidité de l'air dans les pores, ou en raison des changements de température et de concentration des solutions, peuvent modifier leur teneur d'eau d'hydratation ou former des sels doubles. Les sulfates de sodium et de magnésium sont les plus susceptibles d'accomplir un travail destructeur, parce qu'ils possèdent toute une série d'états d'hydratation et qu'ils forment facilement des sels doubles. De plus, le passage d'un état d'hydratation à un autre peut

souvent avoir lieu à l'état solide, avec absorption d'eau à l'état gazeux, ce qui augmente l'effet des changements de volume. Ceci concorde avec les données expérimentales : on assiste toujours à la formation de trous et de sillons, à la conversion en sable et au détachement de couches; tout cela est lié à la présence de  $MgSO_4$  ou de  $Na_2SO_4$ . Les volumes molaires que nous utiliserons par la suite ne peuvent être considérés que comme des approximations, étant donné les grandes variations, d'un auteur à l'autre, de la valeur du poids spécifique, qui sert à calculer ces volumes. Pour le gypse, par exemple, la valeur du poids spécifique varie entre 1,89 (Kieslinger) et 2,31 (Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing).

Le sulfate de calcium cristallise normalement sous forme de gypse,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Mais en présence de grandes quantités de sels de magnésium, il peut se séparer sous forme de  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$  et même d'anhydrite (38). La variation des volumes molaires est la suivante :

	Poids moléculaire	Poids spécifique	Volume molaire
$CaSO_4$	136	2,90	46,8
$2H_2O$	36	1	36
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172	2,30	82,8 74,7

L'étude des courbes de solubilité de l'anhydrite et du gypse permet de déduire que le passage d'une variété à l'autre a lieu à 42° C. Si on place l'anhydrite dans de l'eau, les cristaux de gypse sont perceptibles en peu de temps par radiographie de poudre. Quelques jours plus tard, les cristaux sont tellement développés qu'on peut les reconnaître au microscope. Ils n'ont aucun rapport avec les grains d'anhydrite à partir desquels ils ont été formés. Il faut en conclure que la conversion d'anhydrite en gypse n'est pas une réaction chimique par absorption d'eau. L'anhydrite se dissout et, à partir de cette solution, cristallise le gypse (45). Ceci est important : puisqu'il ne

peut pas y avoir de réaction à l'état solide, il faut, pour qu'une force destructrice se manifeste, que le changement ait lieu dans un espace clos, ce qui rend son action très difficile. La rapidité de la conversion est influencée par les sels dissous. Ainsi le chlorure de sodium accélère tout spécialement la cristallisation du gypse. Par contre le chlorure de magnésium la retarde. Puisqu'il faut de grandes concentrations de sels de magnésium pour que la température de conversion descende au niveau habituel, le gypse tardera donc davantage à se former, et l'action destructrice aura moins de chances de se réaliser.

Dawihl (43) a étudié les variations de la teneur en eau d'hydratation du sulfate de sodium dans l'air; son rôle dans les processus d'altération semble certain.

Le sulfate de sodium cristallise à partir de solutions aqueuses entre  $-1,47^{\circ}$  C et  $32,4^{\circ}$  C, comme  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , dans des conditions normales. Dans certaines circonstances il peut cristalliser en dessous de  $24,4^{\circ}$  C, comme  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . La thénardite,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , cristallise au-dessus de  $32,4^{\circ}$  C. La présence d'autres sels dans la solution réduit la température de formation de la thénardite. Ainsi la présence de sulfate de magnésium permet la cristallisation de la thénardite à partir de  $27^{\circ}$  C, et une même quantité de chlorure abaisse ce chiffre à  $15^{\circ}$  C. Au-dessus de ces températures, le  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en équilibre avec des solutions saturées n'est stable qu'à un certain degré de concentration. Au delà de celui-ci, il y a transformation de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Pour toutes ces raisons, il est difficile de savoir dans quel sens se déplace l'équilibre; mais à cause des sels, très abondants, qui accompagnent le sulfate de sodium dans la solution, il faut supposer qu'il existe de la thénardite à côté du décahydrate, ce qui coïncide avec les observations expérimentales.

La thénardite, en dessous de  $32,4^{\circ}$  C, absorbe de l'eau à l'état liquide ou gazeux et forme du décahydrate. Cette possibilité de modifications dans l'eau d'hydratation à l'état solide, par suite de variations de la température et de la teneur en vapeur de l'air, ou par suite d'entrée d'eau ou de solutions aqueuses, est très importante pour la destruction de la pierre. Il peut y avoir des pores pleins de thénardite, dont le volume s'accroîtrait beaucoup par absorption d'eau, ce qui affaiblirait ensuite la structure.

White, Baxter et Cooper ont mesuré la tension de vapeur du  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Nous donnons ci-dessous les chiffres pour la tension de vapeur dans l'équilibre de la réaction :



La pression est exprimée en mm de mercure et l'humidité relative correspondante en pourcentage.

TEMPÉRATURE	PRESSION (mm Hg)			HUMIDITÉ REL. %	
	Baxter et Cooper		White	Baxter et C.	White
0	2,80		61,1	61,1	61,0
9		5,24	5,24		
20	13,26	12,50	12,50	7,58	71,5
21,6	14,1				72,6
23,0	15,7				74,4
24,1	17,0				75,6
25,0	18,1				76,0
27,0	21,0				78,6
31,0	27,9				82,8
32,4	30,8 <sup>1</sup>				

Ce tableau met en évidence la conversion de thénardite en  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  par captation de vapeur d'eau de l'air, ou bien le processus inverse, dans un intervalle de températures allant de 0 à 30° C et pour une humidité relative de l'air variant entre 61 et 82 %. Il faut donc s'attendre à des modifications de l'eau d'hydratation lors des changements quotidiens et saisonniers de température et d'humidité. Une des conséquences possibles est le soulèvement des croûtes. Et cela coïncide avec l'observation expérimentale d'une plus grande activité de la force expansive pendant les mois d'automne.

Considérons le volume molaire des deux substances et de l'eau nécessaire que, maintenant, nous supposons, liquide.

1. Correspond au point quadruple du système.

ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

	Poids moléculaire	Poids spécifique	Volume molaire
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10H <sub>2</sub> O	142,07 18	2,655 (Johnsen) 1	53,5 180
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O	322,23	1,46 (Johnsen)	233,5 220,5

Il y a donc une perte de volume quand il s'agit d'eau liquide, et une grande augmentation si l'absorption se fait à l'état gazeux.

Un phénomène semblable a lieu dans le cas du sulfate de magnésium. La solution aqueuse permet la cristallisation : entre — 3 et 1° C, de MgSO<sub>4</sub>. 12H<sub>2</sub>O ; entre 1 et 48° C, de reichardite (MgSO<sub>4</sub>. 7 H<sub>2</sub>O) ; entre 48 et 68° C, d'hexahydrate et au-delà de 68° C, de kiesérite (MgSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O). Selon toute probabilité, les tétra, penta et bihydrates peuvent cristalliser dans des conditions spéciales. La présence d'autres sels que le sulfate de magnésium dans la solution abaisse la température de formation des hydrates à partir de leurs solutions aqueuses. La grande solubilité du sulfate de sodium influe sur les hydrates du sulfate de magnésium. La reichardite cristallise alors dès — 1° C, l'hexahydrate dès 46° C et la kiesérite dès 35,5° C. On ne sait rien de la diminution de la solubilité par le nitrate. Mais sa grande solubilité le fait sans doute agir comme le chlorure.

La baisse de température due à la présence d'autres sels dans la solution a une grande importance. Les températures très élevées de formation des hydrates inférieurs diminuent ainsi notablement, et tous les changements peuvent alors avoir lieu dans un intervalle de température qui correspond aux variations habituelles.

Pendant les variations saisonnières, la reichardite se forme surtout à partir des solutions de sulfate de magnésium qui circulent dans la pierre. Une variation des sels présents dans la solution peut provoquer la séparation de l'hexahydrate et des hydrates inférieurs. Les teneurs en vapeur des hydrates pour les intervalles de température où chaque hydrate est stable ont été calculées par Frohwein, Carpenter et Jett, Foote, Scholes et Bolte. Les tableaux, semblables à ceux obtenus dans le cas du sulfate de sodium, permettent de prévoir que

*ÉTUDE DE LA LITTÉRATURE*

la teneur en eau d'hydratation variera lors des changements de température quotidiens et saisonniers. Pour le passage de l'hexahydrate à la reichardite, voyons, comme dans le cas précédent, quels sont les volumes molaires :

	Poids spécifique	Poids moléculaire	Volume molaire
MgSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,734	228,402	131,9
H <sub>2</sub> O	1	18	18
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,691	246,50	149,9 145,9

Pour le passage de la kiesérite à l'hexahydrate, il y a une différence de 8 dans les volumes respectifs, et pour celui de la kiesérite à la reichardite une différence de 16. Les auteurs n'ont pas cherché à savoir si tous ces processus exigent l'absorption d'eau à l'état liquide. Dans le cas contraire, les changements de volume seraient extraordinairement grands.

La formation éventuelle de sels doubles est également une cause de variations de volume.

Au-dessus de 20,5° C, le sel double MgSO<sub>4</sub>. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 4H<sub>2</sub>O peut se séparer des solutions qui contiennent des sulfates de sodium et de magnésium. La présence de l'ion chlorure permet la séparation

	Poids spécifique	Poids moléculaire	Volume molaire
Astrakanite 13H <sub>2</sub> O	2,232 1	334,46 234	150,0 234
Sel de Glauber Reichardite	1,462 1,691	322,23 246,50	384 220,5 145,9
			366,4

ALTERATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

de l'astrakanite à partir de 5° C. Le nitrate agit de même quand il est présent avec les autres sels dans la solution. La décomposition de l'astrakanite dans l'air n'a pas été étudiée. Sous l'action de l'eau liquide, elle se transforme en reichardite et sel de Glauber. Si l'astrakanite peut absorber de l'eau à l'état gazeux, le volume s'accroît deux fois et demie.

Le sel double carnallite,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , qui pourrait se former à partir de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{KCl}$ , présents dans les solutions salines, peut être, lors de sa destruction, la cause des variations de volume suivantes :

	Poids moléculaire	Poids spécifique	Volume molaire
<b>KCl</b> <b>MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	74,55	1,98	37,6
	203,33	1,56	130,3
<b>Carnallite</b>	277,88	1,60	167,9 173,6

Il faut toujours partir de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  parce que le sel anhydre n'existe sans doute pas; il est fortement hygroscopique et absorbe de l'eau en formant l'hexahydrate.

De même, pour le sel double  $\text{MgSO}_4\text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  :

	Poids moléculaire	Poids spécifique	Volume molaire
<b>KCl</b> <b>MgSO<sub>4</sub>·1H<sub>2</sub>O</b> <b>2H<sub>2</sub>O</b>	74,55	1,98	37,6
	138,40	2,57	53,9
	36	1	36
<b>MgSO<sub>4</sub>·KCl·3H<sub>2</sub>O</b>	248,95	2,18	127,5 113,7

Nous n'avons aucune donnée sur la façon dont le sel double peut se former et se décomposer.



Ce qui se produit pour ces sels peut également avoir lieu dans le cas de : la hanskite ( $9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$ ), la schönite  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la glasérite  $[(\text{K.Na})\text{SO}_4]$ , la glaubérite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ) et la polyhalite ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ; pour ceux-ci nous ne disposons pas de données précises qui expliquent les phénomènes possibles et leurs conditions. Il faut supposer que certains de ces sels subissent des transformations semblables.

D'autres phénomènes qui peuvent aussi provoquer des variations de volume significatives sont ceux qui comportent un changement de valence. C'est le cas du fer, présent dans la roche à l'origine sous forme ferreuse, et qui se transforme par oxydation en oxyde ferrique. De plus, l'oxyde ferrique peut prendre divers états d'hydratation, avec modification de volume.

	Poids moléculaire	Poids spécifique	Volume molaire
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}_2\text{O}$	168	4	42
	36	1	36
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	186	3	78
			62

Si l'eau peut être absorbée sous forme de vapeur, l'effet est également notable (4).

Il est intéressant de vérifier expérimentalement ces processus afin de voir si effectivement la seule présence de ces sels est capable de provoquer des phénomènes d'altération dans les matériaux usuels de la construction. Dans ce domaine il faut noter les expériences faites par Schmölzer sur une série de pierres calcaires à bâtir d'origine autrichienne (38).

Des échantillons de calcaire poreux, semblable à celui qui subit les phénomènes d'érosion les plus intenses dans les bâtiments, furent saturés pendant 4 à 10 jours de solutions diluées, et ensuite séchés à  $110^\circ \text{C}$ . On utilisa du calcaire détritique dont la porosité variait entre 5, 6 et 35 %. Les solutions employées étaient les suivantes :

sulfate de sodium (13%), sulfate de magnésium (22 %), chlorure de sodium (23 %), nitrate de sodium (35 %), sulfate d'aluminium et de potassium (7,5 %) et sulfate de calcium (0,2 %).

Les échantillons saturés de sulfate de sodium et de magnésium présentent dès la seconde période d'expérimentation une forte destruction des arêtes, qui augmente à chaque essai. La destruction a lieu peu de temps après que l'on ait placé les échantillons dans les solutions. Si on utilise, sur des pierres identiques, des solutions de sulfate de sodium à 5 %, après 6 périodes il n'apparaît quasi aucune altération, peut-être parce que la concentration de sels nécessaire n'est pas atteinte. Parfois les échantillons plongés dans les solutions sont totalement détruits, sans doute à cause d'une absorption rapide d'eau par les cristaux de thénardite et de kiesérite, avec augmentation de volume suivant le processus de cristallisation des produits obtenus.

Des essais de ce genre ont été utilisés, sous le nom d'essais de cristallisation, par la Building Research Station et l'Institut für Mineralogie und Baustoffkunde de la Technische Hochschule de Vienne.

Les résultats obtenus permettent de déduire que l'effet le plus important est celui des sulfates de sodium et de magnésium et du nitrate de sodium. L'alun de potasse et le gypse n'exercent aucun effet après douze périodes, peut-être à cause de leur concentration moins forte.

Dans une autre série d'expériences on a utilisé des pierres calcaires semblables, saturées de sels, et on les a placées alternativement en laboratoire et dans un endroit clos, contenant de l'eau à une température entre 12 et 20° C.

Les échantillons saturés de sulfate de sodium, puis séchés, se transforment en sable dès leur premier transfert au caisson humide. Les désagrégations ont toujours lieu dans le milieu humide; on n'observe presque aucun changement lors du séchage. Les échantillons saturés de sulfate de magnésium furent les plus altérés, dès la première période, et ils présentèrent des signes de formation de croûtes sur les arêtes et les sommets.

En vue d'étudier les possibilités de formation d'astrakanite, des échantillons furent saturés de quantités équivalentes de sulfates de sodium et de potassium, et ensuite séchés à 40-45° C. Après six

périodes d'essai les échantillons étaient pratiquement intacts, d'où il ressort que la formation d'astrakanite est peu probable.

Une autre série d'échantillons furent saturés de sulfate de sodium, de façon que la solution les traverse, puis ils furent portés à 19° C et plongés partiellement dans de l'eau. La première fois que l'eau pénètre la pierre, une couche de quelque 0,5 mm se détache, les arêtes se corrodent, et il se forme des sillons sur la zone des niveaux maxima atteints par l'eau au travers des capillaires.

Si on fait de même avec du sulfate de magnésium, il se forme des croûtes de 0,5 mm d'épaisseur, fermes, bombées, très semblables aux croûtes de diffusion qui apparaissent dans les bâtiments.

Ces expériences confirment les données théoriques, en montrant que le sulfate de sodium et le sulfate de magnésium jouent un rôle très important dans la corrosion superficielle des pierres et que les autres sels exercent une action moindre mais non négligeable.

### 1.5. *Origine des sels solubles*

La provenance de ces sels est une question que se sont posée de nombreux chercheurs. Ils ont surtout étudié le sulfate, qui est l'anion le plus fréquent et aussi un des plus actifs. On a établi différentes théories pour expliquer sa présence dans les roches érodées.

Trois origines se présentent dès l'abord pour expliquer la présence du sulfate : la roche elle-même, le sol et l'air. Chacune d'entre elles a une importance différente selon qu'il s'agit de roches dans la nature ou dans les bâtiments et, parmi ceux-ci, selon qu'il s'agit d'édifices de grandes villes et de villes industrielles ou bien de petites villes et de la campagne.

Quand on considère les roches dans la nature, la présence de  $\text{SO}_4^{--}$  est facile à expliquer, comme nous verrons ci-dessous, et, mis à part les premiers travaux, il y a unanimité d'opinions à ce sujet.

Les premiers chercheurs (30) donnent comme origine le sulfate déjà présent dans la pierre, et que le lavage fait migrer vers la surface. Selon Beyer (29), la teneur en sels « est due au passage de l'eau dans la roche et à l'évaporation qui fait apparaître les efflorescences ». Comme le sulfate que contient la roche fraîche est en quantité très réduite et fait parfois complètement défaut, Beyer en cherche l'origine

dans l'oxydation de la pyrite et de la marcassite qui existent dans la roche. Mais les pierres qui contiennent une grande quantité de sulfures concentrés en un point devraient manifester, à cet endroit, une corrosion externe très forte, ce qui n'a jamais été constaté. Les pierres riches en pyrite devraient présenter une corrosion très intense en carrières d'abord et ensuite sur les édifices; or, ce phénomène n'a pu être observé que très rarement. Il faut donc rechercher une autre origine des sulfates.

Pour Blanck, par contre, la quantité de soufre présent à l'origine dans la pierre est trop réduite, que ce soit sous forme de sulfate ou bien de pyrite et de marcassite; cela lui fait supposer que le  $\text{SO}_4^{--}$  vient de l'extérieur. Parfois la quantité de sulfate est si importante que, dans les roches siliceuses, elle neutralise totalement la chaux et le fer présents et, comme l'attaque des autres bases ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) est très lente, parce qu'elles se présentent sous forme de silicates, l'ion sulfate garde sa forme d'acide libre.

Comme source possible du  $\text{SO}_4^{--}$  dans la nature apparaît ensuite la couverture végétale, avec la zone d'humus. Ainsi, après une série d'analyses sur du « rodeno », Klander (31) conclut que le  $\text{SO}_4^{--}$  provient de la végétation et qu'il est indépendant du type de pierre, mais non pas de la puissance des strates, ce qui semble impliquer une certaine participation de la roche.

Blanck et Zapff (32) proposent comme origine du  $\text{SO}_4^{--}$  la couverture d'humus. Il s'y trouve très probablement sous forme d'acide libre, grâce à l'action de l'oxygène de l'air sur d'autres formes de soufre préexistantes et facilement oxydables, avec la coopération de bactéries oxydant le soufre. Dans un travail sur l'altération du granit dans les zones marécageuses, Blanck (44) arrive à la conclusion que « le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  libre dans les terrains marécageux est bien présent et qu'il participe même à l'altération de la roche ». Dans le « rodeno » la teneur en  $\text{SO}_4^{--}$  provient de la matière organique qui entoure et recouvre les roches ». Le contenu de la litière du sol a une influence, tout comme les sulfates facilement lavables des feuilles et des aiguilles.

Blanck, Seifert et Giesecke (37), dans une étude du grès de Saxe, arrivent à la même conclusion : « Nous croyons que les solutions de sulfate sont fondamentales et que leur soufre provient des plantes, comme aussi, en grande partie, l'ammoniaque, le nitrate et le phos-

phate. » Lors d'essais sur un quartzite corrodé du Spitzberg, ils trouvèrent : Al, NH<sub>4</sub>, Mg, Fe, SO<sub>4</sub>, Na et K, dont la présence ne peut s'expliquer qu'en supposant qu'ils proviennent de la couche végétale, puisqu'ils se trouvent en très petite quantité dans les produits de destruction de la pierre, mais qu'ils sont très abondants dans les plantes. Il faudrait alors expliquer où les plantes et le sol les ont trouvés, ce qui n'est pas facile.

Blanck et Evlia (42) partent du fait que l'humus doit être riche en soufre. Ils citent Rippel, qui a trouvé 1,06 % de soufre dans la partie soluble dans les alcalis d'un humus et Maiwald, qui a remarqué que le soufre est responsable de l'acidité de l'humus et de la corrosion de la pierre. Le soufre, comme l'albumine, semble facile à convertir en acide sulfurique. La cistine et la cystéine donnent aussi, par action microbienne, de l'acide sulfurique.

Dans un sol de marais fort acide (pH = 3,5), Drewes n'a pas trouvé d'autre bacille que le *Thiobacillus thiooxidans*; fait très important pour expliquer la force corrosive du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans les grès car il signifie que la formation de cet acide se poursuit, alors que la formation des nitrates ou nitrites est empêchée par le pH. On comprend ainsi la prépondérance du sulfate dans ces solutions.

Il est intéressant de savoir quelle est la situation du soufre dans l'humus et dans les feuilles mortes. Dans les feuilles, il serait uni chimiquement au carbone des substances albuminoïdes; il n'existerait qu'en petite quantité sous forme de sulfate et, parfois, sous forme de cristaux de gypse. Selon Rippel (46), le sulfate formé à partir du soufre organique doit passer par l'état intermédiaire de sulfure; cette transformation est très lente.

En ce qui concerne les édifices des grandes villes et des villes industrielles, on attribue généralement l'apparition du sulfate au SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub> de l'air, qui provient des combustions. Parmi les gaz de combustion, le plus abondant est le CO<sub>2</sub>, mais le rôle le plus important revient au SO<sub>2</sub>, qui se transforme rapidement en SO<sub>3</sub> par oxydation. De l'avis général, c'est le SO<sub>2</sub> qui attaque la pierre. Le fait que, dans les croûtes de corrosion, on trouve toujours du sulfate de calcium et jamais du sulfite peut amener à douter de cette opinion. Il semble que le SO<sub>2</sub> des gaz de combustion s'oxyde très rapidement sous l'influence de la lumière du soleil et des catalyseurs présents dans

l'air. Dans certaines conditions, la présence de grandes quantités de  $\text{SO}_2$  doit donner lieu à la formation de croûtes de sulfite, mais celui-ci doit s'oxyder rapidement en sulfate. Le  $\text{CaSO}_3$  est certainement peu soluble, mais au point de vue chimique, il est très peu résistant, surtout quand il est dispersé, comme dans les processus de corrosion. Il est possible qu'à l'état sec il apparaisse du sulfite, qui se transforme en sulfate lors de l'entrée de l'eau.

Dans l'air on trouve encore d'autres matières nocives qui suivent en importance celles déjà citées : acides nitreux et nitrique, acide phosphorique et combinaisons ammoniacales. Une partie de ces substances peut être liquide, sous forme de petites gouttes. Il est difficile de déterminer dans quel état est l'acide sulfurique de l'air : acide libre, ou bien combinaisons, par exemple sulfate d'ammonium.

Les quantités de  $\text{SO}_3$  qui existent dans une grande ville sont considérables. Pour Vienne on a calculé, d'après les quantités de charbon brûlé et sa teneur en soufre, que le volume d'acide sulfurique concentré serait de l'ordre de 10 000 wagons par an (4).

Les premières tentatives pour expliquer l'érosion de la pierre à partir des gaz de combustion sont très anciennes. En 1683 déjà, on écrivit que les dégâts constatés à l'Abbaye de Westminster étaient dus aux gaz de combustion du charbon (47). Plus tard la question réapparaît de temps à autre. Personne ne nie aujourd'hui qu'ils peuvent avoir une influence, mais on discute de leur importance en face d'autres facteurs.

Blanck et Rieser, après une série d'analyses au Rathaus de Brême (12), arrivent à la conclusion que toutes les altérations dans ce bâtiment proviennent des gaz de combustion, et que l'acide sulfurique est venu de l'extérieur. Mais ils expliquent les phénomènes par la seule décomposition chimique du ciment.

Kaiser (3) réalise une étude critique des travaux antérieurs et il conclut que l'action la plus importante est celle des gaz de combustion. Selon lui la corrosion s'est accélérée ces dernières années parce que l'on brûle de plus en plus de charbon. Mais, à côté de l'influence nocive, il croit aussi à un rôle protecteur, dû à l'effet d'une couche superficielle insoluble; aucun autre chercheur ne partage cette opinion. Pour lui tous les sels solubles viennent de l'extérieur et pénètrent dans la pierre selon leur solubilité; cela s'oppose totalement aux idées habituelles sur la migration de l'eau dans les pierres.

FIG. 6 (p. 59) — Calcaire de Briviesca. Dissolution dans toute la masse. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

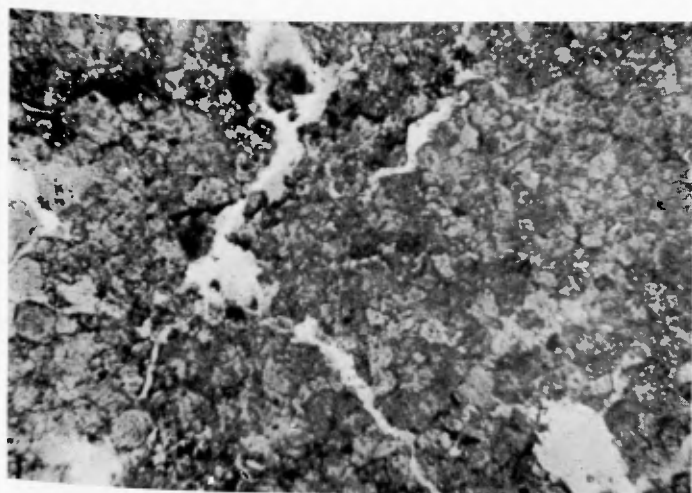
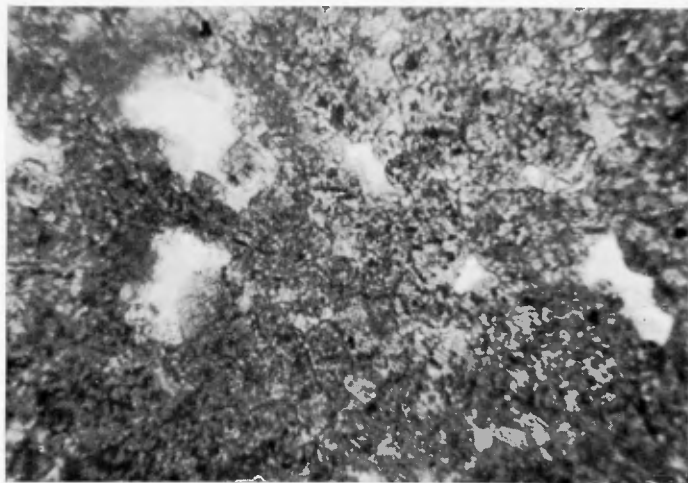
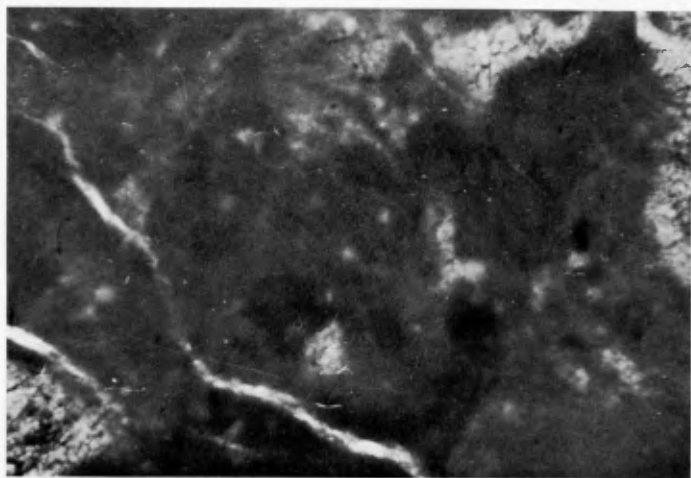


FIG. 7 (p. 60) — Calcaire de Briviesca. Formation de crevasses qui séparent les agrégats cristallins. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

FIG. 8 (p. 62) — Collège de la Sainte Croix, Valladolid. Fine crevasse qui sépare deux croûtes internes. Nicols parallèles,  $\times 35$ .



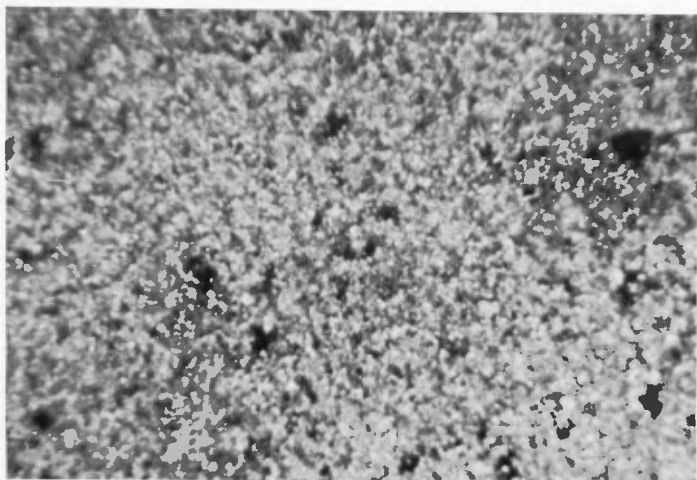


FIG. 9 (p. 63) — Collège de la Sainte Croix, Valladolid. Agrégat de cristaux avec perte de la structure primitive. Nicols croisés,  $\times 35$ .

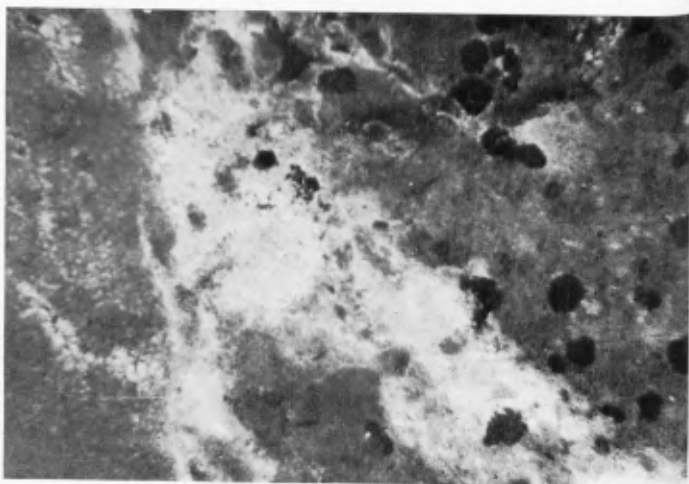


FIG. 10 (p. 63) — Collège de la Sainte Croix, Valladolid. Croûte externe. Résidus carbonés et cristaux de carbonate de calcium. Nicols croisés,  $\times 35$ .



FIG. 11 (p. 66) — Cathédrale de Tarragone. Formation de sillons et d'orifices parallèles au lit.



Pour démontrer qu'une pierre peut prendre du  $\text{SO}_2$  dans l'air, Kaiser fit une série d'expériences consistant à placer des échantillons de calcaire dans une pièce où l'air était enrichi de  $\text{SO}_2$ . Au début l'air était saturé de vapeur d'eau et contenait du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{SO}_2$ . Le second était absorbé bien plus vite que le premier. Quand il utilisa un mélange des deux à parties égales, le  $\text{SO}_2$  disparaissait le premier, et de loin, tant pour les pierres poreuses que pour les pierres compactes. Toutes absorbent des quantités extraordinaires de  $\text{SO}_2$ . Dans un gaz qui en contenait 1 %, il n'en reste que 0,2 % après deux ou trois heures. Une heure plus tard, il n'existe plus de  $\text{SO}_2$ . Les mêmes expériences furent répétées à sec : l'absorption était moindre, mais encore forte. L'action de la lumière facilite l'absorption de  $\text{SO}_2$ .

Schmölzer (38) donne la même importance aux gaz de combustion et aux sels transportés par l'humidité ascendante.

North (22) attribue les effets les plus nocifs à l'action du  $\text{SO}_2$  provenant des gaz de combustion et absorbé par la pierre. Il cite en deuxième lieu l'ion chlorure venant de la mer et transporté par l'air; en effet, presque toutes ses observations ont lieu à Londres, où la quantité de chlorure dans l'air est assez grande.

Tous ces chercheurs se limitent en général à l'ion sulfate. Or, si celui-ci est le facteur de décomposition le plus important, il n'est pas le seul. Quand il n'est présent qu'en petite quantité, l'altération est néanmoins forte s'il y a d'autres ions, comme les chlorures et les nitrates, en abondance, même si leurs caractéristiques sont différentes. Les auteurs étudient l'origine du sulfate dans les roches du sol, qui sont soumises aux effets de ses solutions provenant de la végétation, ou bien dans des bâtiments qui subissent les effets d'une atmosphère très riche en gaz de combustion. Mais ils ne parlent pas des édifices qui, situés dans de petites villes ou à la campagne, ne doivent pas leur altération aux causes citées.

Dans ce dernier cas, deux origines sont possibles. Dans les soubassements, l'humidité ascendante venant du sol peut transporter les sels solubles de celui-ci. Dans le reste de l'édifice, où l'humidité ascendante ne saurait arriver, il faut vérifier si les sels ne peuvent provenir de ceux existant dans le matériau frais, par enrichissement dans les zones superficielles. Certes les sels solubles et les minéraux qui peuvent en produire par décomposition sont en quantité très

réduite. Mais, étant donné les grands volumes de pierre dont sont formés les bâtiments anciens, des dépôts superficiels ont pu se former par accumulation.

Dans de nombreux cas, la quantité de bases qui existent dans une zone déterminée sous forme de sels dépasse de beaucoup la quantité originelle. Cela fait penser à une immigration plutôt qu'à une réaction topochimique avec des agents venant de l'extérieur.

En ce qui concerne les céramiques, les briques et les tuiles, ces matériaux subissent des altérations très semblables, et dans la plupart des cas identiques à celles des pierres naturelles. Les efflorescences et les altérations y ont toujours comme origine les sels présents dans le matériau après la cuisson (41) et qui sont dus surtout à l'action des gaz de combustion à hautes températures (49). Pendant la cuisson, la plupart des sels solubles se décomposent, sauf les sulfates, qui résistent à la chaleur et qui peuvent d'ailleurs se former par réaction des gaz de combustion sur les bases existant dans le matériau. Dans ces conditions, les sels qui apparaîtront lors de l'altération seront des sulfates, à l'exclusion de tous les autres. C'est ce qui se passe en réalité (40), et cela vérifie l'hypothèse que les sels de corrosion ne viennent pas de l'extérieur.

Dans la plupart des cas, ils procèderaient des trois origines conjointes, avec prédominance de l'une des trois; ce ne serait que dans les cas limites, pour des raisons spéciales, que l'on pourrait parler d'une altération due à une cause unique.

## CHAPITRE 2

# ÉTUDE DE 18 CAS D'ALTÉRATION DE MONUMENTS

Les chiffres relatifs aux sels solubles sont exprimés en pourcentage de l'échantillon complet. Pour les analyses nous avons fait bouillir des échantillons de 10 g pendant deux heures dans 500 cc d'eau distillée.

Nous avons étudié les carbonates, le calcium et le magnésium dans 250 cc, réduits à 50 cc au bain-marie, les carbonates par volumétrie et les oxydes de calcium et de magnésium par précipitation avec de l'oxalate et du phosphate respectivement.

La silice, les sulfates, les chlorures et les nitrates ont été déterminés par des procédés colorimétriques et nous avons exprimé les résultats respectivement en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , Cl et  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Pour l'analyse de  $\text{SiO}_2$  nous avons utilisé la réduction du complexe silicomolybdique au bleu de molybdène en présence de sulfate ferreux ammoniacal; c'est la méthode proposée par De Sesa (51), qui augmente la sensibilité, puisque les quantités de silice soluble présentes dans les extraits aqueux sont très faibles.

### 2.1. Méthodes d'analyse

Le  $\text{SO}_3$  a été déterminé par néphélométrie, suivant la méthode décrite par Toenmies (52).

Pour la détermination des chlorures nous avons employé la méthode colorimétrique de Zall (48), basée sur la réaction de déplacement du sulfocyanure de mercure et des ions ferriques.

Nous avons déterminé les nitrates selon la méthode de Charlot (53), par colorimétrie avec l'acide phényl-disulfonique.

Le sodium et le potassium ont été déterminés par spectrophotométrie à la flamme avec un spectrophotomètre Beckmann, et les résultats furent exprimés en oxydes,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , tout comme pour le calcium et le magnésium.

Nous avons étudié la présence éventuelle de fer, de phosphate et d'aluminium par colorimétrie, en utilisant respectivement l'alphadipyridyle, la réduction au bleu de molybdène du complexe phosphomolybdique et l'aluminon.

Nous avons réalisé les analyses chimiques totales suivant la méthode recommandée par Jacob.

Pour les préparations pétrographiques de matériaux altérés qui ne permettaient pas l'emploi des méthodes normales, nous avons suivi la technique d'imprégnation des échantillons par le baume du Canada utilisée pour les sols par le Dr. W. Kubiěna.

Nous parlerons d'abord des roches calcaires, puis des grès. Dans chaque groupe, nous étudierons en premier lieu les séries de pierres qui proviennent d'une même origine.

## *2.2. Description des échantillons et présentation des résultats*

Nous donnons ci-dessous les descriptions des échantillons classés comme suit : Les matériaux de même origine, qu'ils soient frais ou altérés, sont groupés en séries. Ces séries sont ordonnées de manière à constituer des profils. Nous entendons par profil un groupe de produits altérés, rangés selon l'intensité de leur altération (50).

Quand nous avons pu connaître l'origine du matériau altéré, nous avons recherché le matériau frais correspondant. Pour les édifices dont les pierres sont d'origine inconnue, nous avons pris comme matériau frais une pierre ayant des caractéristiques comparables et provenant d'un endroit situé aussi près que possible de l'emplacement de l'édifice.

### **Série 1. Cathédrale de Burgos.**

Cette cathédrale a été bâtie au moyen de pierres provenant de trois carrières différentes : Hontoria, Briviesca et Carcedo. C'est Hontoria qui a fourni la plus grande partie de ces pierres.

Deux types d'altération se manifestent : des croûtes foncées se forment sur les socles et les soubassements, et la pierre se convertit en sable à certains endroits isolés.

Les croûtes sont observées sur les soubassements où l'humidité alterne avec la sécheresse (Portes de la Coroneria et du Sarmental). Les zones proches du terrain en pente sur lequel la cathédrale s'appuie au Nord sont toujours imprégnées d'eau et se conservent bien.

*Échantillons originaires de Hontoria.*

I. *Matériau de carrière.* C'est un calcaire miocène, tendre, facile à travailler, qui est très employé dans la région comme matériau de construction. Il est formé de restes organiques, difficiles à caractériser parce que trop émiettés. Ces restes sont cimentés par de grands cristaux de carbonate de calcium, qui laissent subsister entre eux des interstices abondants, irréguliers, ayant jusqu'à un demi millimètre d'épaisseur. Les cristaux du ciment calcaire sont petits à proximité des restes organiques et plus grands au centre des zones de ciment. On observe des inclusions rouges d'oxyde de fer, de forme irrégulière, qui entourent souvent les pores. La distribution du fer est très inégale et certaines parties de la carrière n'en contiennent presque pas. C'est à l'oxyde de fer qu'est due la couleur rose de certaines pierres; quand la quantité de fer diminue, la couleur pâlit et tend vers le blanc.

II. *Échantillon prélevé sur un pinacle de la cathédrale.* A cause de sa situation, l'échantillon était totalement soumis aux intempéries et souvent lavé par l'eau de pluie. Il est très dur. La partie inférieure de la surface est grise à cause de la poussière qui s'y est déposée; la partie supérieure, très irrégulière, est couverte en grande partie de lichens.

A l'étude en lame mince, on n'observe aucune variation par rapport au matériau frais; seule la partie superficielle comporte une accumulation d'oxyde de fer, alors que l'intérieur en est totalement exempt (fig. 1). Cet oxyde a peut-être migré vers la surface sous forme colloïdale.

III. *Échantillon provenant de la zone interne d'un chapiteau très altéré.* La consistance de l'échantillon a diminué et les gros grains dont il est formé s'émiettent facilement. La surface externe du chapiteau s'est obscurcie et a pris une couleur gris clair. L'observation

en lame mince montre que la pierre est sillonnée de fines veines qui suivent les limites de petits cristaux de carbonate de calcium soudant des restes organiques.

Les veines contiennent de petits résidus cristallins où il est possible d'identifier du carbonate de calcium; le reste ne peut être caractérisé au microscope en raison de sa dimension.

IV. *Croûtes appartenant aux socles des portes de la Coroneria et du Sarmental.* Ce sont des croûtes internes ou de diffusion, d'un demi à un centimètre d'épaisseur. Elles suivent très fidèlement le relief de la taille et se détachent par grandes plaques ayant jusqu'à 30 cm de longueur. La zone externe est obscurcie par les poussières et la suie qui s'y sont déposées; sa couleur va du gris clair à une teinte foncée presque noire.

Cette surface extérieure comporte un grand nombre de petits sillons et reliefs qui suivent les contours des restes organiques. On distingue à première vue les cristaux du ciment qui font saillie. Le reste de la pierre est très bien conservé, très dur et tout à fait blanc. La surface interne est recouverte d'une couche de poussière fine, blanche, formée de sulfates alcalins et de calcium, avec des quantités très faibles de carbonate de calcium (fig. 2).

Les préparations en lame mince mettent en évidence une structure identique à celle du matériau de carrière. Comme dans le cas précédent, le fer a presque entièrement disparu, mais ici il s'est accumulé dans un petit nombre de zones bien délimitées. Il existe aussi quelques crevasses, mais elles sont très rares. La surface interne suit presque toujours la zone limite des restes fossiles; en effet la séparation de la croûte s'est produite à hauteur du ciment qui unit les restes organiques, sans qu'il y ait eu, dans la plupart des cas, rupture de ceux-ci (fig.3).

V. *Grattage superficiel du chapiteau dont provenait l'échantillon III.* La surface foncée est formée d'une couche sableuse qui se détache facilement. Elle a une épaisseur de 2 à 3 mm. En dessous subsiste une zone plus résistante, qui a cependant, elle aussi, une structure sableuse.

VI. *Fragment d'un bras d'une statue appartenant à la façade de la Porte du Sarmental.* Il a de 5 à 6 cm de diamètre. La zone externe est très foncée et comporte une croûte interne de 4 à 5 mm, suivie d'autres croûtes semblables mais plus fines. Le noyau interne est formé

par un cylindre d'environ 3 cm de diamètre, dur et parfaitement conservé.

L'examen en lame mince fait voir que toute la zone des croûtes est sillonnée de fines crevasses, qui suivent les limites des restes organiques et forment des lignes parallèles à la surface externe; les différentes croûtes sont divisées par d'autres crevasses, perpendiculaires aux premières (fig. 4). La zone externe, comme dans les cas précédents, est noircie par la poussière et la suie.

Nous avons réalisé une analyse totale du matériau frais de carrière et d'une zone de croûtes. Voici les résultats exprimés en pourcentages du matériau sec.

	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Carrière	43,66	0,44	0,19	0,21	55,87	ind.
Croûtes	44,94	0,67	ind.	0,52	54,72	ind.

On ne constate qu'une perte d'alumine dans la zone altérée, à cause du lavage, et un enrichissement en fer. Les autres variations sont trop faibles pour être significatives.

Pour les six échantillons, nous avons analysé les sels solubles dans l'eau; nous donnons les résultats en pourcentage du poids par

Pourcentages						
	I	II	III	IV	V	VI
CO <sub>2</sub>	0,011	0,026	0,024	—	0,017	0,022
SiO <sub>2</sub>	0,038	0,020	0,021	0,040	0,040	0,017
Cl	0,021	0,025	0,159	0,004	0,560	0,550
SO <sub>3</sub>	0,117	0,208	0,300	2,706	3,000	4,200
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,016	0,017	0,195	0,003	0,600	0,020
CaO	0,071	0,168	0,262	1,628	1,733	2,237
MgO	0,015	—	0,010	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,096	0,102	0,192	0,275	0,845	0,819
K <sub>2</sub> O	0,003	0,009	0,100	0,021	0,301	0,631
	0,388	0,575	1,241	4,677	7,096	8,496

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

rapport à l'échantillon sec et en milliéquivalents pour 100 g d'échantillon, en divisant les chiffres précédents par le poids moléculaire et en les multipliant par mille.

Milliéquivalents/100 g						
	I	II	III	IV	V	VI
Acides						
CO <sub>2</sub>	0,25	0,60	0,50	—	0,30	0,50
SiO <sub>2</sub>	0,63	0,33	0,30	0,60	0,60	0,70
Cl <sub>2</sub>	0,29	0,35	2,20	0,05	7,70	7,70
SO <sub>3</sub>	1,45	2,60	3,70	33,80	37,50	52,40
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,15	0,15	1,80	0,03	5,50	0,20
Bases						
CaO	1,25	3,00	4,60	29,00	30,90	39,90
MgO	0,03	—	0,20	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	1,50	1,60	3,00	4,30	13,20	12,80
K <sub>2</sub> O	0,03	0,10	1,00	0,20	4,70	6,70

On observe un grand accroissement de sels solubles à mesure que l'altération progresse. Le matériau de carrière a pour seul élément important le sulfate, qui augmente énormément dans les autres échantillons. La pierre bien conservée (II) présente une légère augmentation, surtout en ce qui concerne les sulfates et la chaux. Dans la série des roches altérées, cette augmentation est bien plus forte. Dans l'échantillon III, qui appartient à la zone interne, cette augmentation est moindre, mais elle est importante pour les sulfates, les chlorures, les nitrates, le calcium et le sodium. Dans les échantillons IV, V et VI, qui proviennent de zones altérées externes, l'augmentation est beaucoup plus forte. La faible teneur de l'échantillon IV en chlorures, nitrates et potassium est peut-être due à un lavage intense, qui fit disparaître aussi une partie du sodium.

Les équivalents de réaction montrent que la proportion de l'anion sulfate est toujours très supérieure à celle des autres anions. Parmi les cations, on remarque l'importance du calcium, suivi par le sodium. Le potassium apparaît dans une proportion bien moindre, et le magnésium, déjà rare dans l'échantillon de carrière, diminue jusqu'à disparaître dans les zones superficielles.



Série 2.

Il est intéressant de comparer le comportement de la pierre de Hontoria à la Cathédrale de Burgos et à un autre endroit. A cette fin, nous avons recueilli un échantillon à Covarrubias, à 40 km de Burgos. La patine grise est absente et la pierre a une teinte dorée. Elle est très bien conservée, sans croûtes ni conversion en sable. Le climat est très semblable à celui de Burgos et les deux édifices ont à peu près le même âge. L'analyse des sels solubles (échantillon I) donne des résultats semblables à ceux obtenus pour la pierre fraîche de Hontoria. Le seul point qui attire l'attention est la teneur en sulfates, extraordinairement faible. A Burgos, les gaz de combustion pourraient intervenir, quoique la ville n'ait pas une atmosphère semblable à celle d'une grande ville ou d'une ville industrielle.

Les deux autres matériaux qui ont servi à bâtir la cathédrale, et qui proviennent de Carcedo et de Briviesca, ne présentent pas de phénomènes d'altération semblable à ceux de la pierre de Hontoria. Tous deux, ils sautent sous forme d'esquilles, selon un processus typique causé par le gel.

Nous étudierons le matériau de Briviesca dans la série suivante, qui concerne les pierres du Monastère de Oña.

SELS SOLUBLES					
Pourcentages			Milliéquivalents/100 g		
	I	II		I	III
			Acides		
CO <sub>2</sub>	0,018	0,022	CO <sub>2</sub>	0,41	0,50
SiO <sub>2</sub>	0,026	0,026	SiO <sub>2</sub>	0,43	0,43
Cl	0,025	0,008	Cl <sub>2</sub>	0,35	0,11
SO <sub>2</sub>	0,012	0,177	SO <sub>3</sub>	0,14	0,21
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,040	0,004	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37	0,03
CaO	0,080	0,126	Bases		
MgO	—	—	CaO	1,42	2,24
Na <sub>2</sub> O	0,030	0,020	MgO	—	—
K <sub>2</sub> O	—	0,021	Na <sub>2</sub> O	0,46	0,33
			K <sub>2</sub> O	—	0,22
	0,231	0,404			

Le calcaire de Carcedo, à l'inverse de celui de Hontoria, est un calcaire massif, dont la couleur va du blanc au crème. Il a une porosité moindre que celui de Hontoria, 16 %. Au microscope, on découvre un grain très fin et de petits pores. Cette pierre contient des grains de quartz, dont la distribution est irrégulière. Quoique sa fracture soit probablement due au gel, nous avons fait une analyse des sels solubles. La quantité totale de ceux-ci et leur composition sont du même ordre que pour le matériau frais de Hontoria. Cela confirme que les ruptures sont dues au gel. Dans le tableau précédent, ce calcaire est l'échantillon II.

### Série 3. Monastère de Oña.

Le Monastère de Oña est situé sur la rivière Oca, près de son embouchure dans l'Ebre. Il a été construit au moyen d'une pierre de Briviesca, localité située au centre d'un bassin sédimentaire du tertiaire.

C'est un calcaire magnésien d'apparence massive, dont la teneur en oxyde de magnésium atteint 20 %. Il est formé de petits cristaux, sans trace de restes organiques, et avec des grains de quartz peu nombreux. Sa couleur varie entre le blanc pur et le blanc terreux; les variétés blanches ont un grain plus fin. La porosité varie beaucoup et peut aller jusqu'à 28 %.

Il existe aussi à Oña un grès, dont la teneur en carbonates est très faible et qui comporte en quelques endroits des accumulations d'oxyde de fer. Ce grès a beaucoup moins d'importance que le calcaire et il est des plus rares.

L'érosion a pour forme typique un écoulement des zones lavées, qui varie énormément d'une pierre à l'autre, sans doute à cause de la diversité des teneurs en argile. En effet, les zones altérées semblent avoir été entraînées par l'eau.

Les trois échantillons recueillis, qui appartiennent tous au cloître, sont présentés par ordre d'altération croissante.

I. *Morceau d'un chapiteau très bien conservé en pierre blanche à grain très fin.* Le chapiteau a été recouvert d'une peinture ocre, en partie disparue et il a peut-être été chaulé, quoique la couche de chaux se soit entièrement détachée, ne laissant que des restes insignifiants.

L'observation en lame mince fait voir une roche massive à grain fin, aux pores très petits, avec un peu de quartz. A la surface apparaît une zone de 2 ou 3 mm où existent de nombreux orifices, beaucoup plus larges que les pores normaux, qui forment un réseau de structures fines dans la pierre. Cette zone se termine brusquement, pour faire place à la structure normale, massive, sans zone de transition (fig. 5).

II. *Morceau de chapiteau bien conservé*, mais dont la surface a néanmoins perdu la finesse originelle et est devenue rugueuse, avec une croûte dure qui adhère fortement. La couleur, qui fait penser à une croûte de pain, est beaucoup plus sombre que celle de l'échantillon I. A l'examen microscopique, on observe que les grains de carbonate sont plus gros ici que dans le cas précédent; de même pour le quartz, qui est d'ailleurs plus abondant. Les orifices qui n'existaient que dans la zone superficielle de l'échantillon I apparaissent ici dans toute la masse de la roche; leur forme et leur distribution sont plus irrégulières. Les cristaux de carbonate sont souvent noircis par de l'argile. En général toute la structure peut être comparée à celle de la zone externe de l'échantillon I, mais en plus grossier (fig. 6).

III. *Fragment d'un pinacle très altéré*. La surface est parsemée de très nombreux orifices et a perdu totalement sa forme primitive. Certaines zones sont converties en sable ou bien argileuses. La couleur varie entre le blanc sale et le jaune foncé. La pierre a perdu de sa dureté et toute la surface, jusqu'à une profondeur de 2 cm, a peu de cohésion.

En lame mince, la zone interne, la mieux conservée, apparaît comme un agrégat de cristaux de carbonate en contact les uns avec les autres. De grands pores irréguliers subsistent entre les cristaux bien délimités et unis entre eux. Les cristaux de quartz, très rares, ont la même dimension que ceux de carbonate. Dans la zone externe, les cristaux forment des groupes sans lien les uns avec les autres. Dans de nombreux cas, ils ont perdu leur forme cristalline et ont pris la forme d'une masse où il est difficile de préciser les limites de chacun. Il y a des accumulations d'oxyde de fer. Les pores, plus larges et moins réguliers que dans l'échantillon II, ne sont pas délimités par des cristaux complets, mais souvent par une masse pulvérulente et par des cristaux dissous. Les nombreuses crevasses que laissent subsister entre eux les agrégats de cristaux sont pleines de petits fragments constitués en partie de carbonate et, peut-être, d'autres sels, comme

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

les sulfates, difficiles à caractériser au microscope à cause de leur petitesse. Les cristaux ont un aspect trouble et sont sans doute recouverts d'argile. Dans certains cas la pierre n'est plus reconnaissable, ayant perdu totalement sa structure originelle.

La figure 7 correspond à la zone externe.

*Sels solubles.*

Pour l'échantillon I, nous avons analysé la zone superficielle; pour le II, l'intérieur (IIa) et la surface (IIb); de même pour le III : intérieur (IIIa) et surface (IIIb).

Pourcentages					
	I	IIa	IIb	IIIa	IIIb
CO <sub>2</sub>	0,042	0,011	0,048	0,013	0,006
SiO <sub>2</sub>	0,035	0,060	0,168	0,067	0,041
Cl	0,026	0,067	0,054	0,304	0,300
SO <sub>3</sub>	0,328	0,045	2,946	0,250	0,512
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,116	0,145	0,054	0,118	0,002
CaO	0,240	0,095	2,664	0,134	0,280
MgO	0,048	0,061	0,005	0,047	—
Na <sub>2</sub> O	0,059	0,151	0,278	0,340	0,211
K <sub>2</sub> O	0,069	0,081	0,044	0,281	0,246
	0,963	0,716	6,261	1,554	1,598

Milliéquivalents/100 g					
	I	IIa	IIb	IIIa	IIIb
<b>Acides</b>					
CO <sub>2</sub>	0,90	0,30	1,00	0,30	0,10
SiO <sub>2</sub>	0,60	1,00	2,80	1,10	0,70
Cl <sub>2</sub>	0,30	0,90	0,70	4,20	4,20
SO <sub>3</sub>	4,10	0,70	36,86	3,10	6,40
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,00	1,30	0,50	1,00	0,01
<b>Bases</b>					
CaO	4,30	1,50	47,50	2,40	5,00
MgO	1,20	1,50	0,10	1,10	—
Na <sub>2</sub> O	0,90	1,70	4,20	5,30	3,30
K <sub>2</sub> O	0,70	0,20	0,40	2,40	2,40

La comparaison des résultats des analyses fait spécialement ressortir l'augmentation énorme de la quantité de sels solubles dans l'échantillon II; quand on passe de la zone interne à la zone externe, la teneur est dix fois plus grande. Les quantités remarquablement basses de sulfates à l'intérieur s'accroissent beaucoup en surface, ce qui explique la présence de la croûte. Le calcium se comporte d'une manière semblable. Les oxydes qui permettent la formation des sels les plus solubles diminuent ou du moins n'augmentent pas en surface. Ainsi le magnésium finit par disparaître, et les nitrates, qui étaient les anions les plus abondants dans l'échantillon II deviennent les moins nombreux dans le IIb. Tout cela semble indiquer que l'altération est due à un lavage très intense.

#### Série 4. Université de Valladolid. Palais de la Sainte Croix.

Cet édifice est bâti en pierre de Campaspero et de Montemayor. La couleur grise de la pierre de carrière change à peine avec le temps. Deux types d'altération se manifestent. Il se forme d'abord des croûtes internes, dures et compactes, qui suivent avec beaucoup d'exactitude le relief de la taille. Puis vient une autre croûte, qui commence d'habitude à se former avant que la première ne soit tombée; elle est beaucoup plus irrégulière. Il existe aussi des croûtes externes, très sombres, qui adhèrent fortement et qui se composent surtout de suie et de carbonate de calcium. Certaines pierres, totalement décomposées, se sont transformées en une masse sableuse, sans cohésion, de couleur blanche.

Par ailleurs, il y a des zones altérées par le gel, que l'on reconnaît à leurs esquilles à bords aigus.

Nous avons recueilli des échantillons dans différentes zones et dans les deux carrières qui ont pu fournir les matériaux frais.

I. *Pierre de la carrière de Montemayor.* Comme la suivante, c'est une des plus utilisées dans la région. Elle a une couleur claire, blanc grisâtre, et une porosité de 18 %, avec des pores larges, aux parois recouvertes d'oxyde de fer et des pores fins, en forme de canaux. Elle contient des restes fossiles semblables à ceux des autres pierres de la série. Au microscope on ne voit pas plus qu'à l'œil nu. La roche

est formée de très petits cristaux de carbonate de calcium, sauf certains pores partiellement cimentés par des cristaux plus grands.

II. *Pierre de la carrière de Campaspero.* Il s'agit d'un calcaire gris, compact et homogène, d'une porosité de 11 %, avec de petits pores qui prennent la forme de canaux très longs et fins. Il existe aussi de grands orifices correspondant à des fossiles. Parfois ces derniers, des limnées, sont également présents, mais cela est très rare.

En lame mince, on observe une masse compacte, avec des pores nombreux et irréguliers. Il y a de petits cristaux de quartz, peu nombreux. La masse compacte est striée de veines plus claires, faites de cristaux de carbonate de calcium nets et bien développés.

III. *Fragment d'une pierre bien conservée.* L'aspect est identique à celui du matériau de carrière, comme on peut le voir sur lame mince. Ici les cristaux de carbonate sont plus grands. Les pores sont plus rares et il semble que des cristaux, bien formés, de carbonate de calcium se sont cimentés, rendant la pierre massive.

IV. *Fragment d'une zone très altérée, provenant de la façade.* La pierre se détache par grands morceaux, formant des croûtes parfois très résistantes. Les espaces entre les croûtes sont remplis de poussière cristalline dans les zones protégées de la pluie et sont vides dans les zones lavées. Ici, en général, les croûtes ne suivent pas une direction parallèle à la surface.

V. *Échantillon provenant de la décoration de la façade.* C'est une boule d'environ dix centimètres de diamètre. Elle comporte une série de croûtes superposées. Celle du dessus, très homogène, de couleur grise, très résistante, couvre toute la surface. Elle a quelque trois millimètres d'épaisseur. Elle est coupée par des crevasses qui ne la traversent pas et qui sont cimentées par des croûtes externes, en forme de fines coutures.

Sous cette couche, il y en a deux ou trois autres, selon les zones, moins régulières, moins résistantes, blanches, coupées elles aussi par des crevasses perpendiculaires.

Au microscope on voit la pierre inaltérée, avec une abondance relative de quartz. La pierre est brusquement divisée par les crevasses qui séparent les croûtes (fig. 8).

Ces crevasses donnent l'impression que la couche supérieure a rétréci. Il est possible qu'en réalité ce soit la zone interne qui ait subi une augmentation de volume.

Les croûtes externes qui forment des coutures sur la surface apparaissent comme homogènes avec le reste de la pierre.

VI. *Morceau d'une pierre altérée.* La pierre, dont la couleur est plus claire que la normale, semble avoir été fendue par de nombreuses crevasses qui suivent une direction parallèle à la surface. La pierre a perdu de sa consistance et s'est transformée en sable à certains endroits.

VII. *Morceau d'une pierre très altérée,* située au second étage du cloître. La situation de cette pierre est telle que toute l'eau de pluie recueillie par le toit passe sur elle. La pierre est réduite à un agrégat sableux, sans cohésion, qui s'émiette facilement.

Au microscope on observe un ensemble de cristaux de carbonate irréguliers, isolés les uns des autres par des vides importants. Dans l'ensemble on peut dire que la pierre a perdu totalement sa structure primitive (fig. 9).

VIII et IX. *Proviennent d'une pierre qui a conservé sa dureté,* mais qui est recouverte par des croûtes foncées, faites de suie, de carbonate de calcium et de sulfate.

Nous avons choisi comme échantillon la croûte externe, qui adhère fortement à la surface et dont l'épaisseur est très variable.

Au microscope on découvre un agrégat de résidus carbonés et de cristaux de carbonate de calcium (fig. 10).

Nous avons réalisé une analyse totale de deux échantillons qui présentent deux types d'altération radicalement différents, le IV et le VII. En voici les résultats :

	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
IV	41,81	4,27	0,61	0,51	52,29	0,95
VII	46,62	0,79	0,55	0,25	31,47	20,53

La roche qui a la teneur la plus forte en carbonate de magnésium est celle qui présente la conversion en sable la plus intense. Cela

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

s'explique par le fait que ce carbonate est plus soluble que le carbonate de calcium. Dans ce cas la roche se dissout, alors que dans les autres cas ce sont les sels solubles qui agissent en provoquant une érosion différente.

SELS SOLUBLES

Pourcentages					
	I	II	III	IV	V
CO <sub>2</sub>	0,026	0,022	0,017	0,015	0,013
SiO <sub>2</sub>	0,004	0,041	0,048	0,047	0,029
Cl	0,004	0,001	—	0,067	0,004
SO <sub>3</sub>	—	—	—	1,389	0,347
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	—	0,001	0,018	0,003
CaO	0,014	0,068	0,050	0,944	0,299
MgO	0,007	ind.	0,018	0,096	0,021
Na <sub>2</sub> O	0,011	0,016	0,013	0,062	0,006
K <sub>2</sub> O	0,024	0,006	0,018	0,030	—
	0,113	0,154	0,165	2,668	0,722

Milliéquivalents/100 g					
Acides	I	II	III	IV	V
CO <sub>2</sub>	0,59	0,49	0,38	0,32	0,29
SiO <sub>2</sub>	0,41	0,68	0,80	0,78	0,48
Cl <sub>2</sub>	0,05	0,01	—	0,94	0,05
SO <sub>3</sub>	—	—	—	17,36	4,33
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	—	—	0,16	0,02
Bases					
CaO	0,24	1,21	0,89	16,83	5,34
MgO	0,17	—	0,44	2,38	0,52
Na <sub>2</sub> O	0,26	0,24	0,20	0,96	0,09
K <sub>2</sub> O	0,25	0,06	0,19	0,31	—





FIG. 12 (p. 67) — Cathédrale de Tarragone. Accumulation d'oxyde de fer en des points précis. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

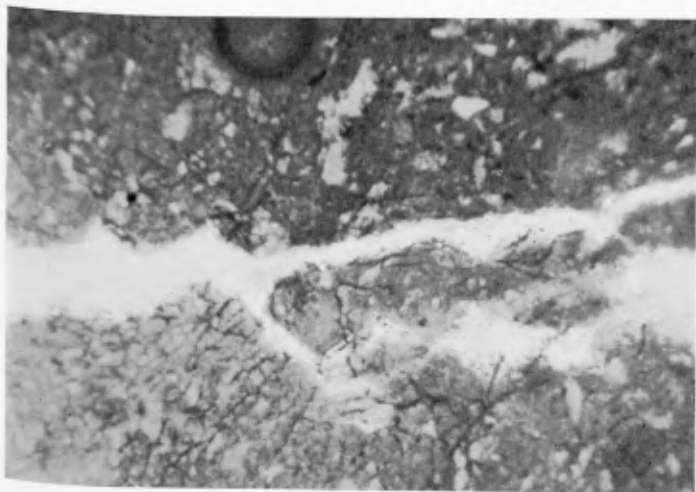


FIG. 13 (p. 70) — Cathédrale d'Albarracin, calcaire. Zones bien conservées, traversées par des couches de sels. Nicols parallèles.  $\times 35$ .

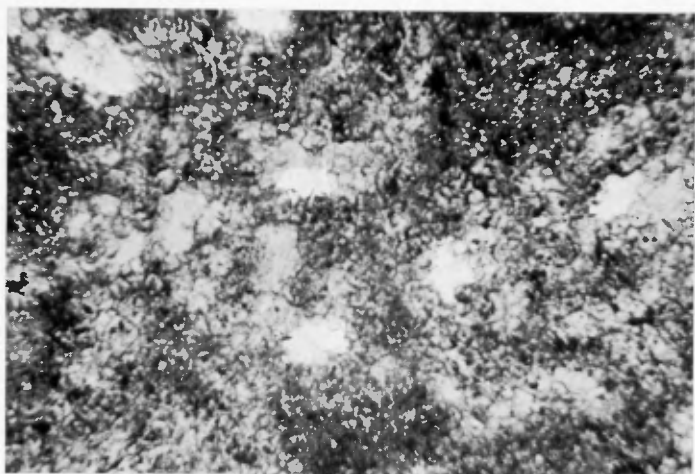


FIG. 15 (p. 73) — Cathédrale de Leon. Agrégat de cristaux de carbonate, séparés par de l'argile et de l'oxyde de fer. Nicols parallèles,  $\times 35$ .



FIG. 14 (p. 72) — Cathédrale de Leon, la « Vierge blanche ». Formation de fines croûtes.

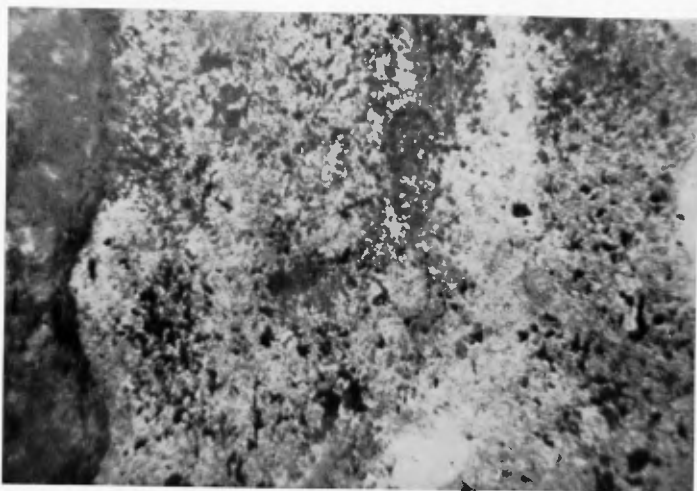


FIG. 16 (p. 77) — Arènes de Nîmes. Croûte externe formée par du carbonate de calcium, de l'argile et des résidus carbonés. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

ÉTUDE DE 18 CAS D'ALTÉRATION DE MONUMENTS

Pourcentages				
	VI	VII	VIII	IX
CO <sub>2</sub>	0,017	0,030	0,004	—
SiO <sub>2</sub>	0,037	0,046	0,015	0,026
Cl	0,550	0,002	0,226	0,275
SO <sub>3</sub>	0,335	—	1,150	5,087
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,023	0,005	0,046	0,172
CaO	0,660	0,042	0,786	3,094
MgO	0,017	0,021	0,033	—
Na <sub>2</sub> O	0,071	0,018	0,209	0,402
K <sub>2</sub> O	0,049	0,002	0,105	0,120
	1,759	0,166	2,574	9,176

Milliéquivalents/100 g				
	VI	VII	VIII	IX
<b>Acides</b>				
CO <sub>2</sub>	0,38	0,68	0,09	—
SiO <sub>2</sub>	0,61	0,76	0,25	0,43
Cl <sub>2</sub>	7,74	0,03	3,18	3,87
SO <sub>3</sub>	4,18	—	14,36	63,54
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21	0,04	0,42	1,59
<b>Bases</b>				
CaO	11,76	0,74	14,01	55,10
MgO	0,44	0,52	0,81	—
Na <sub>2</sub> O	1,12	0,28	3,26	6,27
K <sub>2</sub> O	0,52	0,02	1,11	1,27

Les analyses des sels solubles permettent de conclure que les matériaux des deux carrières sont très semblables.

On remarque l'augmentation énorme des sulfates dans les zones de croûtes, tant externes qu'internes, surtout du sulfate de calcium, mais aussi des sulfates de sodium et de potassium. Le grand accroissement des nitrates dans l'échantillon IX est peut-être dû à la quantité importante de restes organiques qui s'y trouvent. Il est remarquable que la solution des sels solubles de cette croûte formée sur une pierre calcaire ait une réaction acide au rouge de méthyle et soit dépourvue

de carbonates. Cela fait penser à une grande indépendance des croûtes externes par rapport à leur substrat. Dans le VIII la teneur en carbonates est très faible. Les autres valeurs pour la silice et le carbonate se maintiennent dans les limites normales. Les chlorures subissent un accroissement significatif; dans les échantillons ayant des croûtes internes leur importance est moindre que dans les autres types d'altération.

Les analyses du matériau de carrière et de l'échantillon bien conservé donnent des résultats presque identiques; la seule différence concerne l'oxyde de magnésium.

L'échantillon VII, le plus altéré de tous, a aussi une teneur en sels solubles très semblable à celle du matériau frais. Cela peut s'expliquer

1° par sa position : l'échantillon a été soumis à un lavage très intense par l'eau de pluie,

2° par sa composition : il est beaucoup plus riche en magnésium que les autres.

#### Série 5. Cathédrale de Tarragone.

Elle est bâtie au moyen d'une pierre calcaire de la région, gisement de Medol, dont sont faits aussi les murs et beaucoup d'autres édifices de la ville.

L'altération est très inégale. La formation de croûtes n'est pas intense. Les pierres se couvrent d'orifices et de sillons profonds qui suivent la direction du lit. Dans certains cas l'altération est si poussée que la pierre disparaît totalement (fig. 11).

Souvent les zones limites, en contact avec le mortier des joints, ne subissent pas d'altération; la pierre se creuse au centre et ses bords forment une sorte de caisse.

Voici la description des quatre échantillons recueillis.

I et II. *Proviennent de la carrière de Medol et d'une autre, voisine, actuellement exploitée, qui sert notamment pour les réparations effectuées à la Cathédrale.*

C'est un calcaire de couleur ocre clair, d'une porosité de 15 %, formé de restes organiques cimentés. A première vue on y distingue des écailles et de grandes coquilles.

Au microscope, on observe un agrégat de restes organiques, les uns triturés et les autres entiers (limnées, planorbes, échinodermes), cimentés par une masse gris clair de petites cristaux de carbonate de calcium. Les restes organiques sont souvent remplis d'oxyde de fer; celui-ci imprègne peut-être les zones argileuses. D'autres sont incrustés de carbonate de calcium en cristaux nets et bien formés. Ils laissent entre eux des espaces très irréguliers qui peuvent former des pores entourés de grands cristaux de carbonate ou bien être totalement remplis.

Un peu de quartz se présente sous forme de cristaux anguleux, de petites dimensions, aux arêtes droites.

L'intensité de la cimentation par la masse grise de carbonate de calcium varie d'une carrière à l'autre; à Medol, elle est moindre, la plupart des cristaux du ciment sont grands, et même dans les zones de ciment gris, celui-ci a un grain plus gros et irrégulier.

III. *Provient d'une pierre du cloître de la Cathédrale*, très bien conservée, dure, de couleur ocre foncé. La surface a peut-être été chaulée et présente des symptômes d'altération.

Au microscope la pierre semble identique au matériau de carrière actuel, mais le fer est présent dans de petites zones très foncées tandis que le reste de la roche a perdu de sa couleur pour prendre un ton blanc sale. L'échantillon IIIa appartient à la zone intérieure et le IIIb à la partie extérieure, qui a peut-être été chaulée.

IV. *Pierre très proche de la précédente, mais altérée*. La surface, tachée de poussière, comporte des orifices dont la profondeur va jusqu'au demi-centimètre. La masse de la pierre a perdu de sa couleur et de sa résistance. Il ne subsiste de la surface primitive qu'un petit reste, qui semble présenter, comme le précédent, des traces de chaux. Dans les orifices, les débris organiques sont en relief par rapport au reste.

Quand on compare en lame mince les zones interne et externe, on remarque dans cette dernière une forte diminution de la quantité de fer; celui-ci n'est présent que dans de petites zones bien délimitées, où sa concentration est forte (fig. 12).

La structure générale ressemble plus à celle que l'on rencontre à Medol qu'à celle de l'autre carrière. Les pores sont plus abondants dans la zone externe et ils semblent s'être formés à la suite de la dis-

ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

parition de grands cristaux de carbonate. Ici aussi, le ciment d'union est très fin.

SELS SOLUBLES

Pourcentages					
	I	II	IIIa	IIIb	IV
CO <sub>2</sub>	0,030	0,017	0,028	0,028	0,041
SiO <sub>2</sub>	0,030	0,031	0,016	0,044	0,025
Cl	0,002	0,014	0,003	0,007	0,040
SO <sub>3</sub>	0,006	0,030	0,040	0,183	0,040
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,012	—	0,003	—	ind.
CaO	0,078	0,036	0,056	0,154	0,094
MgO	—	—	0,030	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,032	0,022	0,005	0,014	0,056
K <sub>2</sub> O	—	0,009	—	0,006	0,018
	0,190	0,159	0,181	0,436	0,314

Milliéquivalents/100 g					
	I	II	IIIa	IIIb	IV
Acides					
CO <sub>2</sub>	0,68	0,38	0,63	0,63	0,93
SiO <sub>2</sub>	0,49	0,51	0,26	0,73	0,41
Cl <sub>2</sub>	0,03	0,19	0,04	0,09	0,56
SO <sub>3</sub>	0,07	0,37	0,49	2,29	0,49
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	—	0,03	—	—
Bases					
CaO	1,39	0,64	1,00	2,64	1,67
MgO	—	—	0,76	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,17	0,34	0,07	0,21	0,87
K <sub>2</sub> O	—	0,09	—	0,06	0,19

Les deux échantillons de carrière sont très semblables; les seules différences importantes concernent la teneur en sulfates et en calcium. Dans les échantillons III il y a une différence notable entre la zone interne, bien conservée et la zone superficielle, chaulée, qui présente des symptômes d'altération. Il y a un grand accroissement du sulfate de calcium dans la zone externe, comme en général de tous les sels solubles. Le seul qui soit plus abondant à l'intérieur qu'à la surface est le magnésium; cela est dû au fait que le lavage est plus intense à la surface et qu'il fait disparaître très facilement le magnésium.

L'échantillon altéré occupe une position intermédiaire entre les deux zones du III et il a une teneur en sodium, potassium, chlorures et carbonates supérieure à celle du II. Les sulfates, le calcium et la silice, relativement abondants, sont plus considérables que dans la partie intérieure bien conservée, et le sont moins que dans la zone externe qui présente des symptômes d'altération. La teneur en chlorures n'est jamais très élevée, malgré la proximité de la mer, qui devrait avoir une influence perceptible si les sels provenaient de l'extérieur.

### Série 6. Albarracin.

Les deux roches que l'on emploie comme matériaux de construction à Albarracin sont le « rodéno » et le calcaire. La première est surtout utilisée pour les pavements et les petits édifices. Elle s'altère facilement et se détache en couches parallèles au lit.

Presque tous les bâtiments sont édifiés au moyen du calcaire sur lequel la ville se trouve. Ce calcaire compact et dur a été utilisé pour la Cathédrale et les maisons voisines. Nous avons recueilli les échantillons suivants :

I. *Échantillon de la carrière sur laquelle est bâti Albarracin.* C'est un calcaire gris, compact, massif, d'une porosité de 3 %, à fracture conchoïdale, très dur. Au microscope, on observe une masse grise, homogène, avec des restes assez rares de foraminifères, dans lesquels le carbonate de calcium est cristallisé radialement. Cette masse est sillonnée de veines très fines de carbonate transparent, bien cristallisé, et il existe de vastes pores remplis de cristaux plus petits, bien formés, qui constituent parfois des macles polysynthétiques. Il y a des

accumulations d'oxyde de fer, irrégulières, qui, dans certains cas, imprègnent les restes organiques.

II. *Provient d'un socle dans une zone très altérée de la Cathédrale.* Ici, comme dans les bâtiments voisins, l'altération est constituée par le détachement de croûtes dures, en forme d'esquilles, qui suivent d'habitude le relief de la surface. Il y a de nombreuses couches superposées, qui alternent avec des couches blanches de sels. Les zones de pierre sont bien conservées et nettement délimitées; elles se séparent facilement les unes des autres à hauteur des couches blanches. Leurs dimensions varient beaucoup : certaines, très fines, n'ont qu'un millimètre d'épaisseur environ, et d'autres, plus d'un centimètre.

L'échantillon se compose de ces différentes croûtes, depuis les plus fines jusqu'aux plus épaisses. Au microscope, on voit que les zones de pierre bien conservée sont coupées par des couches de sels, que l'analyse chimique identifie au gypse (fig. 13). Ces couches semblent suivre les veines de carbonate de calcium transparent. Celui-ci a disparu, au moins en partie, même des pores aux cristaux grands et bien formés. Les anciens cristaux qui couvraient toute la surface ont été remplacés par une masse cristalline, faite de petits cristaux de sulfate de calcium. Seuls subsistent, sur les bords, les cristaux de carbonate rompus.

III. *Provient d'une maison proche de la Cathédrale.* C'est un morceau de pierre érodée, dépourvue de croûte. La surface présente des nodules réniformes qui se détachent facilement. En lame mince, la pierre apparaît identique au matériau de carrière; ce n'est que dans la couche limite et dans les crevasses que l'on peut voir la poussière blanche formée par les sels solubles.

IV. *Pierre bien conservée, voisine de la précédente.* Seule la surface présente quelques traces d'érosion. En lame mince, la roche apparaît identique au matériau de carrière, avec une grande quantité de pores entourés de cristaux bien formés de carbonate de calcium, sans veines claires. Elle conserve toute sa dureté, de même que la cassure conchoïdale du matériau frais.

Nous avons analysé les sels solubles de tous les échantillons. En voici les résultats :



SELS SOLUBLES

Pourcentages				
	I	II	III	IV
CO <sub>2</sub>	0,031	0,004	0,013	0,015
SiO <sub>2</sub>	0,040	0,049	0,042	0,023
Cl	0,008	0,162	0,274	0,242
SO <sub>3</sub>	0,037	4,981	1,020	0,250
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	0,181	0,430	0,187
CaO	0,077	3,160	0,944	0,329
MgO	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,016	0,258	0,184	0,134
K <sub>2</sub> O	0,018	0,112	0,204	0,075
	0,299	8,817	3,111	1,255

Milliéquivalents/100 g				
	I	II	III	IV
Acides				
CO <sub>2</sub>	0,70	0,09	0,29	0,34
SiO <sub>2</sub>	0,66	0,81	0,69	0,38
Cl <sub>2</sub>	0,12	2,28	3,85	3,40
SO <sub>3</sub>	0,46	61,10	12,73	3,12
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	1,67	3,97	1,72
Bases				
CaO	1,35	56,46	16,83	5,88
MgO	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,24	4,02	2,87	2,09
K <sub>2</sub> O	0,19	1,18	2,16	0,79

Il y a une forte augmentation de tous les oxydes, à l'exception des carbonates, de la silice et du magnésium.

Les carbonates diminuent d'une façon appréciable, et cette diminution est parallèle à l'augmentation des sulfates et du calcium. Ainsi l'échantillon II, qui a la plus forte teneur en calcium, contient des carbonates en quantité extrêmement réduite. Dans les III et IV, à mesure que le calcium décroît, la teneur en carbonates augmente, sans atteindre cependant plus de la moitié de la teneur du matériau

frais. Les variations de la teneur en silice ne sont pas fonction de celles des autres oxydes, ni du profil. L'oxyde de magnésium n'apparaît dans aucun des échantillons de manière perceptible.

L'échantillon II, correspondant à la zone de croûtes, est celui qui a la plus forte teneur en sels solubles; le gypse peut constituer jusqu'à 90 % de ceux-ci, ensuite viennent les chlorures, les nitrates et le sodium avec 6,3 %.

Dans le III, avec altération notable mais sans formation de croûtes, le gypse représente 63 % du total, contre 28 % pour les chlorures, les nitrates et le sodium.

Dans le IV, bien conservé, les sulfates et le calcium perdent de l'importance par rapport aux autres oxydes : ils n'atteignent pas 50 %.

La comparaison entre le III et le IV, qui sont voisins et présentent des états d'altération distincts, permet d'affirmer que toute la différence réside dans la teneur en sulfates, calcium, nitrates et potassium, tandis que les autres oxydes ont des valeurs très semblables.

Seul l'anhydride silicique subit une augmentation significative dans la roche érodée.

Entre les deux échantillons érodés II et III, dont les types d'altération sont différents, il faut remarquer l'accroissement des sulfates, du calcium et du sodium, en ce qui concerne la roche couverte de croûtes, et, parallèlement, une diminution de la quantité de chlorures, de nitrates et de potassium.

### Série 7. Cathédrale de Léon.

Elle est bâtie au moyen d'un calcaire provenant de Boñar, à 60 km de Léon. Cette pierre, qui a une forte teneur en argile, est d'une couleur ocre clair. Deux types d'altération se manifestent : formation de croûtes très dures et fines, qui forment des ampoules, sur les pierres à grain fin comme celles utilisées pour les sculptures et, plus fréquemment, conversion en sable de vastes zones qui couvrent plusieurs pierres. Ce deuxième processus est très rapide et très intense. On l'observe déjà sur des pierres mises en place au siècle dernier.

Nous avons recueilli trois échantillons, dont voici la description :

I. *Matériau de la carrière de Boñar*, qui est utilisé pour la restauration en cours. La roche a une couleur grise qui à certains endroits

passé à l'ocre, sans doute à cause de l'oxyde de fer. Sa porosité est relativement élevée : 18 % elle est dure, et sa teneur en argile et en fer varie notablement d'une zone à l'autre. Le microscope révèle des cristaux de carbonate bien formés et très transparents, cimentés par du carbonate ou de l'argile.

Cette dernière est souvent présente aux endroits où deux cristaux se touchent, mais parfois aussi sous forme d'inclusions à l'intérieur des cristaux. Les pores sont très irréguliers, en ce qui concerne tant leur forme que leur distribution et ils correspondent souvent aux interstices qui séparent les cristaux.

II. *Échantillon d'une pierre placée au siècle dernier dans la Cathédrale.* Son aspect est très semblable à celui du matériau de carrière. La couleur grise s'est transformée en ocre, et les zones qui comportent des imprégnations d'oxyde de fer se sont obscurcies. A part la couche sableuse externe, la pierre est bien conservée et garde une résistance identique à celle du matériau frais.

SELS SOLUBLES

Pourcentages			
	I	II	III
CO <sub>2</sub>	0,022	0,004	0,013
SiO <sub>2</sub>	0,045	0,059	0,030
Cl	0,016	0,012	0,028
SO <sub>2</sub>	—	0,425	0,135
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003	0,001	0,010
CaO	0,040	0,250	0,058
MgO	0,030	0,062	—
Na <sub>2</sub> O	0,024	0,020	0,080
K <sub>2</sub> O	0,014	0,028	0,077
	0,194	0,861	0,421

III. *Pierre primitive de la Cathédrale* (fig. 15), provenant du même endroit que les précédentes. Elle est de couleur ocre foncé, le gris ayant disparu totalement. Elle a perdu de sa consistance et s'émiette facilement entre les doigts, qu'elle noircit d'argile. Le résidu insoluble dans l'acide est beaucoup plus important dans cet échantillon que dans les précédents; il constitue une masse argileuse considérable,

de couleur foncée. La pierre présente à la surface des croûtes très irrégulières, de quelques millimètres d'épaisseur, sans couches sableuses intermédiaires. Elle contient de grands cristaux de carbonate de calcium, bien formés et nets, qui recouvrent l'intérieur des orifices. Ceci la différencie des précédentes et nous croyons qu'elle est d'une autre nature. Au microscope on peut voir que son grain est plus fin, les zones d'argile intercrystallines plus fréquentes et d'une teinte foncée en raison de l'oxyde de fer.

Milliéquivalents/100 g			
	I	II	III
Acides			
CO <sub>2</sub>	0,49	0,09	0,29
SiO <sub>2</sub>	0,74	0,98	0,49
Cl <sub>2</sub>	0,22	0,16	0,39
SO <sub>2</sub>	—	5,30	1,68
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,01	0,09
Bases			
CaO	0,71	4,45	1,03
MgO	0,74	1,53	—
Na <sub>2</sub> O	0,37	0,31	1,24
K <sub>2</sub> O	0,14	0,28	0,77

L'attention est attirée par l'échantillon III, roche plus ancienne et qui présente des signes d'altération plus poussée, mais dont la teneur en sels solubles est moindre que dans une pierre postérieure et mieux conservée, comme le II. La seule explication possible est que le lavage a duré plus longtemps pour le III, ou bien que cet échantillon est différent des autres par son origine même.

Dans les deux pierres on remarque une teneur relativement élevée en sulfates : peu importants dans l'échantillon I, ils deviennent l'ion le plus abondant dans les deux autres.

Le calcium suit une évolution semblable, quoique moins marquée.

Le magnésium double dans l'échantillon II et disparaît totalement dans le III. La facilité avec laquelle il passe à l'état soluble et disparaît se constate dans presque tous les échantillons. Ici la teneur primitive a augmenté dans l'échantillon qui a été soumis pendant un siècle aux intempéries, mais dans le plus ancien, qui a supporté plus longtemps les effets de l'atmosphère, le magnésium a disparu totalement.

Les carbonates diminuent proportionnellement à l'augmentation des sulfates et du calcium.

La teneur en chlorures et en nitrates est toujours très faible et même inférieure à celle du matériau frais.

**Série 8. Ministère de l'Éducation nationale à Madrid.**

La façade est couverte d'un calcaire de teinte claire qui fonce rapidement. Malgré la jeunesse du bâtiment, l'altération a progressé si rapidement qu'il a fallu remplacer presque toutes les pierres. Nous n'avons pas pu obtenir le matériau de carrière, mais seulement des échantillons de la façade à différents stades d'altération.

Le phénomène principal est la conversion en sable. De plus, les zones externes se sont obscurcies considérablement à la suite du dépôt de poussière et de charbon. Des croûtes ne se sont formées que dans des zones isolées qui occupent une surface très réduite.

Ce calcaire est constitué de foraminifères cimentés par du carbonate de calcium, entre lesquels subsistent des pores abondants et irréguliers. La porosité est forte, 31 %. Dans la zone externe les pores sont remplis par des cristaux très petits de sels solubles, surtout de gypse.

Nous avons analysé les sels solubles de la zone interne (I) et de la zone externe (II) avec les résultats suivants :

**SELS SOLUBLES**

Pourcentages			Milliéquivalents/100 g		
	I	II		I	II
CO <sub>2</sub>	0,039	0,015	Acides		
SiO <sub>2</sub>	0,057	0,33	CO <sub>2</sub>	0,88	0,34
Cl	0,25	0,039	SiO <sub>2</sub>	0,94	0,54
SO <sub>3</sub>	0,062	4,980	Cl <sub>2</sub>	0,35	0,54
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	0,005	SO <sub>3</sub>	0,78	62,20
CaO	0,084	3,473	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,04
MgO	0,023	0,022	Bases		
Na <sub>2</sub> O	0,048	0,032	CaO	1,50	61,92
K <sub>2</sub> O	—	—	MgO	0,57	0,54
			Na <sub>2</sub> O	0,74	0,49
			K <sub>2</sub> O	—	—
	0,340	8,599			

La teneur en sels solubles est 25 fois plus forte dans la zone externe qu'à l'intérieur.

L'augmentation concerne uniquement les sulfates et le calcium et est donc très importante. Ces deux sels représentent 98 % des sels solubles de la zone externe, contre 41 % seulement à l'intérieur.

A côté de cette augmentation énorme, on voit diminuer tous les autres sels solubles, sauf les nitrates et les chlorures. La perte la plus sensible est celle des carbonates; le magnésium demeure constant; le potassium est absent des deux échantillons.

### Série 9. Lérida (calcaire).

Il s'agit d'un calcaire blanc, compact et résistant, utilisé actuellement comme matériau de construction dans de nombreux édifices, entre autres à l'Université du Travail de Tarragone.

Nous avons choisi ces échantillons parce que ce calcaire prend vite une couleur très foncée tout en se conservant bien, à l'exception d'une fine couche superficielle qui présente des symptômes d'altération.

Nous donnons ci-dessous la description des deux échantillons recueillis :

I. *Pierre de carrière*. C'est un calcaire blanc, relativement poreux (19 %), qui se taille facilement.

#### SELS SOLUBLES

Pourcentages			Milliéquivalents/100 g		
	I	II		I	II
CO <sub>2</sub>	0,035	0,017	Acides		
SiO <sub>2</sub>	0,051	0,042	CO <sub>2</sub>	0,79	0,38
Cl	0,033	0,019	SiO <sub>2</sub>	0,84	0,69
SO <sub>3</sub>	0,022	0,420	Cl <sub>2</sub>	0,36	0,26
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,011	0,001	SO <sub>3</sub>	0,27	5,24
CaO	0,061	0,074	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,01
MgO	0,038	0,028	Bases		
Na <sub>2</sub> O	0,040	0,202	CaO	1,10	1,31
K <sub>2</sub> O	0,028	0,175	MgO	0,94	0,69
			Na <sub>2</sub> O	0,62	3,17
			K <sub>2</sub> O	0,28	1,75
	0,319	0,978			

On voit au microscope qu'il est composé de restes organiques très altérés, cimentés par une masse de grands cristaux, bien formés, de carbonate de calcium. Les cristaux sont grands surtout au centre des grands espaces et ils deviennent plus petits à mesure que l'on se rapproche des bords. Les pores, larges et irréguliers, sont entourés de cristaux de carbonate.

II. *Provient d'un édifice construit depuis près de 6 ans.* La pierre est bien conservée, sauf la surface, obscurcie, qui est devenue un peu moins lisse. Au microscope, elle apparaît identique à la précédente.

Il y a diminution de tous les anions, sauf le sulfate qui augmente beaucoup, passant de 8 % du total de milliéquivalents acides dans l'échantillon I à 79 % dans le II. La perte de carbonates qui accompagne toujours l'accroissement des sulfates et du calcium est ici de la moitié; étant donné que le calcium ne subit qu'une faible augmentation, il semble que les variations des carbonates soient liées surtout à celles des sulfates. Il faut noter ici la forte augmentation des alcalins qui, d'habitude, diminuent en surface. Peut-être s'agit-il dans ce cas du premier stade de l'accumulation des sels à la surface, puisque la pierre est mise en œuvre depuis peu de temps. Plus tard, la teneur en sodium et en potassium diminuera et permettra la forte augmentation du calcium qui apparaît dans d'autres échantillons.

#### Série 10. Colisée de Nîmes.

Nous incluons cet échantillon parce qu'il est un bon exemple de croûte externe. C'est un calcaire de teinte claire, dont la teneur en argile est assez élevée. Il se couvre d'une croûte externe fine, dure, fortement fixée, de couleur noire. Les sels solubles s'accumulent dans les crevasses de la pierre, très fréquentes dans la zone externe.

A l'examen microscopique on voit un calcaire organique; les restes fossiles, remplis de carbonate de calcium clair, sont difficiles à caractériser. Il semble y avoir des globigérines et des fragments d'échinodermes. Dans les préparations correspondant à la zone des croûtes apparaissent une série de bandes parallèles différenciées (fig. 16).

La première bande, encore à l'intérieur de la pierre, est décolorée par rapport aux zones internes de celle-ci; son épaisseur est d'un demi

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

à un quart de millimètre. La bande voisine, externe, est foncée et fine; elle suit fidèlement la surface limite des cristaux qui forment la dernière couche de la pierre; elle est donc irrégulière. La couche suivante, très régulière sur toute la surface, a un quart de millimètre d'épaisseur; elle a une teinte ocre clair, avec des taches noires de charbon, petites et nombreuses. A la lumière polarisée elle se résout en un ensemble de très petits cristaux qui avoisinent des substances amorphes. Elle est composée de carbonate de calcium, d'argile et de cristaux de quartz; ces derniers ont peut-être été apportés par l'air. La composition chimique des sels solubles de la croûte permet d'affirmer que celle-ci contient du gypse ou de l'anhydrite, bien qu'on ne puisse pas l'observer au microscope. Des couches pareilles se superposent, de plus claires alternant avec de plus foncées. Il y a des crevasses qui suivent des directions parallèles à la surface externe de la pierre. La figure 16 montre à gauche la pierre, à droite la croûte.

SELS SOLUBLES

Pourcentages			Milliéquivalents/100 g		
	I	II		I	II
			Acides		
CO <sub>2</sub>	0,030	ind.	CO <sub>2</sub>	0,68	—
SiO <sub>2</sub>	0,022	0,061	SiO <sub>2</sub>	0,36	1,01
Cl	0,162	0,211	Cl <sub>2</sub>	2,28	2,97
SO <sub>3</sub>	0,022	4,830	SO <sub>3</sub>	0,27	60,45
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,500	0,234	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,62	2,16
CaO	0,186	3,095	Bases		
MgO	—	0,009	CaO	3,32	55,20
Na <sub>2</sub> O	0,280	0,392	MgO	—	0,22
K <sub>2</sub> O	0,113	0,217	Na <sub>2</sub> O	4,46	6,12
			K <sub>2</sub> O	1,20	2,16
	1,315	8,838			

On remarque tout d'abord la grande différence entre la quantité de sulfate à l'intérieur et à la surface : ion le plus rare à l'intérieur, il devient le plus abondant en surface. Dans l'échantillon I, le sulfate ne représente que 1,7 % du total des sels solubles, tandis que dans le II, il atteint 50 %. Parmi les bases, l'oxyde de calcium a un comportement semblable.



Étant donné les quantités des autres acides et bases présents, il est évident que dans l'échantillon II une grande partie du sulfate constitue du gypse ou de l'anhydrite.

Deux oxydes seulement diminuent quand on passe de l'échantillon I au II : le carbonique et le nitrique. Les carbonates disparaissent pratiquement et l'extrait aqueux de l'échantillon II est presque neutre. Les nitrates — l'anion le plus abondant du I — diminuent notablement dans le II, tant en valeur relative qu'en valeur absolue. Tous les autres oxydes augmentent en valeur absolue, tandis qu'ils diminuent en valeur relative. L'augmentation la plus notable est celle de la silice, qui arrive à une valeur supérieure à la normale.

La composition des sels est totalement différente dans les deux échantillons. Dans le I, intérieur, se détachent les chlorures et les nitrates de sodium et de calcium, suivis par le potassium. Dans le II, au contraire, c'est le sulfate de calcium qui domine, et les chlorures et nitrates de sodium et de potassium sont présents en quantités de loin inférieures.

### Série 11. Calatorao.

Voici un cas d'érosion naturelle qui a atteint un stade avancé.

I. *Le calcaire noir typique de Calatorao*, connu sous le nom de *marbre de Calatorao*, se présente sous deux formes totalement différentes. Tout d'abord, le calcaire dur, compact et homogène que l'on utilise comme matériau de construction. Il est très riche en hydrocarbures, qui lui donnent sa couleur foncée, et, en se brisant, il dégage une forte odeur d'acide sulfhydrique. Sa porosité est très réduite (3 %). Il est sillonné de quelques veines blanches et fines.

Le microscope révèle une pierre formée de restes organiques très altérés et donc difficiles à reconnaître. Ils se sont transformés en une masse de cristaux de carbonate de petites dimensions. Certains, fins et allongés, ont la même orientation optique sur toute leur longueur. Les veines blanches sont formées de cristaux très nets, plus grands que les autres. Il y a des cristaux de quartz très abondants, petits et anguleux, et aussi beaucoup d'imprégnations de fer.

II. *Dans les zones de calcaire altéré*, les caractéristiques sont très différentes. La couleur est maintenant un gris un peu rougeâtre.

ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

La pierre se soulève par lames minces qui rappellent les fractures de l'ardoise et qui se détachent facilement. Dans les espaces qui séparent les couches de pierre, les sels s'accumulent. On les trouve aussi dans les zones superficielles, où apparaissent des croûtes externes dures, résistantes, bien fixées, de ton clair, en général perpendiculaires au lit de la pierre. Au microscope la pierre apparaît identique à la précédente, mais sillonnée par les lignes des crevasses. La zone des croûtes externes est formée de grands cristaux polyédriques de carbonate à certains endroits et, à d'autres bien délimités, d'argile et de quartz en cristaux très petits.

Les crevasses sont abondantes et suivent d'habitude les lignes de séparation entre les zones de carbonate et celles d'argile et de quartz (fig. 17).

SÈLS SOLUBLES

Pourcentages			Milliéquivalents/100 g		
	I	II		I	II
CO <sub>2</sub>	0,017	0,035	Acides		
SiO <sub>2</sub>	0,029	0,039	CO <sub>2</sub>	0,38	0,79
Cl	0,003	0,270	SiO <sub>2</sub>	0,48	0,64
SO <sub>3</sub>	0,012	0,375	Cl <sub>2</sub>	0,04	3,80
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003	0,037	SO <sub>3</sub>	0,14	5,72
CaO	0,047	0,311	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,34
MgO	0,006	—	Bases		
Na <sub>2</sub> O	0,006	0,266	CaO	0,84	5,56
K <sub>2</sub> O	0,005	0,080	MgO	0,15	—
			Na <sub>2</sub> O	0,09	4,15
			K <sub>2</sub> O	0,05	0,80
	0,128	1,413			

Les résultats montrent une forte augmentation de tous les oxydes à l'exception du magnésium qui, comme nous l'avons vu à plusieurs reprises, finit par disparaître.

Les différences les plus significatives concernent les sulfates et les chlorures parmi les acides, le calcium et le sodium parmi les bases. Les variations des carbonates et de la silice sont moindres; elles peuvent d'ailleurs être dues, dans le cas de la silice, à sa grande abondance

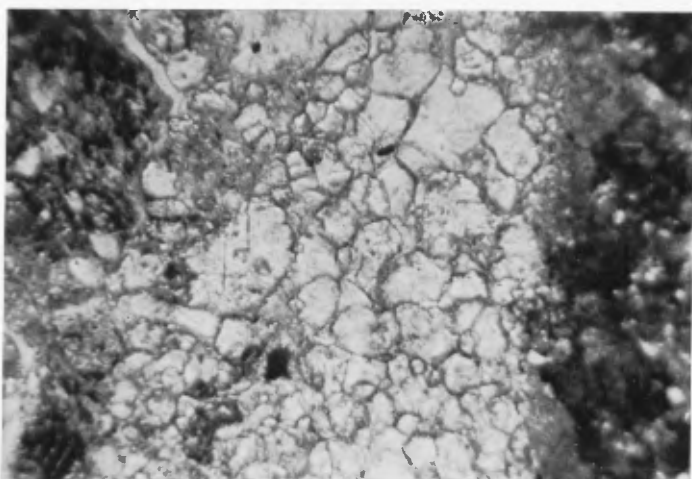


FIG. 17 (p. 80) — Calcaire de Calatorao, Saragosse. Croûte externe formée de carbonate de calcium, d'argile et de quartz. Nicols parallèles  $\times 35$

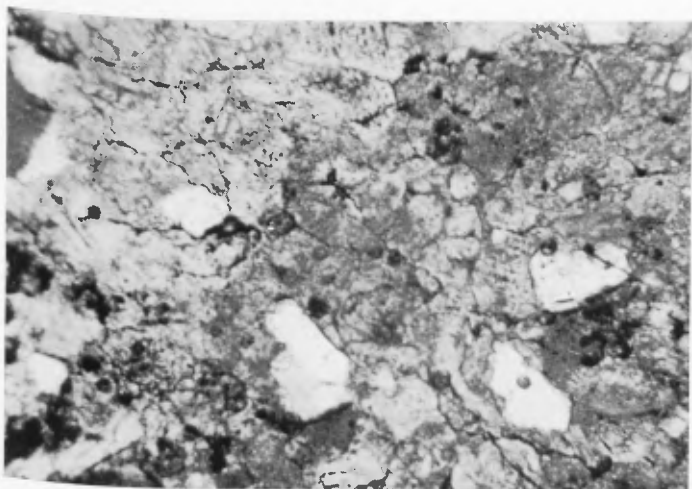


FIG. 18 (p. 82) — Grès à ciment calcaire. Chapelle des Vélez, Cathédrale de Murcie. Formation de crevasses suivant les contours du ciment calcaire. Nicols parallèles,  $\times 35$ .



FIG. 19. (p. 82) — Cathédrale de Murcie. Conversion superficielle en sable.

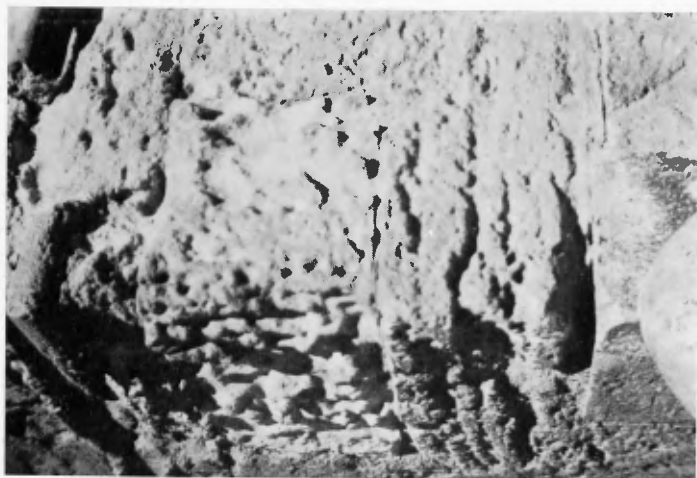


FIG. 20 (p. 85) — Cathédrale de Grenade. Formation de sillons et de cavités.



FIG. 21 (p. 85) — Église de Saint Jérôme, Grenade. Sillons parallèles au lit.

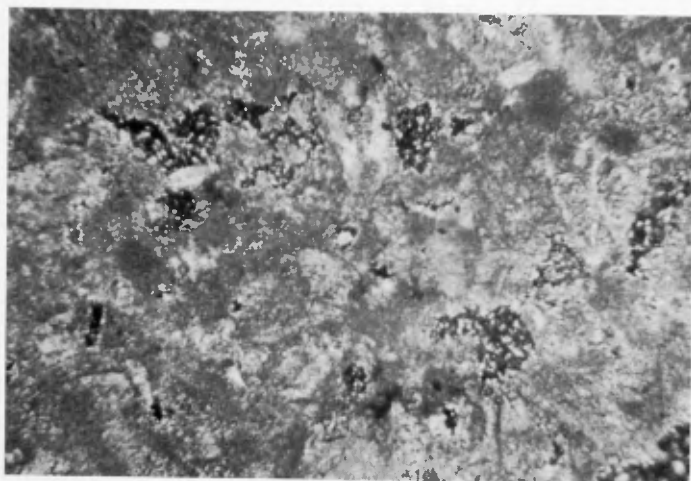


FIG. 22 (p. 85) — Cathédrale de Grenade. Crevasses et pores avec des cristaux de sels solubles. Nicols croisés,  $\times 35$ .

dans la zone des croûtes et, dans les deux cas, au fait que la structure de la roche étant beaucoup plus ouverte, carbonates et silice peuvent se dissoudre plus facilement.

En milliéquivalents, les chlorures ne représentent que 2 % dans le premier cas, tandis que dans le second ils passent à 18 %; le sulfate va de 6 % à 26 %; le calcium subit une baisse de 40 % à 25 % en valeur relative, tout en augmentant en valeur absolue. Enfin le sodium passe de 4 à 19 %. L'augmentation des nitrates et du potassium, peu importante en valeur absolue, l'est encore moins en valeur relative.

Comme toujours, le sulfate devient l'anion le plus important et le calcium devient le cation le plus abondant; ils sont suivis dans ce cas par les chlorures et le sodium.

## Série 12. Cathédrale de Murcie.

Elle est bâtie au moyen d'un grès calcaire de Torre de Guil, à teneur en quartz peu élevée, avec une stratification très nette. L'altération est très intense, le phénomène le plus clair étant la conversion en sable. Ceci peut se produire dans toute la masse de la pierre ou, ce qui est plus fréquent, à la surface. La roche devient totalement méconnaissable, avec des dépressions circulaires de 2 à 4 cm de diamètre, recouvertes d'une couche de sable légèrement noirci qui contraste avec le reste de la pierre, très blanche.

Voici la description des échantillons :

I. *Matériau frais de la carrière de Torre de Guil.* La roche est signalée à la feuille 933 de la Carte géologique d'Espagne sous le nom de burdigalien. C'est une pierre calcaire qui contient beaucoup de quartz, qui a une porosité très élevée (37 %), de couleur blanc sale et dont la stratification est évidente. Au microscope la masse apparaît composée de grains de quartz séparés les uns des autres et cimentés par des cristaux très irréguliers de carbonate de calcium. Les cristaux sont formés de restes organiques parmi lesquels les globigérines sont seules identifiables; les autres sont fort déchiquetés. Il y a aussi de petits cristaux bien formés. La pierre est sillonnée de pores très abondants, irréguliers, recouverts de très petits cristaux de carbonate.

La dimension des grains de quartz, des cristaux de carbonates et des pores varie beaucoup d'une zone à l'autre de la carrière.

II. *Cet échantillon est un fragment d'une pierre* provenant de la base de la tour de la Cathédrale, pris à 10 ou 15 cm de la surface. Quoique la zone externe soit altérée, la zone profonde s'est bien conservée. La pierre a perdu un peu de sa consistance; les grains de quartz se détachent facilement. La porosité est un peu moins forte : 26 %. En lame mince, cet échantillon est identique au I.

III. *Provient de l'intérieur de la Cathédrale, à la chapelle des Velez.* Il a perdu toute cohésion et se présente sous forme de conglomérat sableux, de teinte jaunâtre, qui s'émiette très facilement. Au microscope, on constate que les cristaux du carbonate de cimentation sont morcelés, avec des crevasses qui suivent les lignes d'exfoliation, tandis que les résidus organiques et le quartz n'ont pas subi de changement appréciable (fig. 18).

IV. Un pinacle de quelque 50 cm de long, très altéré, qui a totalement perdu sa forme primitive. Il présente des dépressions semi-circulaires profondes, très proches les unes des autres, ayant de 3 à 5 cm de diamètre (fig. 19). Celles-ci sont recouvertes d'une couche d'un millimètre de sable de teinte grise qui se détache facilement et fait voir la pierre blanche sous-jacente. La zone interne est bien conservée; elle garde sa dureté, et en lame mince, elle est identique au matériau de carrière. Les pores sont partiellement remplis de poussière blanche. La zone superficielle montre, en lame mince, une structure générale identique, mais la surface a subi une transformation notable : des petits morceaux s'en sont détachés et toute la zone limite est remplie de poussière cristalline, trop petite pour être identifiable au microscope. Tous les pores sont remplis d'une même masse, probablement faite de carbonate de calcium et de sulfate de sodium et de calcium. Nous avons recueilli des sels solubles de la zone interne à 5 cm de la surface (IVa), de la zone superficielle à 1 cm de la surface (IVb) et de la zone sableuse qui recouvre les orifices (IVc).

Il y a une grande augmentation de tous les sels solubles depuis l'échantillon de carrière jusqu'aux diverses zones altérées. Pour le carbonate l'augmentation est identique dans tous les échantillons et semblable dans le cas du sodium et du potassium, sauf pour le II. La silice soluble a un comportement intéressant. D'habitude les valeurs

SELS SOLUBLES

Pourcentages						
	I	II	III	IVa	IVb	IVc
CO <sub>2</sub>	0,011	0,013	0,020	0,020	0,022	0,020
SiO <sub>2</sub>	0,017	0,041	0,048	0,044	0,062	0,056
Cl	0,013	0,267	0,400	0,358	0,340	0,525
SO <sub>3</sub>	—	—	0,197	0,040	0,040	0,990
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,003	0,187	0,312	0,235	0,122	0,140
CaO	0,004	0,183	0,356	0,207	0,218	0,938
MgO	—	0,009	0,013	0,029	0,029	0,022
Na <sub>2</sub> O	—	0,126	0,445	0,307	0,299	0,598
K <sub>2</sub> O	0,003	0,125	0,066	0,042	0,046	0,047
	0,091	0,951	1,857	1,282	1,778	3,336

Milliéquivalents/100 g						
	I	II	III	IVa	IVb	IVc
<b>Acides</b>						
CO <sub>2</sub>	0,24	0,29	0,45	0,45	0,49	0,45
SiO <sub>2</sub>	0,28	0,68	0,79	0,73	1,03	0,93
Cl <sub>2</sub>	0,18	3,75	5,63	5,04	4,78	7,39
SO <sub>3</sub>	—	—	2,40	0,49	0,49	13,93
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	1,72	2,88	2,17	1,12	1,29
<b>Bases</b>						
CaO	0,80	3,27	6,34	3,70	3,88	16,72
MgO	—	0,22	0,32	0,71	0,71	0,54
Na <sub>2</sub> O	—	2,09	6,95	4,79	4,67	9,34
K <sub>2</sub> O	0,03	1,33	0,71	0,45	0,49	0,50

n'ont aucune relation avec le profil. Mais ici il y a une augmentation notable entre le matériau de carrière et les zones altérées et, parmi celles-ci, selon la proximité de la surface.

C'est le sulfate de sodium qui subit l'accroissement le plus important : absent dans le matériau frais, il devient le plus abondant des oxydes dans les zones altérées. Cela fait supposer qu'il provient de l'extérieur, fait difficilement explicable, ou bien qu'une facilité de migration extraordinaire lui permet de s'accumuler à la surface.

## ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

On remarque l'homogénéité de la répartition des sulfates dans l'échantillon IV à la zone interne, en contraste avec la forte concentration superficielle et avec l'absence de ce sel dans l'échantillon II à 15 cm de la surface.

Le comportement des nitrates est très semblable à celui des chlorures. Abondants dans la zone interne, ils diminuent dans la zone voisine de la surface, puis ils redeviennent plus importants à la surface même. La présence de concentrations si fortes de chlorures et de nitrates fait penser à l'intervention de processus biologiques.

L'oxyde de calcium suit, dans ses variations, les normes générales de distribution dans le profil, avec une augmentation progressive à mesure que l'on se rapproche de la surface. L'oxyde de magnésium, comme il arrive souvent, est plus rare dans la zone superficielle que dans la partie interne. Il est difficile de déterminer quels sont les oxydes qui s'unissent entre eux pour former des sels. La seule chose que l'on puisse affirmer avec certitude est que les oxydes de carbone et de silice sont unis aux alcalins; sinon, ils ne seraient pas solubles. On peut aussi supposer qu'il existe du gypse, du sulfate de sodium et des chlorures et nitrates de sodium et de calcium.

Le comportement du sodium, des nitrates et des chlorures suggère qu'il existe une zone de lavage proche de la surface et une autre zone d'accumulation à la surface même.

### ANALYSES TOTALES

	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
I	40,12	7,90	0,74	0,31	51,31	0,63
III	41,74	6,97	0,85	0,10	51,27	ind.

Le phénomène le plus net est la disparition de l'oxyde de magnésium qui, nous l'avons vu, est habituelle.

L'oxyde de fer aussi a diminué notablement; les autres différences sont trop petites pour être significatives.



### Série 13. Grenade.

La cathédrale de Grenade est bâtie, tout comme de nombreux édifices de la ville, au moyen d'un calcaire riche en quartz provenant de la région de Baeza, dans la Sierra Magina. Selon la carrière d'origine, la pierre peut être un calcaire riche en quartz ou bien en grès.

I. *Matériau frais de la carrière d'Aznaitin*, très souvent employé aujourd'hui. C'est un calcaire à forte teneur en quartz. Celui-ci forme des grains anguleux, cimentés par des cristaux de carbonate de calcium, avec une grande abondance de restes fossiles, globigérines et fragments d'algues. La porosité est grande : 31 %, les pores sont petits et irréguliers. On trouve des inclusions abondantes d'oxyde de fer, surtout dans les restes organiques.

II. *Fragment qui s'est détaché seul de la Cathédrale*. L'altération la plus fréquente est constituée par la formation de sillons en couches parallèles au lit, quand celui-ci est horizontal, et par des dépressions et des orifices profonds, quand le lit est vertical. Dans beaucoup de pierres, la surface primitive a disparu totalement. Les deux photos correspondent à la Cathédrale (fig. 20) et à l'Église de St-Jérôme (fig. 21). Toutes deux proviennent d'une zone située à moins de 3 m du sol, c'est-à-dire d'une zone altérée. A cet endroit de la Cathédrale, la pierre inférieure a été remplacée. Dans les deux bâtiments, les pierres, situées là où l'humidité du sol ne peut parvenir, présentent un bon état de conservation, sauf quand l'humidité peut provenir d'une autre origine, par exemple de coulées d'eau, etc.

Il se forme aussi des croûtes irrégulières qui divisent la pierre en plusieurs couches superposées. La pierre s'ouvre par plaques et d'importants morceaux se détachent.

Au microscope, elle apparaît identique au matériau de carrière, bien que son grain soit plus gros et que des crevasses suivent des directions parallèles à la surface aux endroits où la pierre a éclaté par plaques (fig. 22). Les crevasses sont partiellement remplies de cristaux de sels solubles. Ceci est surtout évident au Séminaire de Baeza, où les pores semblent plus remplis que ceux de l'échantillon de Grenade (fig. 23). A Baeza, nous n'avons pas pu nous procurer un volume suffisant pour faire l'extrait aqueux.

ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

III. *Porte Elvira*. La partie inférieure des murs présente des altérations très profondes, irrégulières, avec des zones remplies de sable. La pierre a perdu de sa consistance et se brise facilement. Elle est un peu différente des échantillons antérieurs; au microscope on observe un calcaire de structure très poreuse (tuffeau), formé de petites stalactites de carbonate de chaux brusquement rompues à certains endroits. La zone externe est très assombrie et elle a perdu sa forme primitive, présentant une surface très irrégulière.

SELS SOLUBLES

Pourcentages			
	I	II	III
CO <sub>2</sub>	0,028	0,024	0,060
SiO <sub>2</sub>	0,041	0,023	0,048
Cl	0,012	0,011	1,050
SO <sub>3</sub>	—	0,040	0,625
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,032	0,035	1,120
CaO	0,046	0,102	1,178
MgO	0,011	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,018	0,006	0,552
K <sub>2</sub> O	0,009	0,007	0,491
	0,197	0,248	5,124

Milliéquivalents/100 g			
	I	II	III
Acides			
CO <sub>2</sub>	0,63	0,54	1,36
SiO <sub>2</sub>	0,68	0,38	0,79
Cl <sub>2</sub>	0,16	0,15	14,78
SO <sub>3</sub>	—	0,49	7,80
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29	0,32	10,36
Bases			
CaO	0,82	1,81	21,00
MgO	0,27	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,10	8,63
K <sub>2</sub> O	0,09	0,07	5,22

Le peu d'importance des sels dans l'échantillon II, qui provient pourtant d'une zone où l'on trouve des croûtes, fait penser que d'autres facteurs pourraient avoir une influence, notamment le gel.

#### Série 14. Poblet.

Le Monastère de Poblet est bâti avec un grès calcaire à grain fin, dont la teneur en quartz est variable, à tel point que dans certains cas il s'agit d'un calcaire parsemé de grains de quartz.

Le type d'altération courant est la formation de croûtes fines, qui suivent avec beaucoup de précision tous les contours de la taille et qui se détachent facilement.

Nous avons pris deux échantillons, dont voici la description :

I. Matériau de carrière que l'on utilise pour les réparations en cours et qui ressemble fort au matériau primitif, si ce n'est le même. Il s'agit d'un grès à grain très fin, de couleur ocre claire qui passe avec le temps au gris plus ou moins foncé. C'est une pierre très poreuse (7 %).

Au microscope, on voit une masse de cristaux de quartz et de carbonate; les premiers sont arrondis, les seconds, grands et bien formés. Ils sont cimentés par des cristaux plus petits, qui laissent subsister quelques pores irréguliers et de dimensions réduites. Il existe des imprégnations d'oxyde de fer très concentré dans de petites zones bien délimitées.

II. Une croûte convexe, dure, formée de trois couches superposées, ayant au total 1 cm d'épaisseur environ.

Les couches se séparent facilement l'une de l'autre; il existe entre elles des zones blanches très intenses, surtout vers l'intérieur. Les croûtes sont fort homogènes.

Le microscope révèle une pierre identique au matériau de carrière, mais les zones de croûtes présentent des crevasses abruptes, séparées par des cristaux de sels solubles. Les bords de ces crevasses correspondent parfaitement l'un à l'autre. Il semble que rien ne s'est dissous, que les cristaux se sont séparés brusquement, sans se rompre, aux bords des grands cristaux, avec fractures du ciment de carbonate de chaux (fig. 24).

III. Efflorescences blanches qui proviennent de la zone de joints entre les pierres. Il se peut que les matériaux dont ces efflorescences sont composées ne proviennent pas tous des pierres, mais que certains viennent du mortier. Par leur position, elles n'ont pu être lavées par l'eau de pluie.

SELS SOLUBLES

Pourcentages				Milliéquivalents/100 g			
	I	II	III		I	II	III
CO <sub>2</sub>	0,022	0,011	0,140	Acides			
SiO <sub>2</sub>	0,034	0,042	0,215	CO <sub>2</sub>	0,49	0,24	3,18
Cl	0,008	0,038	0,625	SiO <sub>2</sub>	0,56	0,69	3,58
SO <sub>3</sub>	ind.	0,569	13,418	Cl <sub>2</sub>	0,11	0,53	8,80
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,001	0,038	0,560	SO <sub>3</sub>	—	7,11	167,60
CaO	0,049	0,388	1,675	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,35	5,18
MgO	—	0,007	4,785	Bases			
Na <sub>2</sub> O	0,015	0,050	1,012	CaO	0,87	6,92	29,86
K <sub>2</sub> O	0,006	0,027	2,120	MgO	—	0,17	118,66
				Na <sub>2</sub> O	0,23	0,78	15,77
				K <sub>2</sub> O	0,06	0,28	22,49
	0,135	1,170	24,548				

La quantité de sels solubles est dix fois plus grande dans la zone des croûtes que dans le matériau de carrière. Comme toujours, l'augmentation la plus notable concerne les sulfates et le calcium. On observe la diminution des carbonates qui accompagne toujours l'accroissement du gypse. Les sulfates varient depuis des traces jusqu'à 81 % des équivalents acides. Par contre l'oxyde de calcium, en face des oxydes basiques, reste constamment dans un même rapport, environ 80 %.

Puisque le magnésium augmente, cela signifie que les oxydes de sodium et de potassium diminuent par rapport au total des oxydes, bien qu'ils subissent un accroissement en valeur absolue.

Le gain en magnésium est remarquable, puisque c'est l'inverse qui se produit d'habitude. Ceci est peut-être dû à ce que les croûtes sont très massives, en raison de la porosité peu élevée de la pierre et de l'absence de ruptures ou de discontinuités dans ces croûtes; cela

fait que les sels sont totalement renfermés, sans contact avec l'extérieur et sans qu'il puisse y avoir de lavage.

De toute façon, la facilité avec laquelle le magnésium est éliminé par le lavage est confirmée par l'échantillon III. Ici, logiquement, les sels les plus solubles, ceux qui émigrent les premiers de la roche, doivent constituer le pourcentage le plus important, d'autant plus que dans ces échantillons il n'y a pas de lavage postérieur par l'eau de pluie. Le magnésium est présent en quantité considérable; il est de loin la plus importante de toutes les bases (plus de 60 %).

Parmi les anions, les sulfates atteignent 80% du total; il faut donc supposer que 60 % de tous les sels sont des sulfates de magnésium. Il paraît difficile d'expliquer l'origine de cette grande quantité de sulfates, puisqu'on en trouve très peu dans le matériau frais et que Poblet est situé dans une région isolée, en pleine campagne, dans une atmosphère dépourvue de gaz de combustion. La seule origine possible est alors le mortier, puisque les chaux et les ciments sont d'ordinaire riches en sulfates.

Quelle que soit l'origine de ces sels, il est prouvé que le sulfate de magnésium migre avec une facilité extraordinaire dans les solutions qui imprègnent la roche.

### Série 15. Alcañiz.

Il s'agit d'un grès oligocène, très semblable au précédent, mais dont la teneur en quartz est plus forte et le grain plus gros. Il est très répandu dans la région et on l'utilise souvent comme matériau de construction. Il a servi à construire le château d'Alcañiz. L'altération est très irrégulière. En général, ce n'est pas toute une pierre qui se corrode, mais des zones bien délimitées, suivant des strates (fig. 25).

Il ne se forme presque pas de croûtes; d'habitude la surface devient sableuse et se creuse d'une façon très irrégulière en formant des orifices et des sillons qui suivent la direction du lit. Les pierres en délit s'altèrent avec une grande rapidité et se détachent en couches parallèles au lit.

Les trois échantillons suivants ont été recueillis au château :

I. *Matériau de carrière*, provenant d'un chantier proche du village et utilisé pour les réparations en cours. D'une grande porosité (20 %),

dur et résistant, il a une schistosité manifeste. Au microscope on voit que les cristaux de quartz, arrondis, sont unis par de grands cristaux de carbonate de calcium. Il y a aussi des grains de carbonate dont la forme et la dimension ressemblent à celles du quartz; certains d'entre eux sont des résidus organiques difficiles à identifier. D'autre part on observe de fortes imprégnations d'oxyde de fer et quelques rares lames de mica blanc. Les cristaux laissent subsister entre eux de grands pores très irréguliers et anguleux.

II. *Provient d'une pierre dont une partie est bien conservée et l'autre altérée*; nous avons pris un morceau de la mieux conservée.

La surface est de toute façon transformée en sable, le ciment a disparu et il ne reste que les grains de quartz. La porosité est semblable à celle du matériau frais (19 %). La couleur est plus foncée que celle du matériau de carrière. Au microscope, on constate que le ciment calcaire a disparu en grande partie; les cristaux de quartz et de carbonate de calcium sont parfois totalement séparés. Le fer se trouve maintenant sur les parois des pores, en concrétions noueuses. L'analyse des sels solubles a été faite sur le sable de la surface.

SELS SOLUBLES

Pourcentages				Milliéquivalents/100 g			
	I	II	III		I	II	III
CO <sub>2</sub>	0,022	0,011	0,015	Acides			
SiO <sub>2</sub>	0,055	0,045	0,060	CO <sub>2</sub>	0,49	0,24	0,34
Cl	0,007	0,150	0,299	SiO <sub>2</sub>	0,91	0,74	0,99
SO <sub>2</sub>	0,017	0,380	0,554	Cl <sub>2</sub>	0,09	2,11	4,20
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	0,033	0,009	SO <sub>2</sub>	0,21	4,74	6,93
CaO	0,056	0,349	0,420	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,30	0,09
MgO	—	—	0,021	Bases			
Na <sub>2</sub> O	0,028	0,105	0,226	CaO	0,99	6,22	7,48
K <sub>2</sub> O	0,014	0,091	0,161	MgO	—	—	0,52
				Na <sub>2</sub> O	0,43	1,42	3,53
				K <sub>2</sub> O	0,14	0,91	1,74
	0,201	1,164	1,765				

III. *De la même pierre, la partie la plus altérée*. Elle se transforme facilement en sable, la couleur est foncée, et dans certaines zones il y a des croûtes, petites et irrégulières. La surface constitue une couche

sableuse. Microscopiquement, la roche est semblable à la précédente, mais le ciment est encore plus réduit et le fer plus abondant. La porosité est pratiquement la même (18 %), bien que dans la préparation les pores semblent plus grands.

Il y a augmentation progressive des sulfates, des chlorures, du calcium et des alcalins à mesure que l'altération progresse. Les carbonates diminuent dans le II, comme toujours lorsque les sulfates et le calcium augmentent; mais dans l'échantillon III ils s'accroissent à nouveau, de même que le silicate.

Les nitrates sont très abondants dans l'échantillon II et ils diminuent dans le III.

Comme toujours, c'est le gypse qui subit la plus forte augmentation, suivi dans ce cas par le sodium, le potassium et les chlorures. Peut-être le climat sec de la région facilite-t-il l'accumulation de ces sels plus solubles à côté du gypse.

Le comportement du magnésium, comme dans le cas de Poblet, s'écarte de la normale. Absent dans les deux premiers échantillons, il en arrive à être relativement abondant dans le plus érodé.

Les quantités totales de sels solubles croissent en suivant l'ordre du profil, et cela est dû aux sulfates et au calcium, qui représentent plus de 50 % dans les deux échantillons altérés, alors qu'ils n'atteignent que 35 % dans le matériau de carrière.

### **Série 16. Vieille Cathédrale de Lérida.**

Le grès employé dans cet édifice, et qui provient peut-être de différents endroits, s'altère profondément. La forme la plus courante d'altération est la conversion en sable de zones bien délimitées des pierres de taille, suivant des couches parallèles au lit. L'altération s'opère jusqu'à plusieurs centimètres de profondeur; la pierre présente des bandes dont l'intensité d'érosion est très variable. Le mortier reste d'habitude en surplomb et les couches immédiatement voisines sont bien conservées. L'intensité de l'érosion diffère beaucoup d'une pierre à l'autre. Il faut noter que les zones de sculptures, chapiteaux, etc., formées d'une roche différente, sont bien conservées, comme on peut le voir sur la photographie (fig. 26).

La conversion en sable a lieu tant à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'édifice, avec des caractères identiques. Cela est d'autant plus remarquable que l'intérieur servit pendant plusieurs siècles de caserne et que l'on construisit plusieurs étages dans les nefs qui servirent de logement; les conditions climatiques étaient donc radicalement différentes de celles de l'extérieur.

L'altération ne s'est pas limitée aux soubassements, mais a aussi atteint les murs jusqu'à leur sommet.

A l'extérieur, à part la conversion en sable, il y a formation de croûtes, dans des zones bien délimitées mais vastes, principalement dans la tour. Ces croûtes sont irrégulières, d'une épaisseur de plusieurs centimètres et superposées par groupes de trois ou quatre. Entre elles on n'aperçoit pas de couche de sels à l'œil nu. Elles ne suivent pas exactement les contours de la taille.

Quant à l'origine de la pierre, il faut sans doute considérer deux carrières. La première, la plus importante peut-être en raison de sa proximité, est située dans la colline où la Cathédrale a été construite. C'est un grès aux tons gris, d'une forte porosité (18 %), très fragile. Dans cette carrière, abandonnée depuis longtemps, la roche est tout aussi érodée que dans la Cathédrale.

Le microscope permet d'observer un agrégat d'éléments très divers. Il y a du quartz sous forme de grains anguleux, petits et grands, aux extrémités onduleuses. Certains sont très déchiquetés et forment de petits cristaux unis, aux extrémités indépendantes. On observe aussi des cristaux de biotite altérée, avec transformation en chlorite; cette dernière est très peu abondante.

Il y a des plagioclases : quelques grands cristaux bien formés et de nombreux agrégats de petits cristaux qui servent souvent de ciment pour les autres éléments.

I. *Le ciment est en partie calcaire* — le carbonate de chaux représente 37 % de l'échantillon, avec un petit nombre de grands cristaux — et en partie silicique. Il y a un peu de fer généralement sous forme d'inclusions d'oxyde ferrique dans les cristaux. On observe du mica noir, très altéré et de la chlorite en lames effrangées très irrégulières. Les pores sont petits et de formes variées.

Ce matériau constitue l'échantillon I.



II. *La seconde origine possible est Verdú, localité proche de Tárrega.* Cette carrière est encore exploitée et fournit les pierres utilisées pour les réparations en cours. Le matériau frais a un aspect totalement différent du précédent. Il est de ton ocre clair, de grain très fin, beaucoup plus dur et compact mais d'une porosité presque identique. La stratification parallèle au lit est fort difficile à percevoir à l'œil nu.

Il ne fait aucun doute que ce matériau a été utilisé pour construire la Cathédrale, mais on ne sait pas où.

Au microscope, il est très différent du précédent. La biotite est beaucoup plus abondante et suit clairement la direction du lit. La chlorite est beaucoup plus rare; il existe aussi des lames de mica blanc en petite quantité. Le quartz et les plagioclases sont semblables, le carbonate de chaux est présent en proportions bien moindres et une partie du ciment est faite d'argile. La porosité est identique (17 %); les pores sont grands et irréguliers. Cette carrière nous a fourni l'échantillon II.

Nous avons recueilli les trois autres dans la Cathédrale.

III. *Provient de la façade sud du transept, d'une zone très altérée, de ton ocre foncé; la pierre est dure, mais sa surface devient assez facilement sableuse.* La porosité est encore à peu près la même que celle des matériaux de carrière (17 %).

En lame mince, l'échantillon est semblable au I, mais la chlorite est absente. Le quartz est moins altéré, de même que les plagioclases, qui se présentent sous forme de cristaux de grande dimension, mais en nombre réduit. La biotite est beaucoup plus rare, tout comme le mica blanc. La teneur en carbonate de chaux est de 33 %. L'oxyde de fer est plus abondant ici que dans les échantillons décrits ci-dessus.

IV. *Recueilli à l'intérieur de l'abside centrale.* Le grain est plus gros que dans les précédents. Le mica est presque entièrement absent et toute la structure est plus relâchée.

La couleur de l'échantillon est rougeâtre; le sable superficiel se détache facilement; des crevasses séparent différentes couches qui suivent approximativement la surface.

V. *Provient de la tour.* La pierre a une teinte foncée; elle éclate en grosses croûtes parallèles à la surface et non au lit, bien qu'une grande quantité de mica soit parallèle à celui-ci. Au microscope (fig. 27), elle est très semblable à la II. Les crevasses correspondent

ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

SELS SOLUBLES

Pourcentages					
	I	II	III	IV	V
CO <sub>2</sub>	0,022	0,028	0,016	0,015	0,015
SiO <sub>2</sub>	0,050	0,053	0,041	0,046	0,032
Cl	0,003	0,003	0,385	0,035	0,019
SO <sub>3</sub>	0,242	0,060	0,027	0,027	0,242
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	ind.	0,016	0,092	0,001
CaO	0,194	0,108	0,126	0,120	0,221
MgO	ind.	—	0,013	0,018	—
Na <sub>2</sub> O	0,039	0,020	0,224	0,019	0,012
K <sub>2</sub> O	0,037	0,009	0,066	0,009	0,015
	0,589	0,281	0,915	0,381	0,557

Milliéquivalents/100 g					
	I	II	III	IV	V
Acides					
CO <sub>2</sub>	0,50	0,63	0,36	0,34	0,34
SiO <sub>2</sub>	0,83	0,88	0,68	0,76	0,53
Cl <sub>2</sub>	0,04	0,04	5,42	0,49	0,26
SO <sub>3</sub>	3,02	0,74	0,33	0,33	3,02
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	—	0,14	0,85	0,01
Bases					
CaO	3,40	1,92	2,24	2,13	3,95
MgO	—	—	0,32	0,44	—
Na <sub>2</sub> O	0,60	0,31	3,50	0,30	0,17
K <sub>2</sub> O	0,40	0,09	0,70	0,09	0,16

toujours aux limites des cristaux. Il y a de très nombreuses imprégnations d'oxyde de fer.

La comparaison entre les échantillons III et IV, très semblables, mais provenant respectivement de l'extérieur et de l'intérieur, met en évidence la teneur beaucoup plus forte pour la plupart des sels solubles, en ce qui concerne la pierre située à l'extérieur et soumise aux intem-

péries. Les oxydes qui font exception sont le nitrique, le silicique et le magnésique. Les sulfates, dont la proportion est moindre, malgré le stade avancé de décomposition, ont une importance égale dans les deux échantillons.

Dans l'ensemble, on remarque la faible teneur en sulfates de tous les échantillons; les exceptions sont le V, qui appartient à la zone des croûtes, et le I, échantillon de surface d'une carrière abandonnée depuis longtemps et où les phénomènes d'altération sont très marqués. Même dans ces deux échantillons, les teneurs sont inférieures à la normale et contrastent avec la teneur relativement élevée de la roche fraîche. La quantité de calcium soluble semble être en rapport avec la teneur de l'échantillon en carbonate de calcium. Ainsi, l'échantillon I contient 37,4 % de carbonate, le III 33 % et le IV 29,4 %, et le calcium soluble diminue dans le même sens. L'échantillon V (zone de croûtes) a une forte teneur en gypse, tandis que les autres éléments sont moins abondants encore dans le matériau de carrière. Le fait que l'échantillon III qui contient plus de sels solubles que le I et le V ne présente pourtant pas de croûtes confirme l'hypothèse que celles-ci vont de pair avec les sulfates (très rares dans le III).

### Série 17. Salamanque.

Nous groupons ici les édifices de la région construits avec le grès local, provenant en particulier de la carrière de Villamayor.

Il s'agit d'un grès qui subit des changements notables entre le moment où il est extrait de la carrière et celui où il est devenu sec, en place dans l'édifice. La carrière, fortement humide, est imbibée de l'eau de la nappe phréatique de la rivière Tormes (elle se trouve dans ses terrasses d'inondation); la pierre y est tendre, de couleur claire et facile à travailler. Une fois séchée, elle devient dure et résistante; la couleur passe à l'ocre obscur ou au rouge intense dans les zones superficielles, tandis que l'intérieur reste souvent de ton clair.

Nous avons recueilli les échantillons suivants :

I. *Bloc provenant de la carrière de Villamayor.* C'est un grès fin, mal consolidé, qui se coupe facilement et qui est saturé d'eau quand on l'extrait. Séché au laboratoire, il prend une couleur ocre en surface, par endroits seulement, avec quelques zones très obscures.

La porosité est très grande (43 %); un grand nombre de pores sont fermés (9 %).

Au microscope, on observe un grès composé en majorité de quartz, aux grains anguleux très inégaux. Il existe aussi des plagioclases, en petite quantité, parfois très altérés, du mica tendre et des grains assez nombreux de grenat et d'ilménite, souvent altérés. Le ciment est en partie argileux; ailleurs, les grains de quartz sont en contact. Il y a des imprégnations d'oxyde de fer dans les interstices entre les cristaux de quartz et même dans ceux-ci. Les pores sont très irréguliers et anguleux.

II. *Provient d'une maison de Villamayor.* C'est le même grès durci. La zone externe est foncée jusqu'à une profondeur d'un centimètre; elle présente une couleur ocre. La porosité a quelque peu diminué (34 %). Le pourcentage de pores fermés est très semblable (10 %).

En lame mince, la partie interne est identique au matériau de carrière (fig. 28); les inclusions de fer sont un peu plus nombreuses et augmentent en intensité à mesure que l'on se rapproche de la surface (fig. 29). L'analyse IIa provient de l'intérieur, la IIb est un frottis superficiel.

III. *Échantillon provenant de St Estrève et d'une maison de la rue Pain et Charbon.* Ce sont des grès à grain plus gros que les précédents, de ton ocre-jaune clair. L'argile qui sert de ciment a totalement disparu; les cristaux sont en contact direct. Il y a des accumulations d'oxyde de fer dans les crevasses et les fissures des cristaux et aussi, plus rarement, dans les pores, sous forme de nodules.

IV. *Provient de la Nouvelle Cathédrale.* Échantillon de grès durci, brisé en petits morceaux sans formation de croûtes, mais de forme polyédrique. La couleur des morceaux est très variable. Tandis que la masse du grès garde la couleur normale, claire, certaines surfaces ont pris une teinte rouge vif, sur une faible épaisseur. D'autres, de plus d'un centimètre, teintées en rouge intense, avoisinent des couches semblables, mais d'un blanc pur.

Au microscope, le grès typique alterne avec l'argile, qui forme des veines imprégnées ou non d'oxyde de fer. Il n'y a pas d'état d'imprégnation intermédiaire : l'argile est ou bien parfaitement blanche, ou bien fortement colorée en rouge-brun par le fer (fig. 30).

FIG. 23 (p. 85) — Séminaire de Baeza. Crevasses parallèles à la surface. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

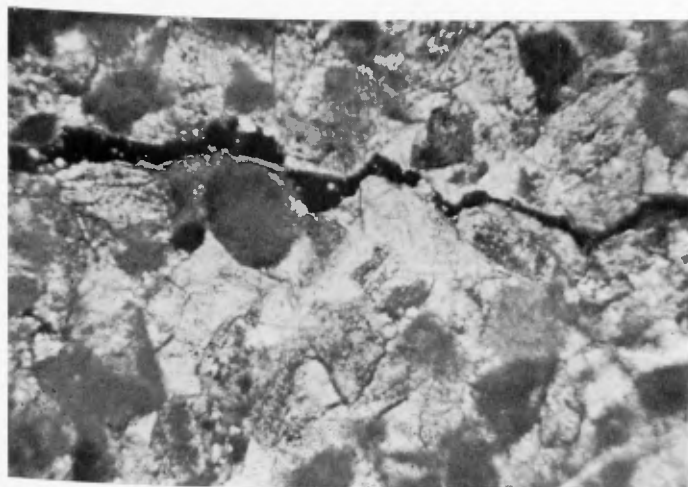


FIG. 24 (p. 87) — Grès du Monastère de Poblet, Tarragone. Crevasse qui sépare les cristaux de quartz. Nicols croisés,  $\times 35$ .

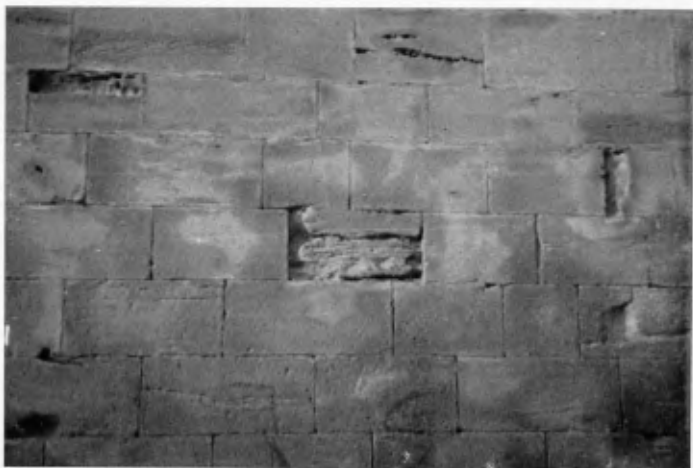


FIG. 25 (p. 89) — Grès du château d'Alcaniz. Sillons parallèles au lit.

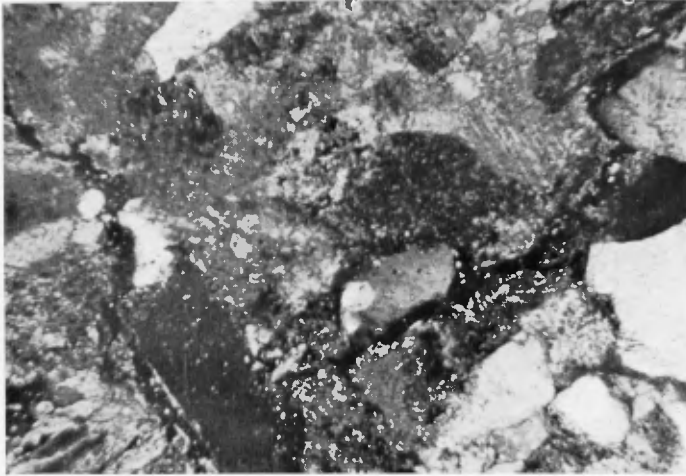


FIG. 27 (p. 93) — Cathédrale de Lérida. Crevasses qui suivent les limites des cristaux. Nicols croisés,  $\times 35$ .



FIG. 26 (p. 91) — Intérieur de la Cathédrale de Lérida. Conversion en sable selon des lignes parallèles au lit.

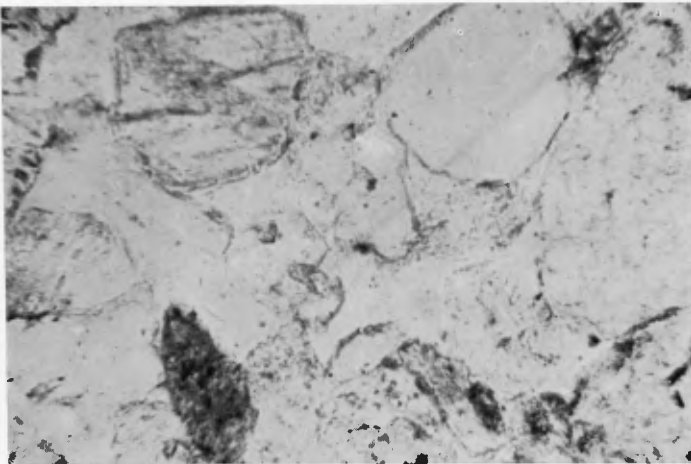


FIG. 28 (p. 96) — Grès de Villamayor, Salamanque. Partie interne d'une pierre. Il n'y a pas d'oxyde de fer. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

On observe des crevasses fines et abondantes, avec de petits cristaux, de sels solubles sans doute, que leurs dimensions ne permettent pas d'identifier.

SELS SOLUBLES

Pourcentages				
	I	IIa	IIb	IV
CO <sub>2</sub>	—	—	ind.	0,004
SiO <sub>2</sub>	0,042	0,027	0,020	0,289
Cl	0,003	0,093	0,358	0,298
SO <sub>2</sub>	0,087	0,150	0,175	0,040
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,010	0,195	0,390	0,277
CaO	0,025	0,117	0,126	0,280
MgO	ind.	0,030	0,042	0,094
Na <sub>2</sub> O	0,098	0,161	0,466	0,208
K <sub>2</sub> O	—	0,053	0,084	0,179
	0,287	0,825	1,787	1,669

Milliéquivalents/100 g				
	I	IIa	IIb	IV
<b>Acides</b>				
CO <sub>2</sub>	—	—	—	0,09
SiO <sub>2</sub>	0,95	0,45	0,45	4,81
Cl <sub>2</sub>	0,05	1,30	5,05	4,19
SO <sub>2</sub>	1,09	1,87	2,18	0,49
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	1,80	3,60	2,56
<b>Bases</b>				
CaO	0,44	2,09	2,24	4,99
MgO	—	0,74	1,04	2,34
Na <sub>2</sub> O	1,53	2,52	7,28	3,26
K <sub>2</sub> O	—	0,56	0,89	1,90

Les deux premiers extraits aqueux ont une réaction extrêmement acide et seul le IV dénote une quantité appréciable de carbonates.

Les extraits IIa et IIb présentent une teinte jaune intense qui n'est pas due aux sels solubles, mais à des matières organiques. En poids, celles-ci représentent 45 % du matériau soluble. Cette abondance de matières organiques, ainsi que la haute teneur en nitrates, fait penser à l'action de processus biologiques. L'observation de la solution au microscope électronique révèle la présence d'une grande quantité de bactéries.

L'attention est attirée par la faible teneur en sulfates, spécialement dans l'échantillon IV, où elle est moindre que dans le matériau de carrière. Il faut remarquer que, abstraction faite de la coloration intense de certains échantillons durcis, en général ceux-ci sont bien conservés.

Les anions subissent une augmentation des plus importantes en chlorures et en nitrates qui ne sont présents qu'en quantité extrêmement réduite dans le matériau de carrière. La présence de ces deux éléments peut s'expliquer par l'intervention de processus biologiques.

Notons le comportement anormal de la silice soluble. Dans la carrière elle a une valeur un peu supérieure à la normale et dans l'échantillon II, avec une réaction neutre ou faiblement acide, elle diminue et reprend une valeur habituelle.

Cela est peut-être dû à l'état d'humidité de l'échantillon I, totalement imbibé d'eau pendant longtemps; la silice a ainsi dû passer à l'état soluble. Par contre, dans l'échantillon II, sec pendant longtemps, dans un milieu légèrement acide, elle devient insoluble. La quantité de silice dans l'échantillon IV est extrêmement élevée : dix fois supérieure aux valeurs trouvées jusqu'ici; cela est en relation avec le pH basique et avec la présence de feldspaths altérés dans la roche.

Le calcium s'accroît, de l'échantillon I au IV, suivant le vieillissement de la roche, comme il arrive souvent. Dans le I et le II, il peut se présenter sous forme de gypse, du moins en grande partie. Par contre dans le IV, où la quantité de sulfates disponibles est réduite, il doit former des chlorures et des nitrates.

Le magnésium s'écarte de la normale de la même manière que le calcium. Ce sont les échantillons altérés qui ont les valeurs les plus élevées.

Les alcalins augmentent parallèlement au calcium, en partant de valeurs très faibles en carrière.



Série 18. Cardona.

I. *Le château de Cardona*, bâti en grès rouge-violacé, présente des indices d'altération intense. La pierre se décolore et éclate en couches épaisses, irrégulières, qui suivent la surface d'une façon approximative. Ces croûtes ont une épaisseur très variable, de un ou deux millimètres à plusieurs centimètres. Elles sont dures et résistantes, elles se séparent facilement; il n'y a pas de zones de sels solubles entre elles. C'est un grès fort semblable extérieurement au « rodéno ». Au microscope, il s'en différencie cependant. Il a une teneur assez élevée en biotite, relativement altérée et quelques rares traces de moscovite. Le quartz, aux cristaux très anguleux, est cimenté par du carbonate de calcium et de l'argile. Il y a de rares cristaux de plagioclases, quelques grains d'ilménite et des imprégnations d'oxyde de fer.

Les préparations montrent que les fractures dues à la croûte traversent toujours le ciment (fig. 31).

Par sa teneur en carbonate, ce grès est intermédiaire entre le grès de Poblet ou d'Alcañiz (II dans le tableau) et le « rodéno » (III).

SELS SOLUBLES

Pourcentages				Milliéquivalents/100 g			
	I	II	III		I	II	III
CO <sub>2</sub>	0,026	0,022	0,009	Acides			
SiO <sub>2</sub>	0,037	0,055	0,026	CO <sub>2</sub>	0,59	0,49	0,20
Cl	0,019	0,007	0,005	SiO <sub>2</sub>	0,61	0,91	0,43
SO <sub>2</sub>	0,460	0,017	—	Cl <sub>2</sub>	0,26	0,09	0,07
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,005	0,002	0,003	SO <sub>2</sub>	5,75	0,21	—
CaO	0,112	0,056	0,050	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,02	0,02
MgO	—	—	ind.	Bases			
Na <sub>2</sub> O	0,298	0,028	0,006	CaO	1,19	0,99	0,89
K <sub>2</sub> O	0,149	0,014	0,005	MgO	—	—	—
				Na <sub>2</sub> O	4,67	0,43	0,09
				K <sub>2</sub> O	1,59	0,14	0,05
	1,106	0,201	0,104				

Nous avons donc étudié ce dernier pour établir une comparaison des résultats.

II. *Le « rodéno » d'Albarracin a un litage clair dont l'altération suit la direction.* En lame mince on observe un agrégat de cristaux de

quartz arrondis, cimentés uniquement par du quartz. A part cela, il y a très peu de minéraux; le mica blanc et l'ilménite y sont très rares. Il y a des pores remplis d'argile. Le fer est très abondant, tant dans les pores que dans les fissures des cristaux.

Les résultats mettent en évidence une forte augmentation de tous les oxydes, sauf le magnésium qui, comme nous l'avons déjà vu à plusieurs reprises, finit par disparaître. Les différences les plus significatives sont celles qui concernent les sulfates et les chlorures parmi les anions, le calcium et le sodium parmi les cations.

Les variations que subissent les carbonates et la silice sont trop faibles pour être significatives. Dans le cas de la silice, cela peut être dû à sa grande abondance dans la zone des croûtes; dans le deux cas, la structure de la roche, qui est ici beaucoup plus ouverte, permet aux carbonates et à la silice de se dissoudre plus facilement. Les chlorures ne représentent que 2 % dans le premier cas, tandis que dans le second ils atteignent 18 %; les sulfates passent de 6 à 26 %; le calcium subit une baisse de 40 à 25 % en valeur relative, bien qu'il augmente en valeur absolue. Enfin le sodium augmente jusqu'à atteindre 19 %. Les augmentations subies par les nitrates et le potassium, déjà réduites en valeur absolue, sont encore moindre en valeur relative.

Comme toujours, le sulfate devient l'ion le plus important, de même que le calcium parmi les cations; ils sont suivis de près par les chlorures et le sodium.

### 2.3. *Discussion des résultats*

#### 2.3.1. **Relation entre la porosité et l'altération.**

Étant donné l'altération intense des roches, accompagnée de changements notables de leurs propriétés, parmi lesquelles la structure, on pouvait s'attendre à de fortes variations de la porosité. Deux facteurs peuvent intervenir dans ce changement. En premier lieu, le relâchement de toute la structure, avec formation de crevasses abondantes et disparition éventuelle du ciment, causerait une augmentation notable de la porosité. Deuxièmement, la cristallisation des sels transportés dans les pores produirait l'effet contraire.

Pour déterminer les effets de l'altération sur la porosité, nous avons reporté dans un tableau les roches dont nous avons les échantillons de carrière et les échantillons érodés, dont l'origine était connue en toute certitude. Dans ce tableau, la porosité est exprimée en pourcentage du volume total. Il faut noter que la méthode du pycnomètre, qui a servi à déterminer les densités réelle et apparente dont on tire la porosité, exige que la roche soit divisée en petits fragments et ne permet donc pas de tenir compte des pores de grande dimension. Certains chiffres correspondant à des roches très érodées, qui s'émiettent avec une extrême facilité, ne sont qu'approximatifs.

Les variations ne sont importantes que dans quelques cas, que la porosité de la roche ait augmenté ou diminué. Dans le premier

VARIATIONS DE LA POROSITÉ

	Témoin	Pierre altérée
Calatorao	3	32
Campaspero	11	18
Tarragona	15	15
Montemayor	18	18
Covarrubias	20	18
Boñar	18	28
Lérida (grès)	18	18
Lérida (calcaire)	19	19
Alcañiz	20	18
Hontoria	21	20
Baeza	31	31
Torre de Guil	37	26
Villamayor	43	34
Moyenne	21,07	22,69

échantillon de la série, cas de Calatorao, il y a une différence notable; l'altération dans la nature y est très intense et de très longue durée.

Les valeurs moyennes, que l'on tienne compte de ce premier échantillon ou qu'on en fasse abstraction, sont très semblables pour le matériau frais et altéré. Cela prouve l'absence de changements intenses et réguliers dans la porosité à mesure qu'augmente le degré d'altération.

En faisant abstraction du premier échantillon, nous avons pour la pierre nouvelle 22,58 et pour la pierre altérée 21,91.

### 2.3.2. Porosité et sels solubles.

Si les sels solubles proviennent de la roche même, tout comme s'ils sont le produit des gaz qui agissent de l'extérieur sur les composants de la pierre, il est logique de supposer que la porosité doit avoir une grande influence. L'entrée des agents extérieurs et le déplacement des solutions dans la pierre seront facilités s'il existe un système de pores étendu et bien développé.

#### RAPPORT ENTRE LA POROSITÉ ET LA QUANTITÉ DE SELS SOLUBLES

	Porosité	Sels solubles en %	
		Témoin	Pierre altérée
Calatorao	3	0,128	1,413
Albarracin	3	0,299	8,817
Poblet	6	0,135	1,170
Cardona	8		1,106
Campaspero	11	0,154	9,176
Nîmes	15		8,838
Tarragona	15	0,159	0,436
Carcedo	16		0,404
Verdú	17	0,281	0,547
Albarracin (rodano)	17	0,104	
Montemayor	18	0,113	9,176
Covarrubias	18	0,388	0,231
Boñar	18	0,194	0,861
Lérida (grès)	18	0,281	0,915
Lérida (calcaire)	19	0,319	0,978
Alcañiz	20	0,201	1,765
Hontoria	21	0,388	8,496
Briviesca	28		6,261
Medol	31	0,190	0,436
Ministerio E. N.	31		8,619
Baeza	31	0,197	0,248
Torre de Guil	37	0,091	3,336
Villamayor	43	0,265	1,669
Moyennes totales		0,215	3,404

Pour vérifier ces deux points, nous avons étudié les rapports entre la porosité du matériau de carrière et la quantité totale de sels

solubles de ce même matériau, frais et altéré. En ce qui concerne les chiffres pour le matériau altéré, nous avons pris les valeurs maximales trouvées dans chaque cas.

Les roches ont été réparties en trois groupes selon la porosité : de 0 à 15 %, de 15 à 30 %, et au-delà de 30 %.

Les quantités de sels solubles correspondant au matériau frais n'ont pas de rapport avec la porosité; en effet, ces quantités sont plus grandes pour les roches du second groupe que pour les deux autres, dont les chiffres sont très semblables.

Dans le matériau frais, la quantité totale de sels diminue quand la porosité augmente. Le premier groupe, dont la porosité va de 0 à 15 %, a des concentrations supérieures aux deux autres, avec une valeur moyenne de 4,42, tandis que les autres ont des valeurs inférieures : 2,96 et 2,86 %.

Cette diminution des sels, qui va à l'encontre de ce que nous avons supposé, peut s'expliquer par le lavage plus intense que permet une porosité supérieure et qui entraîne les sels plus solubles, faisant ainsi diminuer les quantités totales. Les valeurs moyennes correspondant aux trois groupes sont indiquées dans le tableau suivant.

Porosité	Témoin	Pierre altérée
0 à 15 %	0,175	4,422
15 à 30 %	0,252	2,964
Plus de 30 %	0,185	2,861

Si nous répartissons les roches en calcaires et grès, nous avons les valeurs moyennes suivantes :

	Porosité	Sels solubles en %	
		Témoin	Pierre altérée
Grès	21,8	0,194	1,407
Calcaire	17,6	0,233	4,581

Ici non plus, une grande porosité ne coïncide pas avec une plus grande quantité de sels solubles.

### 2.3.3. Rapport entre les sels dans les roches fraîches et altérées.

Si les sels solubles présents dans la roche altérée proviennent de ceux qui existent déjà en carrière, il semble qu'ils doivent être plus abondants dans les roches qui ont la plus forte teneur à l'état frais. Pour vérifier ceci, nous avons classé les roches dans un tableau par

	Témoin	Pierre altérée	
		Valeurs moyennes	Valeurs maxima
Torre de Guil	0,091	1,720	3,336
Cardona	0,114	1,106	1,106
Montemayor	0,113	3,604	9,176
Calatorao	0,104	1,413	1,176
Poblet	0,135	1,170	1,170
Campaspero	0,154	3,604	9,176
Tarragona	0,159	0,310	0,436
Medol	0,190	0,310	0,436
Boñar	0,194	0,641	0,861
Baeza	0,197	1,856	5,124
Moyenne	0,144	1,573	3,223
Alcañiz	0,201	1,464	1,765
Villamayor	0,265	1,427	1,669
Lérida (grès)	0,281	0,617	0,915
Albarracín	0,299	4,394	8,817
Lérida (calcaire)	0,319	0,978	0,978
Covarrubias	0,388	0,231	0,231
Hontoria	0,388	4,417	8,496
Moyenne	0,305	1,932	3,267

quantités croissantes de sels solubles dans le matériau originel (témoin) et nous avons comparé ces chiffres avec les teneurs maximales rencontrées dans la roche altérée et les valeurs moyennes des différentes analyses effectuées sur chaque série d'échantillons.

Nous avons établi deux groupes, le premier ayant une teneur originelle inférieure à 0,200 %, et le second une teneur supérieure à ce nombre.

Parmi les roches altérées, le second groupe a des valeurs supérieures à celles du premier; cette augmentation est peu importante et n'a aucun rapport avec les valeurs du matériau frais. La valeur moyenne des teneurs maxima dans le premier groupe est pratiquement identique à celle du second. En ce qui concerne la moyenne des teneurs moyennes des profils, l'augmentation est quelque peu supérieure, mais n'a de toute façon aucun rapport avec l'augmentation correspondante du matériau neuf.

Il semble en résulter que, s'il est possible que la quantité initiale de sels solubles conditionne les quantités qui apparaissent dans le second cas, ce n'est pas là le seul facteur qui intervienne. A une différence considérable des sels solubles primitifs, qui varient entre 0,114 et 0,305 (c'est-à-dire une différence de plus de 100 %), correspond une augmentation de 22 % des valeurs moyennes dans les roches altérées. Par conséquent, il faudra tenir compte d'autres facteurs qui, comme celui-ci, conditionnent les quantités de sels solubles.

#### **2.3.4. La teneur en sels solubles et le profil.**

Tout d'abord, rappelons que nous utilisons ici le mot profil pour désigner, comme Schadler, une série d'échantillons ayant une origine commune et ordonnés selon un ordre croissant d'altération. Un profil peut comprendre un nombre très variable d'échantillons; il peut même se réduire à deux, par exemple le matériau de carrière et une pierre fortement détériorée, ou bien comporter toute une série d'échantillons dont l'altération croît plus ou moins régulièrement.

Pour étudier la teneur en sels des différentes zones du profil, nous avons divisé les échantillons en trois groupes, le troisième étant à son tour subdivisé.

Dans le premier groupe (I), nous avons classé les matériaux de carrière, frais, sans aucun vieillissement.

Le second (II) comprend les échantillons de zones ou de pierres bien conservées qui gardent leurs propriétés primitives sans modification importante. Ce groupe n'est pas très nombreux, puisque

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

normalement toutes les pierres ont subi un vieillissement, avec des signes plus ou moins intenses d'altération, même lorsque celle-ci se limite à la zone superficielle.

Le troisième groupe réunit des pierres érodées, avec une intensité variable, selon les deux types les plus courants de détérioration : conversion en sable (III, IV) et formation de croûtes (V, VI). Chacun de ces types se subdivise en deux, selon que les échantillons correspondent à la zone intérieure ou à la zone extérieure; cette dernière est toujours plus altérée.

Dans le tableau suivant, nous indiquons, dans l'ordre du profil,

VARIATIONS DE LA TENEUR EN SELS DU PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,388	0,575	1,241	7,096	4,677	8,496
Covarrubias	0,388	0,231				
Carcedo		0,404				
Oña		0,963	1,554	1,598	0,716	6,261
Montemayor	0,154		0,166		2,668	2,574
		0,165				
Campaspero	0,113		1,759		0,722	9,176
Medol	0,190					
		0,181	0,314	0,436		
Tarragona	0,159					
Albarracin	0,299	1,255			8,817	
					3,111	
Boñar	0,194		0,861			
			0,421			
Ministerio E. N.			0,340	8,599		
Lérida (calcaire)	0,319			0,978		
Nîmes					1,315	8,838
Calatorao	0,128				1,413	
Torre de Guil	0,091	0,951	1,857	3,336		
			1,282			
			1,178			
Baeza	0,197		0,248	5,214		
Poblet	0,135				1,170	
Alcañiz	0,204		1,164		1,765	
Lérida	0,281		0,915		0,557	
			0,381		0,589	
Salamanca	0,287	0,825		1,787	1,669	
Cardona	0,201					
	0,104				1,106	
Valeur moyenne	0,212	0,617	0,912	3,619	2,163	7,069



	Témoin	Pierre altérée
	Calcaire	0,233
Grès	0,187	1,393

la teneur en sels solubles exprimée en pourcentage du poids de chaque échantillon. Les premiers échantillons correspondent à des calcaires, les sept derniers à des grès dont la teneur en carbonate varie.

La comparaison des valeurs moyennes permet de conclure à une augmentation progressive des sels solubles dans le profil. Pour le matériau d'origine, la teneur est réduite (0,212 %), elle devient plus forte dans les roches bien conservées (0,617 %) et augmente rapidement dans les pierres altérées. Les sels solubles sont trois fois plus abondants dans la pierre bien conservée qu'en carrière et bien plus encore dans les zones altérées. Dans celles-ci, les deux types d'altération correspondent à des concentrations très différentes. Pour la conversion en sable, la valeur moyenne de la zone interne est de 0,912 % et passe à 3,61 en surface; cela signifie qu'il y a une forte accumulation dans les zones externes, normalement plus altérées. Pour les croûtes, les valeurs moyennes sont supérieures à toutes celles que nous venons de citer : 2,16 % à l'intérieur et 7,069 % en surface.

Les teneurs individuelles sont très hétérogènes, même si l'on compare deux échantillons de même origine et présentant le même type d'altération, lorsque les intensités de détérioration sont différentes.

Les teneurs sont différentes selon qu'il s'agit de calcaires ou de grès. Dans le premier cas, le matériau frais a une teneur moyenne en sels solubles de 0,233 %; celle-ci passe à 2,66 % pour le matériau vieilli. Elle devient donc dix fois plus forte. Pour les grès, la teneur est de 0,187 % en carrière et de 1,39 % dans la pierre vieillie; non seulement les quantités sont moindres que dans les calcaires, mais l'augmentation relative est également moins importante.

De tout ce qui précède, on déduit que la quantité de sels solubles augmente progressivement tout au long du profil, que la teneur la plus forte correspond aux zones d'altération la plus intense et qu'il existe une différence de comportement notable entre les grès et les calcaires, ces derniers ayant une concentration plus forte.

### 2.3.5. Comportement des oxydes dans le profil.

Étant donné le rapport entre la quantité totale de sels solubles et l'ordre du profil, nous étudions ci-dessous chacun des oxydes séparément. Le but de cet examen est de savoir dans quelle zone du profil chacun d'entre eux se concentre et d'établir si les deux types d'altération correspondent à des sels solubles différents ou se différencient seulement par la quantité de ceux-ci.

**Comportement du  $\text{CO}_2$ .** — La distribution du  $\text{CO}_2$  dans les différentes zones du profil est très irrégulière, mais les valeurs sont toujours du même ordre et petites. Ce n'est que dans un cas qu'il dépasse 1 milliéquivalent/100 g de l'échantillon et presque toutes les valeurs sont proches de 0,40 (entre 0,30 et 0,60) milliéquivalent.

Étant donné la similitude des teneurs, il n'est pas possible de conclure à un gain ou à une perte de  $\text{CO}_2$  soluble dans les zones altérées; les différences sont très petites et peu significatives. Les résultats permettent seulement de dire que la teneur moyenne en  $\text{CO}_2$  soluble dans les zones altérées diminue pour les calcaires et reste constante pour les grès. Ceci est peut-être dû au fait que dans les calcaires il y a toujours une forte teneur en carbonates, dont une petite partie est soluble et disparaît par lavage, tandis que dans les grès, où les carbonates sont peu abondants, le  $\text{CO}_2$  soluble provient plutôt de l'air, se combine avec les bases de la pierre et par conséquent voit sa valeur augmenter dans les zones altérées.

Le comportement du  $\text{CO}_2$  n'est nullement uniforme; il ne semble pas être lié au type ou à l'intensité de l'altération et, dans certains cas, il est indépendant de la nature de la pierre. Il existe en effet des calcaires dont la teneur en  $\text{CO}_2$  soluble est nulle, bien qu'ils correspondent à des croûtes où l'influence des facteurs externes est plus intense et où la quantité totale de carbonates peut être très réduite.

Les valeurs moyennes moindres du  $\text{CO}_2$  dans les zones internes n'ont pas beaucoup de signification, étant donné les grandes variations. Certains échantillons ont une teneur nulle, et d'autres la teneur la plus élevée en  $\text{CO}_2$ .

Les échantillons de carrière ont des valeurs plus homogènes, sans différences aussi marquées. Seul le grès de Salamanque, dont la teneur totale en carbonate est pratiquement nulle, ne contient pas de  $\text{CO}_2$  soluble.

ÉTUDE DE 18 CAS D'ALTÉRATION DE MONUMENTS

Ce qui précède permet de conclure que le carbonate soluble n'intervient presque pas dans les processus d'altération de la roche. S'il passe à l'état soluble, celui-ci ne dure guère et le carbonate s'insolubilise rapidement. Si on la compare avec celle des autres oxydes, l'intervention du CO<sub>2</sub> apparaît nettement limitée.

COMPORTEMENT DU CO<sub>2</sub> SOLUBLE DANS LE PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,25	0,06	0,05	0,03	—	0,05
Covarrubias	0,25	0,41				
Carcedo		0,50				
Oña		0,90	0,30	0,01	0,30	1,00
Montemayor	0,49		0,68		0,32	0,09
		0,38				
Campasero	0,59		0,38		0,29	—
Medol	0,68			0,93		
		0,63	0,63			
Tarragona	0,38				0,09	
Albarracin	0,70	0,34			0,29	
Boñar	0,49		0,09			
			0,29			
Ministerio E. N.			0,88	0,34		
Lérida	0,79			0,38		
Nimes					0,68	—
Calatorao	0,38				0,79	
Torre de Guil	0,24	0,29	0,45	0,45		
			0,45			
			0,49			
			0,53	1,36		
Baeza	0,63				0,24	
Poblet	0,49				0,34	
Alcañiz	0,49		0,24		0,34	
Lérida	0,63		0,36		0,50	
			0,34		0,09	
Salamanca	—	—		—	0,59	
Cardona	0,49					
	0,20					
Valeur moyenne	0,45	0,45	0,44	0,43	0,34	0,31

La colonne I donne les chiffres concernant la pierre témoin; la II, le matériau bien conservé; les III et IV, les échantillons internes ou superficiels transformés en sable; la V, les croûtes internes et la VI, les croûtes superficielles.

ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS

	Témoin	Pierre altérée
	Calcaire	0,50
Grès	0,39	0,41

Dans ces tableaux, toutes les valeurs sont données en milliéquivalents/100 g.

**Comportement du SiO<sub>2</sub> soluble dans le profil.** — Ici aussi nous constatons que les valeurs sont groupées autour de 0,70 milliéquiva-

COMPORTEMENT DE LA SILICE SOLUBLE DANS LE PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,63	0,33	0,30	0,60	0,60	0,07
Covarrubias	0,63	0,41				
Carcedo		0,43				
Oña		0,60	1,10	0,70	1,00	2,80
Montemayor	0,68		0,76		0,78	0,25
Campaspero	0,41	0,80				
Medol	0,49		0,61		0,48	0,43
Tarragona	0,51	0,26	0,73	0,41		
Albarracin	0,66	0,38			0,81	
Boñar	0,74		0,98		0,69	
Ministerio E. N.			0,49			
Lérida	0,84		0,94	0,54		
Nîmes				0,69		
Calatorao	0,48				0,36	1,01
Torre de Guil	0,28	0,68	0,79	0,93	0,64	
			0,73			
			1,03			
Baeza	0,68		0,38	0,79		
Poblet	0,56				0,69	
Alcañiz	0,91		0,74		0,99	
Lérida	0,88		0,68		0,53	
			0,76		0,83	
Salamanca	0,95	0,45		0,45	4,81	
Cardona	0,91				0,61	
	0,43					
Valeur moyenne	0,64	0,48	0,70	0,63	0,98	0,91

lent/100 g, avec des variations peu importantes, sauf pour les cas extrêmes, relativement rares, aux valeurs inférieures à 0,40 et supérieures à 1,00. La teneur en  $\text{SiO}_2$  d'une roche altérée n'est pas en rapport avec celle de la roche fraîche et les échantillons de même origine peuvent présenter des valeurs tout à fait différentes. Les teneurs moyennes mettent en évidence une diminution du  $\text{SiO}_2$  soluble dans les roches bien conservées et une augmentation dans les autres. Si nous considérons séparément les grès et les calcaires, nous voyons que parmi les premiers les roches altérées subissent une augmentation, tandis que pour les seconds les valeurs restent pratiquement inchangées.

Il est remarquable que des calcaires dont la teneur moyenne en  $\text{SiO}_2$  est inférieure à 1 % aient autant de  $\text{SiO}_2$  soluble, et parfois plus, que des grès contenant plus de 50 % de quartz; cela signifie que la silice soluble n'est pas fonction de la teneur totale de l'échantillon.

Dans le tableau suivant, les colonnes ont la même signification que dans le cas du carbonate soluble.

	Témoin	Pierre altérée
Calcaire	0,60	0,66
Grès	0,70	0,93

La différence maxima de valeurs concerne, comme dans le cas précédent, les échantillons correspondant aux croûtes de surface. On y trouve la valeur minima (0,07 milliequivalent/100 g) et une des plus élevées (1,01 milliequivalent/100 g).

La valeur maxima (4,81) correspond au grès de Salamanque, cas unique de teneur en carbonate soluble appréciable dans un échantillon de cette provenance. La basicité étant par conséquent plus forte, le passage de la silice à des états solubles est facilité.

La faible quantité de silice et de carbonate solubles est facile à expliquer si l'on considère qu'il existe normalement une forte teneur en calcium qui doit les bloquer totalement.

**Comportement des chlorures dans le profil.** — La distribution de l'ion chlorure est très différente de celle de la silice et du carbonate. Nous trouvons une teneur beaucoup plus faible en carrière, avec des

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

valeurs disparates allant de 0,01 à 0,50 milliéquivalent/100 g (calculés en Cl<sub>2</sub> pour permettre la comparaison avec les autres oxydes qui sont

COMPORTEMENT DES CHLORURES DANS LE PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,29	0,35	2,20	7,70	0,05	7,70
Covarrubias	0,29	0,35				
Carcedo		0,11				
Oña		0,30	4,20	0,01	0,90	0,70
Montemayor	0,01	—	0,03		0,94	3,18
Campaspero	0,05		7,74		0,05	3,87
Medol	0,03					
Tarragona	0,19	0,04	0,56	0,09		
Albarracín	0,12	3,40			2,28 3,85	
Boñar	0,22		0,16 0,39 0,35	0,54 0,26		
Ministerio E. N.						
Lérida	0,46					
Nîmes					2,28	2,97
Calatorao	0,04				3,80	
Torre de Guil	0,18	3,75	5,63 5,04 4,78 0,15	7,39		
Baeza	0,16			14,78		
Poblet	0,11				0,53	
Alcañiz	0,09		2,11		4,20	
Lérida	0,04		5,42 0,49		0,26 0,04	
Salamanca	0,05	1,30		5,05	4,19	
Cardona	0,09 0,07				0,26	
Valeur moyenne	0,14	1,06	2,61	4,95	1,68	3,68

	Témoin	Pierre altérée
Calcaire	0,09	2,10
Grès	0,17	1,80

tous bivalents). Par ailleurs, dans la zone altérée, les chlorures augmentent énormément dans certains cas, tandis que dans la roche

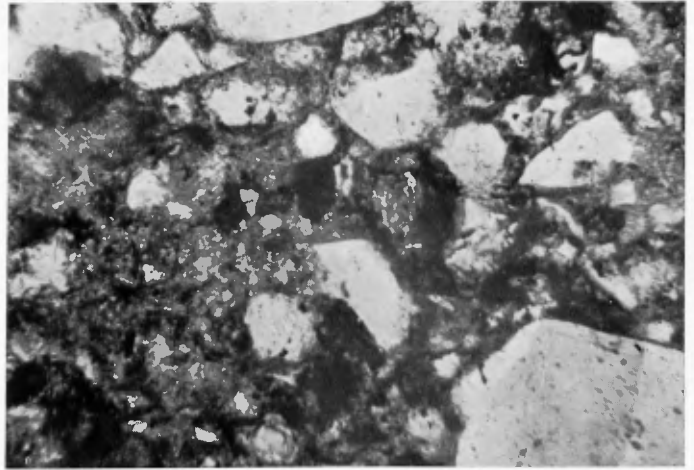


FIG. 29 (p. 96) — La même pierre, zone externe. Forte accumulation d'oxyde de fer. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

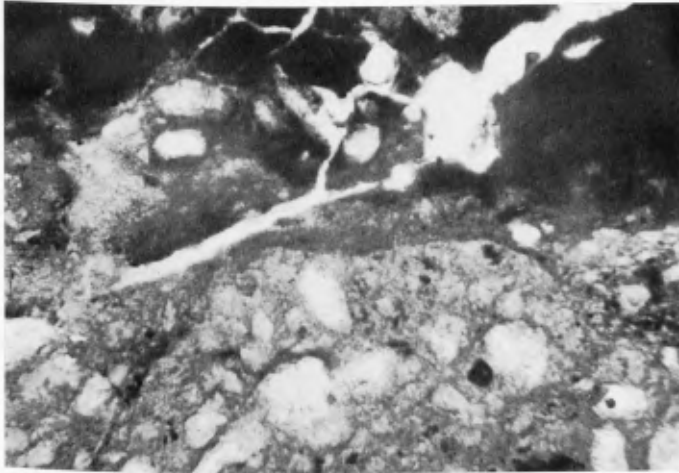


FIG. 30 (p. 96) — Nouvelle Cathédrale de Salamanque. Accumulation de fer dans les zones argileuses. Nicols parallèles,  $\times 35$ .

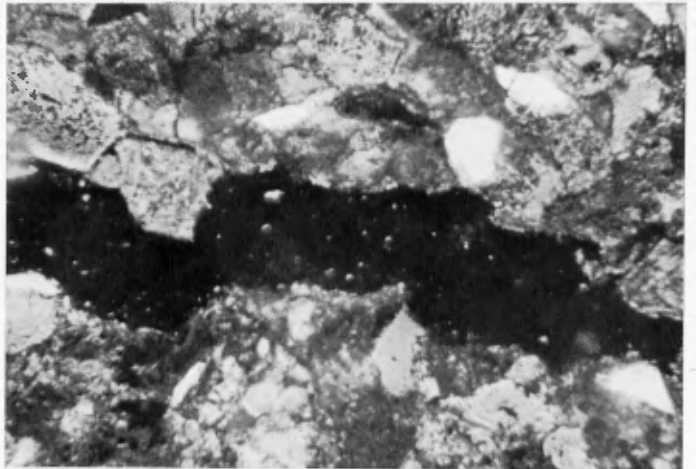


FIG. 31 (p. 99) — Grès du château de Cardona, Barcelone. Crevasse qui délimite une croûte interne. Nicols croisés,  $\times 35$ .



FIG. 32 — Localisation des prélèvements.



vieille, mais bien conservée, ils diminuent et vont même jusqu'à disparaître.

Dans la zone altérée ils varient entre des limites très éloignées l'une de l'autre : les teneurs moyennes sont supérieures à celles du matériau de carrière et du matériau bien conservé, mais on trouve des valeurs très dissemblables, même pour des pierres de provenance identique, présentant des types d'altération semblables.

Les échantillons qui ont subi une conversion en sable ont des quantités de sels solubles supérieures à celles de zones des croûtes, tant à l'intérieur qu'en surface. Dans les deux types d'altération, les chlorures s'accumulent à la surface où l'on trouve des valeurs plus élevées qu'à l'intérieur.

Le comportement est un peu différent dans les calcaires et dans les grès. En ce qui concerne le matériau frais, les chlorures sont plus abondants dans les grès, tandis que, pour les pierres altérées, les teneurs les plus fortes correspondent aux calcaires.

**Comportement des sulfates solubles dans le profil.** — Le matériau de carrière a une teneur en sulfates réduite, souvent inférieure à celle en carbonates et en silice et nulle dans d'assez nombreux cas.

Les valeurs ne sont grandes que pour le calcaire de Hontoria ; c'est peut-être pour cette raison que l'altération y est si intense. Le matériau bien conservé a des teneurs variables, parfois nulles dans certains cas correspondant à des échantillons de carrière. La moyenne (1,61 milliéquivalent/100 g) est supérieure à celle de la pierre neuve. Le sulfate s'accumule dans les zones altérées et surtout à l'extérieur. La différence entre les couches internes et superficielles est grande ; le sulfate tend très fort à s'accumuler dans les zones externes.

La formation de croûtes va de pair avec une énorme abondance de sulfates, qui dépasse de beaucoup celle des autres anions. La valeur extrême est 63,54 milliéquivalents/100 g et la valeur moyenne de 45,51 dans la zone externe.

Les valeurs correspondant aux calcaires sont plus grandes que pour les grès. En ce qui concerne les pierres vieilles, la différence est notable : la teneur maximum pour une zone de croûtes est de 6,93 milliéquivalents, près de dix fois moins que dans les calcaires. Les teneurs moyennes atteignent le chiffre de 3,40 milliéquivalents pour

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

les grès vieillissent, contre 15,42 pour les calcaires; cette différence est plus marquée que dans le cas des oxydes dont nous avons déjà parlé.

COMPORTEMENT DES SULFATES DANS LE PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	1,45	2,60	3,70	37,50	33,80	52,40
Covarrubias	1,45	0,14				
Carcedo		2,21				
Oña		4,10	3,10	6,40	0,70	36,80
Montemayor	—	—	—		17,36	14,36
Campaspero	—		4,18		4,33	63,54
Medol	0,07					
Tarragona	0,37	0,49	0,49	2,29		
Albarracin	0,46	3,12			61,10	
Boñar	—		5,30		12,73	
Ministerio E. N.			1,68			
Lérida	0,27		0,78	62,20		
Nîmes				5,24		
Calatorao	0,14				0,27	60,45
Torre de Guil	—	—	2,40	13,93	5,72	
			0,49			
			0,49			
Baeza	—		0,49	7,80		
Poblet	—				7,11	
Alcañiz	0,21		4,74		6,93	
Lérida	0,74		0,33		3,02	
			0,33		3,02	
Salamanca	1,09	1,87		2,18	0,49	
Cardona	0,21				5,75	
Valeur moyenne	0,35	1,61	1,90	17,19	11,59	45,51

	Témoin	Pierre altérée
Calcaire	0,42	15,42
Grès	0,20	3,40

**Comportement des nitrates solubles dans le profil.** — La teneur des échantillons de carrière est très faible; semblable pour les calcaires

ÉTUDE DE 18 CAS D'ALTÉRATION DE MONUMENTS

et les grès, elle varie entre 0 et 30 milliéquivalents/100 g, la plupart des valeurs étant inférieures à 0,20 milliéquivalent. Dans la roche

COMPORTEMENT DE L'ANHYDRIDE AZOTIQUE

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,15	0,15	1,80	5,50	0,03	0,20
Covarrubias	0,15	0,37				
Carcedo		0,03				
Oña		1,00	1,00	0,01	1,30	0,50
Montemayor	—	—	0,04		0,16	0,42
Campaspero	0,02		0,21		0,02	1,59
Medol	0,11					
Tarragona	—	0,03	—	—		
Albarracin	0,18	1,72			1,67 3,97	
Boñar	0,02		0,28 0,77 0,02	0,04		
Ministerio E. N.						
Lérida	0,10				0,01	
Nimes					4,62	2,16
Calatorao	0,03				0,34	
Torre de Guil	0,03	1,72	2,88 2,17 1,12 0,32	1,29		
Baeza	0,29			10,36*		
Poblet	0,01				0,35	
Alcañiz	0,02		0,30		0,09	
Lérida	—		0,14 0,85		0,01 0,05	
Salamanca	0,09	1,80		3,60	2,56	
Cardona	0,02				0,04	
	0,02					
Valeur moyenne	0,07	0,75	0,79	2,60	1,08	0,97

	Témoin	Pierre altérée
Calcaire	0,07	0,90
Grès	0,06	1,64 (sans *, 1, 13)

vieille la teneur varie plus amplement : la limite inférieure est zéro, comme dans le cas précédent; pour le plus grand nombre des échantil-

lons la teneur est inférieure à 5 (et dans ces cas seulement supérieure à 10) milliéquivalents/100 g. Même dans des échantillons d'origine identique, les valeurs sont très inégales; dans des cas assez rares, elles sont moindres que pour le matériau frais.

En ce qui concerne les valeurs moyennes, la différence la plus notable est celle qui distingue les échantillons de carrière des bien conservés; pour ces derniers, l'augmentation est forte (dix fois).

Les roches altérées subissent une forte augmentation des nitrates dans la zone externe du matériau converti en sable; c'est ici que l'on trouve les valeurs les plus fortes rencontrées pour  $N_2O_5$ , mais, à côté de cela, il y a des valeurs très faibles et même nulles.

Dans l'ensemble nous pouvons dire que les nitrates sont répartis très inégalement, avec des valeurs fort semblables pour les calcaires et les grès, mais légèrement supérieures pour ces derniers. Les fortes teneurs de certaines zones peuvent être dues à l'existence de processus biologiques.

Les nitrates se répartissent de façon homogène dans tout le profil; ils n'ont pas de préférence pour une zone déterminée, par exemple la plus altérée, comme il est fréquent pour les autres oxydes. Ils ne sont plus abondants que lorsque la conversion en sable est intense. Cela mis à part, on observe partout des valeurs très semblables, même pour des calcaires et des grès vieilliss.

**Comportement de l'oxyde de calcium soluble.** — C'est la base la plus abondante dans le matériau frais et ses teneurs sont moins dispersées que celles des autres bases. A part deux grès, qui contiennent 0,03 et 1,92 milliéquivalent/100 g, tous les échantillons ont des valeurs comprises entre 0,50 et 1,50. Dans la pierre bien conservée, il y a une brusque augmentation, la valeur moyenne passant à 2,50; cette augmentation devient plus forte dans les pierres altérées, avec des teneurs supérieures à 50 milliéquivalents et des valeurs moyennes de 43,34.

L'oxyde de calcium est plus abondant dans les zones de croûtes que dans celles transformées en sable; la différence est notable et fait de l'oxyde de calcium, avec le sulfate, le sel le plus typique des croûtes.

Dans les deux types d'altération, cet oxyde s'accumule dans la zone externe plutôt que dans la zone interne, tout comme le sulfate. Il atteint à l'extérieur des valeurs trois fois plus fortes qu'à l'intérieur.

ÉTUDE DE 18 CAS D'ALTÉRATION DE MONUMENTS

Dans les calcaires et les grès nouveaux, il y a peu de différences quant à l'abondance de cet oxyde. Par contre les pierres vieilles sont

COMPORTEMENT DE L'OXYDE DE CALCIUM DANS LE PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	1,25	3,00	4,60	30,90	29,00	39,90
Covarrubias	1,25	1,42				
Carcedo		2,24				
Oña		4,30	2,40	5,00	1,50	47,50
Montemayor	1,21		0,74		16,83	14,01
		0,89				
Campaspero	0,24		11,76		5,34	55,10
Medol	1,39					
		1,00	1,67	2,74		
Tarragona	0,64					
Albarracin	1,35	5,88			56,46	
					16,83	
Boñar	0,71		4,45			
			1,03			
Ministerio de E. N.			1,50	61,92		
Lérida	1,10			1,31		
Nîmes					3,32	55,20
Calatorao	0,84				5,56	
Torre de Guil	0,03	1,72	6,34	16,72		
			3,70			
			3,88			
Baeza	0,82		1,81	21,00		
Poblet	0,87				6,92	
Alcañiz	0,99		6,22		7,48	
Lérida	1,92		2,24		3,95	
			2,13		3,40	
Salamanca	0,44	2,09		2,24	4,99	
Cardona	0,99				1,19	
	0,89					
Valeur moyenne	0,94	2,50	3,63	17,62	11,62	42,34

	Témoïn	Pierre altérée
Calcaire	0,99	13,49
Grès	0,86	5,44

très remarquables : les calcaires en accumulent de plus grandes quantités que les grès, et la différence est grande.

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

En général les valeurs de l'oxyde de calcium sont plus homogènes que celle des autres oxydes, à l'exception de la silice, de l'anhydride carbonique et du sulfate dans les zones altérées.

**Comportement de l'oxyde de magnésium soluble.** — Le magnésium a un rôle peu important dans les processus d'altération. Tant dans le

COMPORTEMENT DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM DANS LE PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,03	—	0,20	—	—	—
Covarrubias	0,03	—				
Carcedo		—				
Oña		1,20	1,10		1,50	0,10
Montemayor	—		0,55		2,38	0,81
		0,44				
Campaspero	0,17		0,44		0,52	
Medol	—					
		0,76	—	—		
Tarragona	—				—	
Albarracin	—	—			—	
Boñar	0,74		1,53			
Ministerio E. N.			0,57	0,54		
Lérida	0,94			0,69		
Nimes					—	0,22
Calatorao	0,15				—	
Torre de Guil	—	0,22	0,32	0,54		
			0,71			
			0,71			
Baeza	0,27		—	—		
Poblet	—				0,17	
Alcañiz	—		—		0,52	
Lérida	—		0,32		—	
			0,44		—	
Salamanca	—	0,74		1,04	2,34	
Cardona	—				—	
	—				—	
Valeur moyenne	0,01	0,37	0,46	0,35	0,53	0,22

matériau de carrière que dans les différentes zones d'altération il présente des valeurs réduites; dans un cas seulement il atteint 1,00 milliéquivalent/100 g. Souvent il est totalement absent, dans la pierre fraîche tout comme dans les zones altérées.

On trouve des échantillons dont la teneur relativement élevée à l'origine diminue et devient nulle avec le temps, alors que d'autres, ayant une valeur nulle en carrière, atteignent une forte teneur dans les zones altérées. Les moyennes des zones vieilles sont toujours supérieures à celles du matériau frais, mais on ne décèle pas de tendance marquée à l'accumulation dans des zones données du profil. Les valeurs sont plus grandes à l'intérieur, surtout dans les croûtes; mais le grand nombre d'échantillons ayant des teneurs nulles en oxyde de magnésium enlève toute signification précise aux valeurs moyennes.

En général, on observe des quantités importantes d'oxyde de magnésium soluble dans les échantillons qui ont une teneur relativement élevée en carbonate de magnésium, comme c'est le cas des pierres d'Oña. Même alors, les valeurs sont réduites, y compris dans les zones altérées; la valeur la plus élevée est de 1,5 milliéquivalent/100 g.

Cela permet de conclure que, comme sel soluble, l'oxyde de magnésium a peu d'importance dans les processus de destruction. L'analyse des efflorescences et les chiffres des profils prouvent qu'il est rapidement lavé. Dans les échantillons les plus anciens il disparaît parfois totalement; étant donné les faibles quantités présentes à l'origine, cette disparition ne peut avoir une grande signification.

Si nous faisons abstraction des échantillons dont la teneur en oxyde de magnésium est nulle, nous obtenons les valeurs moyennes suivantes :

I	II	III	IV	V	VI
0,33	0,67	0,62	0,70	1,23	0,37

	Témoin	P. altérée	Témoin	P. altérée
Calcaire	0,34	0,79	0,20 (6)	0,41 (17)
Grès	0,09	0,44	0,74 (1)	0,67 (12)

**Comportement de l'oxyde de sodium dans le profil.** — Les chiffres concernant la teneur en oxyde de sodium du matériau d'origine sont semblables à ceux de la silice et du carbonate et supérieurs à ceux du sulfate. Ils oscillent entre 0,20 et 0,60 milliéquivalent/100 g, sauf deux échantillons ayant des teneurs supérieures à 1,50 et un autre qui n'en

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

contient que des traces; malgré cela, leurs zones vieilles ont des valeurs élevées, supérieures à la moyenne.

**COMPORTEMENT DE L'OXYDE DE SODIUM DANS LE PROFIL**

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	1,50	1,60	3,00	13,20	4,30	12,80
Covarrubias	1,50	0,46				
Carcedo		0,33				
Oña		0,90	5,30	3,30	1,70	4,20
Montemayor	0,24		0,28		0,96	3,26
Campaspero	0,26	0,20				
Medol	0,17		1,12		0,09	6,27
Tarragona	0,34	0,07	0,67	0,21		
Albarracin	0,24	2,09			4,92	
Boñar	0,37		1,24		2,87	
Ministerio E. N.			0,31			
Lérida	0,62		0,74	0,49		
Nimes				3,17		
Calatorao	0,09				4,46	6,12
Torre de Guil	—	2,09	6,95	9,34	4,15	
			4,79			
Baeza	0,28		4,67			
Poblet	0,23		0,10	8,63		
Alcañiz	0,43		1,42		0,78	
Lérida	0,31		3,50		3,53	
			0,30		0,17	
Salamanca	1,53	2,52		7,28	0,60	
Cardona	0,43				3,26	
	0,09				4,67	
Valeur moyenne	0,48	1,14	2,30	5,70	2,54	6,53

	Témoin	Pierre altérée
Calcaire	0,53	2,85
Grès	0,41	3,58

Dans la pierre bien conservée on voit déjà une augmentation notable de la teneur en oxyde de sodium qui devient plus forte encore



dans les zones altérées. Dans les autres zones, les quantités présentes sont beaucoup plus grandes. L'oxyde est plus abondant dans les zones de croûtes que dans celles transformées en sable, quoique les différences ne soient pas fortes.

On observe une tendance marquée de l'oxyde à s'accumuler dans les zones externes plutôt qu'à l'intérieur; les valeurs sont environ deux fois plus grandes dans le premier cas que dans le second.

La différence de comportement des calcaires et des grès est remarquable. Pour les deux roches, les valeurs sont très semblables dans le matériau de carrière, quoique légèrement supérieures pour les calcaires, comme dans presque tous les oxydes. Par contre, dans le matériau vieilli, l'accroissement dans les grès est plus important, alors que c'est l'inverse qui se produit pour presque tous les autres oxydes; ceux-ci sont en effet plus abondants dans les calcaires, ou du moins aussi abondants dans les calcaires que dans les grès.

Par conséquent, l'oxyde de sodium est un des sels solubles qui ont le rôle le plus actif dans les processus d'érosion, avec les sulfates et le calcium, surtout vis-à-vis des grès.

**Comportement de l'oxyde de potassium soluble.** — Les quantités d'oxyde de potassium présent en carrière sont très réduites; elles varient entre 0 et 0,30 milliéquivalent/100 g, mais l'immense majorité a des teneurs inférieures à 0,20 et deux seulement, une teneur nulle. La valeur moyenne (0,09) est inférieure à celles des autres oxydes, à l'exception des nitrates.

Dans la pierre vieillie on constate, comme d'habitude, une augmentation notable; les valeurs vont jusqu'à 0,43 milliéquivalent/100 g dans les parties bien conservées. Les variations sont fortes, depuis une teneur nulle jusqu'à 1,90 dans une même roche et parfois jusqu'à des quantités supérieures à 5 milliéquivalents/100 g. Les roches les plus altérées ont des teneurs plus fortes que les autres, avec des augmentations petites dans les zones internes et grandes dans les zones externes; malgré sa solubilité, le potassium s'accumule dans les zones superficielles.

Il existe des différences non négligeables entre les zones transformées en sable et les croûtes, ces dernières ayant des teneurs plus élevées.

*ALTÉRATION DES CALCAIRES ET DES GRÈS*

Par comparaison des grès et des calcaires on conclut à une identité de comportement due, sans doute, à la teneur faible et semblable des deux roches. Il ne peut se former de grandes quantités de sels solubles dans aucune des deux roches, même quand la quasi totalité du potassium passe à l'état soluble.

COMPOTEMENT DE L'OXYDE DE POTASSIUM DANS LE PROFIL

	I	II	III	IV	V	VI
Hontoria	0,03	0,10	1,00	4,70	0,20	6,70
Covarrubias	0,03	—				
Carcedo		0,22				
Oña		0,70	2,40	2,40	0,20	0,40
Montemayor	0,06		0,02		0,31	1,11
		0,19				
Campaspero	0,25		0,52			1,27
Medol	—					
		—	0,19	0,06		
Tarragona	0,09					
Albarracin	0,19	0,79			1,18	
					2,16	
Boñar	0,14		0,28			
			0,77			
Ministerio E. N.			—	—		
Lérida	0,28			1,75		
Nîmes					1,20	2,16
Calatorao	0,05				0,80	
Torre de Guil	0,03	1,33	0,71	0,50		
			0,45			
			0,49			
Baeza	0,09		0,07	5,22		
Poblet	0,06				0,28	
Alcañiz	0,14		0,91		1,74	
Lérida	0,09		0,70		0,16	
			0,09		0,40	
Salamanca	—	0,56		0,89	1,90	
Cardona	0,14				1,59	
	0,05					
Valeur moyenne	0,09	0,43	0,57	1,94	0,86	2,32

	Témoin	Pierre altérée
	Calcaire	0,11
Grès	0,07	0,99

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1. Dans les processus d'érosion, la présence de sels solubles a une importance fondamentale. L'attaque chimique des composants de la roche et la dissolution de son ciment ont une importance secondaire et n'interviennent que dans certains cas.

2. Les ions sulfate, chlorure, calcium et sodium ont une grande importance dans les processus d'érosion, tant par leur abondance que par l'intensité de leur action. L'importance des nitrates et du potassium est réduite et celle des silicates, des carbonates et du magnésium, pratiquement nulle.

3. Le type d'érosion est conditionné par l'abondance des divers anions et cations. Chacun de ceux-ci, qu'il soit indépendant ou qu'il forme certains sels, a une action déterminée.

Les sulfates de sodium et de calcium sont caractéristiques des zones de croûtes, tandis que les nitrates et les chlorures sont plus abondants dans les zones de conversion en sable.

4. Chaque ion se concentre dans une zone donnée du profil, déterminée par les autres ions avec lesquels il forme des sels. Dans les zones les plus érodées s'accumulent de préférence les ions sulfate, chlorure, calcium et sodium. Les nitrates, le magnésium et le potassium subissent dans les mêmes zones une légère augmentation. Les carbonates et les silicates varient à peine. Le fer, l'aluminium et les phosphates n'apparaissent pas parmi les sels solubles, bien que le premier migre sous forme colloïdale.

5. Dans une pierre de taille, même dans le cas de roches bien conservées, où les quantités de sels solubles sont réduites, les ions sulfate, calcium, chlorure et sodium s'accumulent sur la surface

externe. Les carbonates solubles se répartissent de façon homogène dans toute la roche, tandis que le magnésium est plus abondant à l'intérieur.

6. Les cations doivent provenir de la roche elle-même. En ce qui concerne les anions, à l'exception des silicates, ils peuvent être originaires de l'extérieur également. Leur abondance est indépendante de la porosité et leur composition ne dépend pas de celle de la roche, quoique les calcaires aient des teneurs plus élevées que les grès.

7. Les roches qui, en carrière, ont une teneur plus forte en sels solubles en possèdent également plus dans les zones altérées, mais les différences sont peu importantes. Les ions les plus abondants dans les zones altérées sont souvent très rares en carrière et même totalement absents dans certains cas. Il est exceptionnel que les sels solubles des roches vieilles soient moins abondants qu'en carrière.

8. Les processus sont identiques, quelles que soient les conditions climatiques, très différentes d'un endroit à l'autre, la position des roches dans le bâtiment et la situation de celui-ci, à la ville ou à la campagne.

## BIBLIOGRAPHIE

1. SUESS, E. : *Die Baumaterialien Wiens*. Schriften des Vereines zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse. Vienne, 2, 1863.
2. SUESS, E. : *Über Baugesteine*. Mitteilungen des k. k. österreichischen Museums für Kunst und Industrie. Vienne, 1867.
3. KAISER, E. : *Über eine Grundfrage der natürlichen Verwitterung und die chemische Verwitterung der Bausteine in Vergleich mit der in der freien Natur*. Chemie der Erde, 1929, IV, p. 291.
4. KIESLINGER, A. : *Zerstörungen an Steinbauten*. Leipzig et Vienne, 1932.
5. HIRSCHWALD, J. : *Handbuch der Bautechnischen Gesteinsprüfung*.
6. KETTENACKER, L. : *Über die Feuchtigkeit von Mauern*. Der Gesundheitingenieur, 53, H 45, 1930. Cité par Kieslinger.
7. KNAPEN : *Le problème de la conservation des matériaux*. Mem. Soc. Ing. civils de France, 1911.
8. ANONYME : Report Building Research Board for 1929.
9. ANONYME : Report Building Research Board for 1928.
10. ERLNMEYER, H. : *Bemerkunden über die Entstehung von Salzlageren*. Chemie der Erde, VI, 1931, p. 390.
11. BLANCK, E. : *Handbuch der Bodenlehre*. Tome II, Berlin, 1929.
12. BLANCK, E., RIESER, A. : *Über Verwitterungercheinungen am Bremer Rathause*. Chemie der Erde, IV, 1929, p. 138.
13. LAURIE, A. P.; MILNE, J. : *The evaporation of water and salt solutions from surfaces of stone, brick and mortar*. Proceed. R. Soc., Edimbourg, 47, 1926, p. 52.
14. LINCK, G. : *Die Schutzrinden*. Handbuch der Bodenlehre, Blanck III, pp. 490-505.
15. ZAHN, G. W. : *Wüstenrinden am Rande der Gletscher*, Chemie der Erde IV, 1929, p. 155.
16. KIESLINGER, A. : *Das Volumen des Eises*. Geologie und Bauwesen, 1931, H 4, p. 199.

17. HIRSCHWALD, J. : Z. prak. Geol. 1908, 16 p. 257. Cité par Kieslinger.
18. DIETZEL, A. : *Frostbeständigkeit*, Veröffentlichungen aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung. Würzburg, 60, 1956.
19. BREYER, H. : *Die Frostprüfungbestimmungen der neuen Ziegelnormen sind unzulänglich*. Ziegelindustrie, 1953, 6, p. 824.
20. BERGMANN, K. : *Über die Prüfung der Frostbeständigkeit von Ziegeleierzeugnissen*. Ziegelindustrie, 1955, 8, p. 466.
21. MAACK, P. : *Zur Bildung des S-Wertes als Kriterium der Frostbeständigkeit grob-keramischer Scherben*, Ziegelindustrie, 1955 8, p. 52.
22. NORTH, F. J. : *Limestones Their origin, distribution and uses*, Londres, 1930.
23. WICHMANN, A. : *Über gelenkige Kalksteine und Dolomite*, Zeitschr. Deutsche Gebl. Ges., 1927, 79 p. 197. Cité par Kieslinger.
24. SAUER, A. : *Erläuterung der geologischen Specialkarte des Gross-herzogtums Baden*. Oberwolfach-Schanken-zell. Cité par Kaiser.
25. HETTNER, A. : *Die Felsbildung des Sächsischen Schweiz*, Geogr. Ztschr., 1903, p. 611, Cité par Kaiser.
26. HETTNER A. : *Gebirgsbau und Oberflächegestaltung der Sächsischen Schweiz*, Forschungen zur deutschen Landes-und Volkskunde, 2, 1888, p. 292.
27. ANONYME : *Solubility of limestones in rain Water*, U. S. Bureau of Standards, Technical News Bulletin, 1928, 130, p. 19.
28. BLANCK, E. : *Über die petrographischen und Bodenverhältnisse der Buntsandsteinformation Deutschlands*, Jahr. d. Vereins f. Naturkunde i. Wurttemberg, 1910, 9, p. 66.
29. BEYER, O. : *Alaun und Gips als Mineralneubildung und als Ursache der chemischen Verwitterung in der Quadersandstein der Sächsischen Kreidegebirges*, Ztschr. d. Deutsch. geo. Gesel., 1911-12, 63, p. 447. Cité par Blanck.
30. HABERLE, D. : *Die Gitter-Netz und Wabenförmige Verwitterung der Sandsteins*, Geol. Rundschau, VI, 1915.
31. KLANDER : *Über die im Buntsandstein wandernden Verwitterungslösungen in ihrer Abhängigkeit von äusseren Einflüssen*, Chemie der Erde, 1926, VI, p. 49.

32. BLANCK E., ZAPFF : *Über Tiefenverwitterungsercheinungen in Mittleren Buntsandstein des Rheinhardswaldes*, Chemie der Erde, 1926, II, p. 455.

33. BLANCK, R., RIESER, A. : *Über Verwitterungs und Umwandlungsercheinungen des eozänen Kalkstein von Heluan in der ägyptische Wüste*, Chemie der Erde, 1926, II, p. 489.

34. BLANCK, E., RIESER, A. : *Beitrag zu den vergleichenden Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden Klimatischen Verhältnissen*, Chemie der Erde, 1928, p. 437.

35. BLANCK, E., THERALITZ : *Zweiter und letzter Beitrag zu den vergleichenden Untersuchungen über die Verwitterung von Gesteinen unter abweichenden Klimatischen Verhältnissen*. Chemie der Erde, 1934, IX, p. 529.

36. LINCK : *Über Schutzrinden*, Chemie der Erde, 1929, V, p. 67.

37. BLANCK, E., SEIFERT, A., GIESECKE, F. : *Über eigenartig gefärgte Ausblühungen und Inkrustationen im Elbsandsteingebirge*, Chemie der Erde, 1932, p. 35.

38. SCHMOLZER, A. : *Zur Entstehung der Verwitterungskulpturen an Bausteinen*, Chemie der Erde, 1936, X, p. 408.

39. STORZ, M. : *Die Bedeutung der Chloride für die Chemische Verwitterung und der Wassertoff-Ionenkonzentrationsmessung für die Geologie*, Chemie der Erde, 1938, XI, p. 485.

40. SEIFERT, B. : *Die chemischen Vorgänge bei Ausblühungen auf Ziegelerzeugnissen*, Tonindustrie Zeitung, 1949, 73, p. 61.

41. KUHN, K. : *Über die Entstehung von Ausblühungen an Ziegel-erzeugnissen*, Tonindustrie Zeitung, 1950, 74, p. 177.

42. BLANCK, E., EVLIA : *Ein Beitrag zur Frage nach der Herkunft der im Gestein und Boden zirkulierenden Lösungen, sowie zum Kreislauf der Schwefels in der Natur*, Chemie der Erde, 1932, VII, p. 299.

43. DAWIHL : *Zur Frage der Wirkung löslicher Salze im Mauerwerk*, Tonindustrie Zeitung, 1932, p. 434.

44. BLANCK, E., RIESER, A. : *Über die chemische Veränderung des Granits unter Moorbedeckung*, Chemie der Erde, 1925, II, p. 470.

45. ENGELHART, W. : *Zur Bildung von Gips aus Anhidrit*, Chemie der Erde, 1945, XV, p. 424.

46. RIPPEL : *Handbuch der Bodenlehre*, Blanck, 1929, VIII.

47. LETHABY, W. R. : *Westminster Abbey and the King's craftsman. A study of mediaeval building*, Londres, 1906. Cité par Kieslinger.
48. ZALL, M. : *Photometric determination of Chlorides in water*, An. Chem., 1956, p. 1665.
49. LEHMANN, H. : *Entstehung und Wirkung von Ausblühungen*, Ziegelindustrie, 1953, p. 411.
50. GROSSER, G. : *Die Verfahren und graphischen Darstellung der chemischen Gesteinverwitterung*, Chemie der Erde, 1932, VII, p. 131.
51. DE SESA : *Spectrophotometric and Polarographic Determinations of soluble silicate*. An. Chem., 1954, 26, p. 1280.
52. TOENMIES : *Photonephelometric Microdetermination of sulfate and organic Sulfur*, An. Chem., 1953, I, p. 161.
53. CHARLOT, G., GAUGUIN, R. : *Dosages colorimétriques*, Paris, 1952, p. 104.



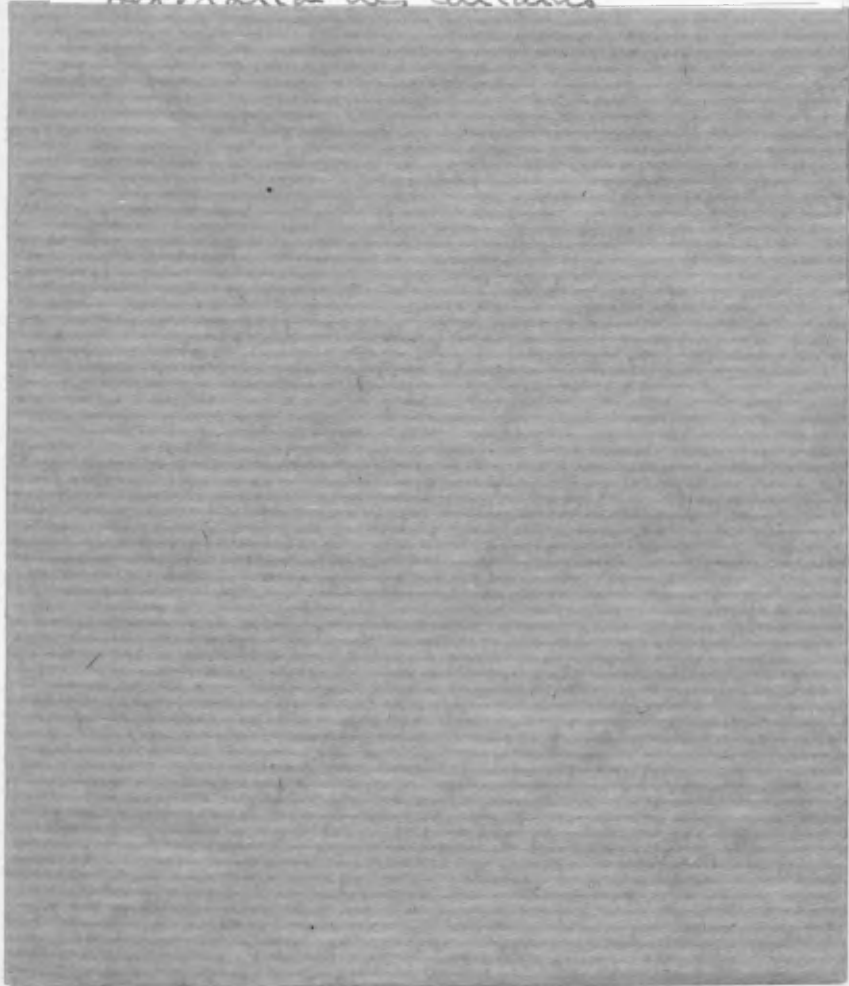






11 D  
INIGUEZ HERRERO, J.  
Altération des calcaires

XIX D  
N. 50



INIGUEZ HERRERO - ALTÉRATION DES CALCAIRES  
ET DES GRÈS UTILISÉS DANS LA CONSTRUCTION

EYROLLES

Editeur  
PARIS

