

Séance du 11 décembre 2023

## Le calcaire : de la pierre à la civilisation

Jean-Paul LEGROS

Académie des Sciences et Lettres de Montpellier

---

### MOTS-CLÉS

Carbonate de calcium, calcite, craie, dolomie, marbre, chaux, ciment, CO<sub>2</sub>, lithographie, dissolution, précipitation

### RÉSUMÉ

Le calcaire (CaCO<sub>3</sub>) se forme par extraction du calcium (Ca) des roches primitives et recombinaison de celui-ci avec le gaz carbonique de l'air (CO<sub>2</sub>). Il se dépose alors dans les océans. Parvenu en surface à la suite de phénomènes tectoniques, il se fragmente, se dissout et parfois reprécipite sous diverses formes en fonction des caprices de la nature. Pour l'homme, il est de tous temps une ressource multiforme : grottes servant d'abris, matériau de construction y compris chaux et ciments, et surtout moyen d'expression artistique (art pariétal, statuaire, lithographie, décors en marbre...). Les civilisations du calcaire et celles du granite ou de la latérite ne se ressemblent pas.

---

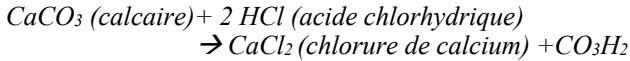
### Introduction

Les artistes ont célébré ses falaises : Courbet, Delacroix, Monet et tant d'autres. Les ménagères le craignent sur la robinetterie. Pour le reste, on oublie le calcaire, ce compagnon discret. Pourtant, il est là dans nos murs, dans nos sols, dans nos eaux, dans le papier sur lequel on écrit, dans les peintures aussi. La moitié des 3 600 carrières en activité en France extraient du calcaire pour satisfaire nos besoins. Ceci représente des dizaines de millions de tonnes de pierres par an, sous forme de blocs, de granulats et de poudres. Nous allons donc observer cette matière de plus près, voire comment elle se forme, comment elle se détruit, et ce qu'on en fait. Mais le sujet est trop vaste si bien qu'on ne traitera pas ici des aspects écologiques : relation avec la végétation et comportement dans les sols. On s'interrogera en conclusion sur les rapports qu'il y a entre calcaire et civilisation.

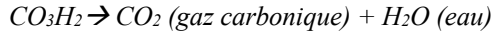
Précisons immédiatement que le calcaire pur, *la calcite* en particulier, est un minéral formé d'un assemblage régulier comprenant un atome de calcium Ca pour un atome de carbone C et 3 atomes d'oxygène O. C'est le *calcium carbonate* comme disent les anglophones, d'où l'écriture chimique inversée par rapport à l'appellation française de « carbonate de calcium ».

Les trois éléments dont se compose le carbonate de calcium sont abondants dans la croûte terrestre. Le calcium et même le 5e par ordre d'importance, soit 3,5 % environ.

Ce matériau se reconnaît aisément grâce à de l'acide chlorhydrique HCl dilué dans l'eau. En effet, si on met une goutte d'acide dilué sur la pierre on obtient :



Mais  $\text{CO}_3\text{H}_2$  se décompose immédiatement :



Des bulles de gaz  $\text{CO}_2$  apparaissent donc dans l'eau chargée d'acide. On dit que le calcaire fait effervescence, contrairement au granite, au basalte, etc. (Attention : HCl est dangereux et est à manipuler avec précaution).

## 1. Nature et origine du calcaire

### 1.1. Structure atomique

Sauf dans l'eau et à une très faible concentration, la molécule de  $\text{CaCO}_3$  n'existe pas ! On écrit  $\text{CaCO}_3$  par convention et parce que cela suffit pour faire des bilans de matière via des relations chimiques. En fait, dans le domaine minéral, les atomes sont inclus dans une structure continue. Comme sur une tapisserie ou un carrelage, le groupe  $\text{CaCO}_3$  est le motif de base qui pourrait théoriquement se reproduire à l'infini s'il y avait assez de matière pour cela. Chaque atome est tenu à une place précise par des forces électriques.

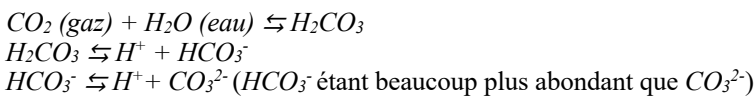
Un des principaux pères de la minéralogie, René-Juste Haüy<sup>1</sup> eut l'intuition de l'organisation interne des minéraux, sinon de leur structure atomique, en voyant se briser un cristal de calcite qu'un maladroit avait lâché. Les débris présentaient différentes tailles et formes, cependant avec des angles strictement identiques. En effet, les plans d'atomes sont des plans de fragilité. Quand on casse un minéral les angles entre les faces des brisures sont caractéristiques et invariants car en relation avec la structure interne. Son grand rival, J.B. Romé de l'Isle mesura les angles caractéristiques de toutes sortes de minéraux.

On sait maintenant que les atomes peuvent s'organiser de 7 façons différentes (penser aux différentes possibilités pour empiler des oranges sur l'étal d'un épicier). Le carbonate de calcium exploite trois types d'empilement. La *calcite* cristallise dans le système trigonal à réseau rhomboédrique, l'*aragonite* se forme dans le système orthorhombique et la *vatérite* correspond au système hexagonal [WANG *et al*, 2013]. La première de ces trois formes est la plus stable. Les autres ne se maintiennent qu'exceptionnellement.

En général, la croissance de belles cristallisations est rapidement entravée dans le milieu naturel. En effet, dans un sol ou dans un sédiment en formation, il y a toutes sortes d'agents perturbateurs. En particulier, un cristal qui se forme se heurte à la croissance de ses voisins. Il en résulte des matériaux constitués de particules microscopiques les *micrites* ou légèrement plus grosses les *sparites*.

### 1.2. Origine géologique

Introduisons d'abord la dissolution du gaz carbonique dans l'eau :



En d'autres termes, l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se dissocie dans l'eau en donnant des ions  $\text{H}^+$ . En conséquence le pH de l'eau de pluie n'est pas 7 (neutralité) mais bien 5,6 !

---

<sup>1</sup> C'est le frère de Valentin Haüy connu pour son action au service des aveugles.

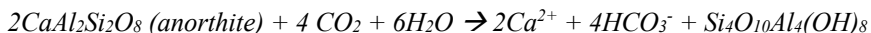
C'est un acide faible. Il s'attaque aux roches et en particulier à celles qui contiennent du calcium.

Au début de l'histoire de la Terre, le calcium était inclus dans les magmas en fusion. Les constituants de ces derniers ont été séparés en raison de leur densité. Le noyau central du globe a reçu nickel et fer tandis que les éléments plus légers, dont le calcium, se sont retrouvés dans le manteau et la croûte terrestre. Mais dans les magmas en voie de refroidissement le carbonate de calcium n'a pas pu se former en grosse quantité. En effet, ces magmas ont dégazé ; leur CO<sub>2</sub> a été expulsé en surface. Pour cristalliser, le calcium s'est donc associé à d'autres ions. Il s'est retrouvé dans certains feldspaths dit calcosodiques, dans des amphiboles et pyroxènes. En particulier (tableau 1) :

Feldspath	Anorthite CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Amphiboles	Trémolite Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
	Actinote Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
Pyroxènes	Diopside CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Hédénbergite CaFe(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Pigeonite (Mg,Fe,Ca) <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Augite (Ca,Na)(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)O <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>

Tableau 1 : Principaux minéraux contenant du calcium

Puis est venu le temps de l'altération à la surface de la terre en présence d'eau. La destruction de l'anorthite peut s'écrire :



C'est-à-dire : Anorthite + gaz carbonique + eau → ions Ca<sup>2+</sup> + ions carbonate + argile de type kaolinite. Les anciens géologues avaient observé cela sur le terrain et mentionnaient la « kaolinisation des feldspaths ». Aujourd'hui on parle de réaction d'hydrolyse.

Il y a donc libération de l'ion calcium dans les eaux qui courent en surface dans les sols et sur les roches nues. Ensuite les rivières amènent ces ions calcium à la mer. Notons immédiatement que l'équation ci-dessus n'est qu'un résumé de ce qui se passe réellement. Elle mélange abusivement des solides, un gaz atmosphérique (CO<sub>2</sub>) et un liquide (l'eau) ! Pour l'écrire proprement il faudrait la détailler en une bonne dizaine d'équilibres chimiques ! Mais peu importe car elle est juste en termes de bilan de masse. Ensuite, en mer, il y a précipitation du calcaire sous forme solide :



La présence de CaCO<sub>3</sub>, est donc un indicateur fiable de réactions qui se sont produites en présence d'eau, d'où la recherche du carbonate de calcium sur Mars. On en a trouvé mais beaucoup moins qu'espéré. Reste à comprendre pourquoi puisque la Planète rouge montre d'évidentes traces d'anciennes rivières.

Revenons sur Terre. La dernière réaction montre que, pour quatre CO<sub>2</sub> pris à l'atmosphère, deux seulement lui sont rendus, les autres servant à précipiter le calcium. Donc, l'altération des silicates (ici l'anorthite) permet de piéger, sous forme de CaCO<sub>3</sub>, du gaz carbonique de l'air.

En conséquence, on pourrait imaginer que les périodes géologiques pendant lesquelles beaucoup de calcaire s'est formé en mer (Dévonien, Jurassique, Crétacé...), sont des périodes à faible teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère ou au moins des périodes pendant lesquelles le CO<sub>2</sub> atmosphérique a diminué. En fait, c'est plus complexe. Le piégeage du CO<sub>2</sub> sous forme de calcaire est important lorsqu'il y a à la fois beaucoup de CO<sub>2</sub> dans l'air et en même temps, à la surface du sol, beaucoup de roches magmatiques

contenant du calcium. Cela se produit dans les périodes de forte activité tectonique qui fabriquent à la fois des montagnes susceptibles d'être réduites par altération et des volcans crachant du gaz carbonique. Au Jurassique et au Crétacé il y avait 4 à 5 fois plus de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère que maintenant. D'immenses dépôts de calcaires et autres roches contenant du calcium se sont alors constitués.

### 1.3. Principaux types de roches carbonatées

*Le calcaire* CaCO<sub>3</sub>. Il précipite souvent avec différentes impuretés telles que des argiles. Il devient *calcaire marneux* ou même *marne* lorsque la quantité d'argile est importante.

*Le calcaire coquillier*. Il est constitué surtout de débris de coquilles d'organismes de bonne taille (huîtres par exemple) ou microscopiques mais à test calcaire. Du carbonate de calcium précipité chimiquement assure le liant entre les débris.

*La craie*. Comme le calcaire coquillier, son origine est largement biologique. Mais cette fois, les organismes inclus sont microscopiques (algues unicellulaires protégées par une coque calcaire). La porosité de cette roche est élevée et peut atteindre 50%. Elle est tendre.

*La dolomie* est le carbonate double de calcium et de magnésium Ca Mg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En 1791 le géologue Déodat Gratet de Dolomieu fut surpris de trouver une sorte de roche ressemblant à un calcaire mais qui ne faisait pas effervescence à l'acide chlorhydrique. Il la décrivit [DOLOMIEU, 1791]. On comprit de quoi il s'agissait en mars 1792. Nicolas-Théodore de Saussure donna alors le nom du découvreur à ce minéral qui devint dolomie. Plus tard des géologues anglais (Gilbert et Churchill) décrivent une région des Alpes italiennes dans laquelle cette roche était fréquente. Cela donnait une unité géographique à ce secteur qui devint ensuite les Dolomites. La formation de la dolomie est plus ou moins bien comprise. On pense qu'il y a eu dolomitisation, c'est-à-dire remplacement d'atomes de calcium par des atomes de magnésium dans des dépôts en cours de constitution. Ce remplacement a été simulé expérimentalement [SUREAU, 1974].

*Les marbres*. Par suite de phénomènes tectoniques, le calcaire peut être comprimé et chauffé dans les profondeurs de la Terre à 10 km de profondeur ou plus. Il cristallise alors en marbre. Cela s'est produit au Dévonien Supérieur et au Carbonifère inférieur (380-330 millions d'années), en particulier lors de la constitution de la chaîne hercynienne dont il reste le Massif Central français. Puis la surrection des Alpes et des Pyrénées, il y a 60 millions d'années environ, a ramené les dépôts anciens à la surface. De cela, il vient que les marbres s'observent, chez nous, là où il y a à la fois des montagnes jeunes et anciennes. L'Occitanie renferme certains des plus beaux marbres de France.

Retournons maintenant à la réaction de précipitation du calcaire que nous avons déjà donnée :



En fait, c'est un équilibre. Si on ajoute à droite du CO<sub>2</sub>, il y a déplacement vers la gauche. Autrement dit le CaCO<sub>3</sub> cesse de se former ou même se dissout. Dans les océans, la pression s'accroît avec la profondeur avec pour conséquence une plus grande quantité de CO<sub>2</sub> solubilisé<sup>2</sup>. Cela amène à y distinguer trois couches d'eau : (1) près de la surface de la mer, il y a sursaturation en calcium ; les tests calcaires des organismes sont conservés ; des craies et calcaires coquilliers peuvent se déposer ; (2) plus bas, la dissolution commence et la plupart des tests sont détruits, mais, grâce aux apports venus du dessus, la sédimentation l'emporte sur la dissolution et des calcaires se déposent ; (3) plus bas encore, sous *la Carbonate Compensation Depth* (CCD) encore appelée

<sup>2</sup> On peut mettre beaucoup de CO<sub>2</sub>, potentiellement beaucoup de bulles, dans une bouteille d'eau Perrier ou de Champagne car l'eau y est sous pression.

*Snowline*, les carbonates sont détruits aussi vite qu'ils se forment. À ce niveau, seules des argiles sédimentent et/ou cristallisent. Cette CCD se situe vers 3 500 ou 5 000 m de profondeur en fonction de différents paramètres dont la température de l'eau. Au total, les dépôts carbonatés intéressent surtout des eaux peu profondes qui accueillent la vie. On y trouve beaucoup de fossiles. Les craies et calcaires sont les principales archives biologiques de la Terre.

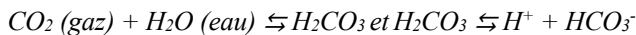
## 2. Devenir du calcaire à la surface de la terre

### 2.1. Gélifraction

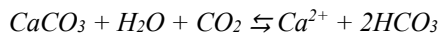
Le calcaire est sensible au gel, tout le monde le sait. Et cela concerne même les calcaires non poreux qui n'absorbent pas l'eau. En effet, en période froide, le cœur d'un bloc peut être à basse température tandis que sa surface, réchauffée au soleil, peut se retrouver à une température bien supérieure. Cela engendre des tensions qui provoquent l'éclatement. Ce mécanisme a une importante conséquence : quand les débris deviennent suffisamment fins, la différence de température entre cœur et surface est trop faible pour que des tensions fortes apparaissent. Les blocs cessent alors de s'amenuiser. Finalement, pour un climat donné et pour un calcaire donné, ils finissent tous avec approximativement la même taille limite. Il se forme donc des accumulations de pierrailles ou de graviers qui ont pour nom *grèzes*, *groies*, *grouines* ou *graveluche*. Les grèzes des Charentes comptent parmi les plus belles de France. Elles témoignent des climats froids que le pays a connus lors de la dernière glaciation.

### 2.2. Dissolution

Nous avons vu que :



Comme il y a toujours du  $\text{CO}_2$  dans l'air, l'acide carbonique est formé au fur et à mesure de sa consommation, au moins au contact de l'atmosphère. Finalement, il est en quantité presque infinie. Avec le temps, il y a là de quoi attaquer pierres et monuments<sup>3</sup>.



Dans les sols, les microorganismes présents respirent et produisent du  $\text{CO}_2$  dont la pression partielle de ce gaz peut être cent fois plus forte que dans l'atmosphère. Les éléments calcaires y sont violemment attaqués.

Les formes de dissolution du calcaire par l'eau de pluie sont diverses et parfois étranges. Donnons quelques exemples :

- Rigoles ou pointes sur des dalles ;
- Création d'arrondi au sein du sol sur des pierres ou des rochers ;
- Pinnacle, c'est-à-dire formation de tourelles de quelques mètres (cirque de Mourèze, chaos de Montpellier-le-Vieux) et de différents types de reliefs résiduels de plus grandes dimensions en milieu tropical ;
- Formation de grottes. On dit parfois que les grottes résultent de la dissolution du calcaire. C'est plus ou moins faux. En effet, pour que l'eau attaque, il faut d'abord qu'elle puisse passer. C'est pourquoi la plupart des grottes correspondent à des failles géologiques linéaires qui sont ensuite élargies par l'eau. C'est vrai pour la grotte de

<sup>3</sup> Rappelons au passage que pour ronger le marbre d'une commode, il suffit d'une eau minérale chargée de gaz carbonique, ou bien du Coca-Cola ou encore du Champagne, du Perrier etc.

Clamouse (Hérault), pour celle de Labeil (Hérault), celle de Trabuc (Gard) ou pour le gouffre de La Pierre St-Martin dans les Pyrénées.

Ces formes et d'autres encore définissent ensemble le karst, mot qui signifie champ de pierres en allemand. En France, pays humide, la karstification intéresse toutes les régions calcaires, par exemple les Causses. Mais chez nous les karsts les plus spectaculaires s'observent en haute montagne pour plusieurs raisons : (1) le gaz carbonique se dissout davantage dans l'eau froide, (2) la haute montagne est souvent plus humide et comme il y fait plus froid, jusqu'à 90% de l'eau ruisselle au lieu de s'évaporer, (3) le karst y est bien visible car non recouvert par la végétation. Donc, les hauts plateaux calcaires des Alpes et des Pyrénées sont particulièrement affectés et constituent des lieux de haute valeur patrimoniale. En revanche, au niveau mondial, les plus beaux karsts se situent dans la zone intertropicale car il y pleut particulièrement : Tsingy de Bemaraha à Madagascar, région de Guilin en Chine, baie d'Along au Vietnam. Mais n'oublions pas le Larzac !

On a essayé d'estimer la vitesse de dissolution. Il y a au moins quatre méthodes.

- La première (fig. 1) fait appel à l'observation [MAIRE,1990]. On sait que les glaciers, à cause de leur puissance d'abrasion, laissent propres et lisses les dômes calcaires qu'ils quittent. Or les bancs calcaires observés actuellement ont souvent la forme indiquée pour celui qui est noté « a » sur la figure. Ils présentent un décrochement d'épaisseur  $x$ , qui peut être interprété comme l'épaisseur de dalle qui a été dissoute depuis la disparition du glacier, en l'absence de protection en face supérieure. De même, certains blocs erratiques abandonnés par le glacier lors de sa fonte, restent sur place et protègent sous eux des surfaces qui se trouvent progressivement mises en relief. La hauteur  $y$  des « socles d'erratiques » est aussi interprétée comme l'épaisseur de dalle dissoute.

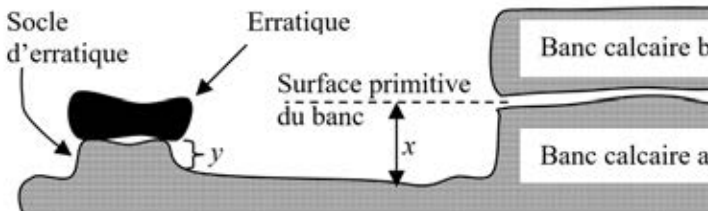


Figure 1 : Vue en coupe d'une dalle nue appartenant à un karst [LEGROS, 2007]. Schéma extrait d'un ouvrage des Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

- La deuxième méthode pour estimer la dissolution consiste à mesurer les teneurs en calcium des rivières, leur débit annuel et la taille du bassin versant correspondant. On obtient des chiffres élevés car les mesures intègrent la dissolution des dalles de surface et celle qui se produit dans les conduits souterrains du karst. C'est la *Dissolution Spécifique* (DS).
- La troisième méthode est expérimentale : pendant au moins un an, on expose dans le sol ou en surface des petites plaques de calcaire de 3 ou 4 cm de côté mises à l'abri dans des sacs poreux gros comme des sachets de thé. Ces plaques sont d'abord pesées ; leur perte de poids est mesurée en fin d'expérience. La principale difficulté de cette méthode dite des « minéraux-tests » est de retrouver une microplaque de roche enfouie un an plus tôt au milieu d'un alpage, d'un champ, ou encore disposée sur une dalle choisie parmi des centaines d'autres. Il faut prendre des notes, réaliser des photos, mesurer les distances aux rochers ou aux arbres les plus proches... Bien heureux le thésard qui récupère la moitié des échantillons qu'il a initialement

disposés. L'un d'entre eux, ravagé mentalement par l'impossibilité de tous les retrouver, avait développé une paranoïa et disait « on m'en prend ».

- La dernière et quatrième méthode consiste à faire des calculs théoriques à partir de la solubilité du calcium, des conditions thermiques et de la quantité annuelle de pluie disponible.

À Flaine, en altitude, les dalles s'abaissent à une vitesse de l'ordre 10 cm pour 1 000 ans [MAIRE, 1984]. Dans le Vercors, on a trouvé des valeurs un peu supérieures [DELANNOY, 1982]. Mais en climat tropical humide, c'est davantage : jusqu'à 10 ou 20 fois plus.

Puisque des rigoles se creusent à la surface des roches, cela veut dire que l'emport du calcaire au contact de l'eau chargée de gaz carbonique est quasi immédiat<sup>4</sup>. Mais, en même temps, pour qu'une grotte se creuse jusqu'à sa sortie, il faut que l'eau y conserve son pouvoir d'attaque jusqu'au bout. En fait, une pleine saturation en calcium de l'eau se fait difficilement. Expérimentalement, il faut au moins deux ou trois jours pour qu'elle s'observe [STCHOZKOY-MUXART, 1971].

### 2.3. Re-précipitation locale du CaCO<sub>3</sub>

Nous avons :



Deux facteurs principaux réduisent la solubilité éventuelle des carbonates :

- Diminution de la teneur en CO<sub>2</sub> puisque celui-ci intervient dans la réaction de mise en solution. Par exemple, des stalactites se forment au plafond des grottes. En effet, l'eau qui pénètre dans une cavité, après avoir traversé sols et roches, est chargée en gaz carbonique à cause de la respiration sous terre des microorganismes. En arrivant, sinon à l'air libre, du moins dans une cavité, elle trouve un air moins chargé en gaz carbonique. Elle se met à l'équilibre avec lui. Autrement dite elle dégage et il y a précipitation du carbonate de calcium.

- Augmentation de température puisque le CO<sub>2</sub> est moins soluble dans l'eau chaude. En conséquence, certaines sources sont pétifiantes à leur sortie de terre. En effet leurs eaux se réchauffent au soleil et les carbonates qu'elles contiennent précipitent<sup>5</sup>.

Dans une fissure de la roche ou dans une grotte, on peut trouver les conditions nécessaires pour qu'un cristal se développe sans entraves en prenant l'une ou l'autre des structures examinées plus haut. On observe alors de merveilleuses cristallisations de carbonate de calcium pur, en particulier sous forme de calcite (photo 1).



Photo 1 : Échantillon de calcite de la collection de l'Université Paris VI. Longueur 6 cm environ. Provenance : Namibie. Angles : 102 et 78 degrés (donc pas exactement des angles droits).  
Photo Jean-Paul Legros.

<sup>4</sup> Les ménagères savent à quelle vitesse se dépolit un marbre sur lequel on a laissé tomber une goutte d'eau gazeuse.

<sup>5</sup> Par ailleurs, un chauffe-eau s'encrasse. Pas étonnant puisque l'eau y est portée brutalement à forte température. Cela provoque la précipitation du calcaire.

Évidemment, une disparition pure et simple de l'eau arrête tout phénomène de dissolution-précipitation. Par exemple, il a été montré dans la grotte Chauvet (Ardèche) que les stalagmites ont cessé leur croissance pendant la dernière glaciation, principalement parce que l'eau était alors immobilisée sous forme de glace [GENTY *et al*, 2004].

### 3. Utilisation du $\text{CaCO}_3$ par l'homme

#### 3.1. Habitat ancien

Sols et roches jouent le rôle de volant thermique. À deux ou trois mètres sous terre, en l'absence de courants d'air, la température est plus ou moins constante et vaut à peu près la température moyenne annuelle de la surface. Cela veut dire qu'une grotte est avantageuse en hiver pour se protéger du froid et cela a sans doute été utile à l'homme pendant la dernière glaciation. En plus, l'air qui entre en hiver dans une grotte est réchauffé ; il devient donc insaturé autrement dit agréable car relativement sec. Dans presque toutes les grottes, en particulier en Languedoc, on trouve des traces d'occupation. Ce n'est pas étonnant. Quand elle touche un substrat calcaire, l'eau de pluie, initialement acidifiée par le gaz carbonique de l'air, est neutralisée. Alors les os, qui sont faits de phosphates de calcium et qui sont moins solubles que le carbonate de calcium, sont conservés au lieu d'être détruits. On les retrouve des milliers d'années après. Pour la France, la carte des sites préhistoriques où l'on a découvert des ossements humains correspond précisément à la carte des affleurements calcaires [LEGROS, 2011] ! Au niveau mondial, c'est la même chose : en Espagne, en Asie, en Afrique du Sud, les restes d'hominidés sont trouvés dans des grottes ! Le calcaire sauve les restes humains anciens. Cela donne une vision biaisée de la répartition de l'homme préhistorique. Seules échappent à la règle les régions hyper sèches où c'est le manque d'eau qui assure la conservation des os.

Revenons encore à la même réaction de dissolution-précipitation :



Il faut distinguer deux cas. À l'air, le  $\text{CO}_2$  consommé est remplacé au fur et à mesure et le pH s'établit à 8,3. En revanche, dans un milieu fermé où le  $\text{CO}_2$  n'est pas remplacé après consommation, le pH monte à 9,95 [CHAMAYOU et LEGROS, 1989]. La conséquence est très importante : un pH voisin de 10, c'est juste la valeur pour laquelle la silice  $\text{SiO}_2$  passe de l'état dissous à l'état précipité ou réciproquement. Cela veut donc dire que, enfermée à l'état d'impureté dans du carbonate de calcium poreux, dans la craie en particulier, cette silice peut migrer et se concentrer localement sous forme de *chailles* (mélange de silice et de calcaire) ou de *roggons de silex* (silice pure). Cela se passe au fond de la mer, le mécanisme de détail étant mal connu. Ces concentrations siliceuses ont servi aux hommes préhistoriques pour obtenir des éclats coupants et fabriquer des flèches et des grattoirs. La craie est donc indirectement une bonne pourvoyeuse d'un matériau utile à l'homme préhistorique.

#### 3.2. Pierres de taille

Le calcaire présente une très forte résistance à l'écrasement. Il supporte au moins une pression de 1 800 kg par  $\text{cm}^2$ . Cela veut dire que sur un bloc de calcaire on peut théoriquement en empiler d'autres, semblables, sur une hauteur totale de presque 7000 m avant que l'assise de base n'éclate sous le poids de ce qui la surmonte. Cela explique la présence de hautes falaises calcaires un peu partout dans le monde. Donc, il n'y a pas



de limitation sérieuse pour la hauteur possible du clocher d'une cathédrale gothique. Mais encore faut-il que la pression soit bien répartie et qu'elle ne se concentre pas sur un point particulier de tel ou tel pilier. Bref, une cathédrale risque moins de s'écraser que de se renverser par suite d'assises ou de contreforts mal établis. Le calcaire convient aussi, et parfaitement, à la construction de maisons individuelles ou collectives, on l'a bien vu dans le cas des immeubles haussmanniens. Le seul problème est celui du coût.

La résistance à l'écrasement de la craie bien sèche est environ 20 fois plus faible si on prend comme référence celle du bassin de Paris. Cela suffit encore pour ériger une cathédrale. Mais dans ce cas, le coefficient de sécurité devient petit. On peut songer à Beauvais et à ses vicissitudes... La craie tuffeau est une craie qui, comme les autres, s'est formée en mer. Elle contient quelques impuretés qui ont résisté à la solubilisation en particulier des quartz, des minéraux lourds et des micas muscovite. Poreuse et saturée en eau, elle se découpe à la scie. À l'air, elle durcit ensuite. Elle a servi à bâtir la plupart des châteaux de la Loire.

La *Pierre du Midi*, dont une variante est la pierre de Castris, est un calcaire coquillier, déposé pendant le Burdigalien, il y a 20 millions d'années, ou immédiatement après, donc pendant le Langhien. Cette roche est poreuse et peut-être sciée. Elle a servi dans tout le Languedoc : Pont du Gard, immeubles de Pézenas et d'ailleurs, Peyrou à Montpellier, etc.

Le calcaire des monuments est sensible à la dégradation particulièrement s'il est poreux. Les oxydes gazeux CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, tous plus ou moins liés à la pollution atmosphérique, se transforment dans l'eau en acides (respectivement carbonique, nitrique et sulfurique) qui attaquent la pierre. Les sels potentiellement produits, sulfate de calcium et nitrate de calcium (salpêtre), sont très solubles dans l'eau et largement éliminés par la pluie. Mais s'ils cristallisent sur place, leur croissance dans les pores de la pierre, entraîne l'éclatement superficiel de celle-ci (= desquamation).

Au cours de l'histoire géologique, il arrive que la craie soit très riche en silice, puis que disparaissent ensuite tous les éléments carbonatés. Reste alors une sorte de squelette siliceux, riche en cavités. C'est la *meulière*. Solide et facile à débiter, elle a été utilisée en région parisienne pour construire des pavillons de banlieue.

### 3.3. Marbres

Les carrières appellent improprement « marbres » toutes sortes de pierres dures pouvant être polies. Par exemple, on trouve un « marbre vert » qui correspond au minéral serpentine (Mg,Fe,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, et qui est donc dépourvu de calcium. Ici, il faut s'en tenir à la définition précise et géologique du marbre = pierre calcaire recristallisée.

Depuis toujours, les marbres sont identifiés en rapport avec leur aspect ou leur provenance. Par exemple le *portor* (qui porte l'or) est un marbre noir avec des veines dorées de sulfure de fer. Au contraire, le *Campan* tient son nom du village voisin, dans les Hautes-Pyrénées.

Il faut principalement distinguer les marbres blancs et les marbres de couleur. Les premiers sont surtout réservés à la statuaire. Par exemple, le marbre de Carrare, très fin, translucide, blanc mais pas trop, est incomparable. On a essayé de trouver son équivalent en France. En particulier, le marbre « blanc bleuté » de Saint-Béat (Haute-Garonne) a été utilisé pour la statuaire. Le marbre blanc de Paros était utilisé par les Grecs anciens (Vénus de Milo par exemple). Mais rien ne vaut la transparence du Carrare.

Les marbres de couleur sont utilisés en architecture ou en décoration : colonnes, revêtements de murs, cheminées, dessus de commodes, etc. Les gisements les plus célèbres présentent des marbres bien typés. Cependant les couleurs sont liées à des impuretés qui se sont mélangées à la calcite selon les caprices de la nature : oxydes de

fer (rouge, jaune, doré...), matière organique (noire). Ainsi, dans la même carrière, trouve-t-on superposées des couches de roches qui diffèrent tant en couleurs qu'en disposition. Certains marbres contiennent des fossiles comme celui d'Erfoud au Maroc.

Après extraction, les marbres ont beaucoup voyagé. Par exemple, les marbres noirs et durs de Belgique ont été très employés. Les marbres français ont été envoyés en Italie et les marbres italiens en France. En l'absence de documents écrits, il est souvent difficile de retrouver l'origine exacte d'une pierre. « *Quand on visite Versailles ou une autre belle demeure, aucun guide ne répond à la question concernant la provenance de tel ou tel marbre* » [GROSSENS, 2010]. À Versailles, on trouve des marbres de toutes provenances, y compris des Flandres qui avaient été conquises par le Roi. Cependant, les marbres français dominent, à la fois parce que Colbert veillait à la dépense, autant qu'il le pouvait, et parce que Louis XIV avait à cœur de démontrer que la France valait bien l'Italie sur ce point. D'après les Cahiers de Science et Vie (n° 119), on aura consommé à Versailles près de 22 000 m<sup>3</sup> de marbres !

Louis XIV appréciait les *Rouges du Languedoc* dont il se servit pour établir la colonnade et le péristyle du Grand Trianon. Ceux-ci venaient du Minervois (villages voisins de Caunes dans l'Aude et de Félines dans l'Hérault). Le Roi Soleil adorait aussi le *marbre griotte*. Il ressemble visuellement à une confiture de cerise avec des traces de fossiles en guise de fruits entiers. Il provient également des carrières de Félines. Le souverain décréta le gisement « carrière royale », se la réserva, et employa cette pierre à Versailles.

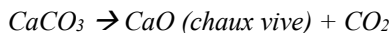
Historiquement, l'utilisation des marbres fut une question de mode. Louis XIV rassemblait des couleurs soutenues et contrastées. Le Premier Empire a préféré des teintes plus froides. Le second Empire renoua avec la couleur, en particulier pour l'Opéra Garnier. On y trouve le *Sarrancolin*, déjà apprécié de Louis XIV. C'est une brèche (éclats calcaires anguleux ressoudés par de la calcite). Elle vient des Hautes-Pyrénées et est particulièrement agréable à l'œil.

Certains marbres foncés étaient destinés à des « décorations lugubres » comme on disait alors [JULIEN, 2012]. C'est le cas du *Grand Antique d'Aubert* originaire du village du même nom au sud-est de Saint-Girons. Il est fait d'éclats calcaires noirs naturellement ressoudés par de la calcite blanche. La carrière est abandonnée mais sa pierre, très spectaculaire, fut appréciée et largement exportée. On en trouve dans les basiliques St-Pierre de Rome, St-Marc à Venise, Westminster à Londres. Il y en a aussi à Istanbul et bien sûr à Paris. En 2014, on a ouvert une nouvelle carrière, à peu près au même endroit et qui fournit à nouveau le même marbre.

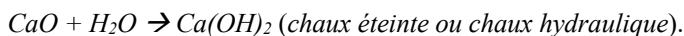
Certains calcaires durs à grain fin ont la propriété de se laisser polir, presque comme les marbres, par exemple le *Comblanchien*, encore appelé *pierre de Bourgogne*. Il convient aux revêtements de sols. Ressemblent aussi aux marbres les *pierres marbrières* du Jura qui ont servi à Brou pour les gisants. Appelées marbres localement, elles sont aussi en calcite mais n'ont pas subi le métamorphisme dans les profondeurs du globe comme les vrais marbres. Elles sont précisément « albâtre calcaire », et proches de la matière translucide des stalagmites. Elles ne doivent pas être confondues avec le « gypse albâtre » qui est un sulfate de calcium et non pas un carbonate de calcium.

### 3.4. Chaux et ciment

Si on chauffe entre 800 et 1 000 degrés :

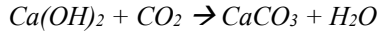


Et si on ajoute de l'eau en quantité juste nécessaire :



Ce produit a été découvert il y a peut-être 5 000 ans, sans doute par hasard, en allumant un foyer entre deux pierres calcaires puis en l'éteignant avec de l'eau. Mélangé à du sable, il devient *mortier*. Il est alors utilisable en construction tant pour lier des pierres que pour faire des enduits. En même temps, l'humanité inventait en quelque sorte le dérèglement climatique car le renvoi de  $CO_2$  dans l'atmosphère lié à la fabrication du ciment représenterait dans le futur, c'est-à-dire actuellement, 5% de l'émission mondiale des gaz à effet de serre.

Le plus intéressant est qu'avec le temps, on a la réaction suivante :



Cela veut dire qu'au contact de l'air contenant du gaz carbonique, la chaux se transforme en calcaire c'est-à-dire en pierre et cela lui confère une très grande résistance.

Mais la réaction prend beaucoup de temps. Dans un mur, la calcification ne progresse que d'un cm par an environ. Donc, quand on construit à la chaux, le mur ne durcit que progressivement. Par ailleurs, la pierre résiste très bien à la compression, on l'a vu. Mais sa résistance à la flexion (effort exercé sur un linteau avec du vide en face inférieure) est au moins 10 fois plus faible. C'est pourquoi on installait des arcs de décharge au-dessus des linteaux en pierre pour leur éviter d'avoir à porter le poids du mur sus-jacent. Sinon, les linteaux peuvent casser. Cela leur arrive encore quand on bouche stupidement l'espace entre arc et linteau.

Mais cette lenteur de prise à un gros avantage : quand on construit, par exemple une voûte, celle-ci peut bouger pour équilibrer les masses qui la composent pendant plusieurs années sans qu'il en résulte finalement le moindre dommage. Les microfissures qui se créent se bouchent de CaO soluble puis s'auto réparent. D'où, dit-on, la solidité des murs romains.

Il y a deux mille ans au moins, on a compris que le liant fourni par la combustion de pierres était meilleur quand le calcaire n'était pas pur mais contenait de l'argile et était additionné de pouzzolane ou de brique. À la fois le ciment et le béton étaient donc inventés.

La composition idéale du ciment a été précisée par le français Louis Vicat (1786-1861) puis par l'anglais Joseph Aspin (1778-1855) qui déposa en 1824 un brevet relatif à un ciment dit « *Portland* » en référence à l'île de Portland, au sud de l'Angleterre où l'on trouvait une pierre calcaire ressemblant au produit artificiel fabriqué. Elle a servi à définir l'étage géologique du Portlandien qui est présent en particulier dans la région de Montpellier (montagne de la Séranne). À la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, un autre français, Joseph Monier (1823-1906) invente le ciment armé d'une armature de fer.

On sait maintenant que pour obtenir un bon ciment, il faut ajouter au calcaire des silicates, voire du fer et du quartz pour un total de 20%. Dans le détail, tout est normalisé au plan mondial. À la cuisson, il se forme des silicates de calcium et des aluminates de calcium. Avec de l'eau, ils donnent une pâte qui durcit beaucoup plus rapidement au séchage que la chaux. Par exemple, la résistance est notable après 48 heures.

Le béton (ciment + sables + graviers) a une résistance considérable quand il est armé par des barres de fer. Il permet alors toutes les audaces architecturales (porte-à-faux). À 28 jours de séchage, on considère qu'il a presque atteint sa résistance maximale. C'est pourquoi les planchers en béton sont décoffrés traditionnellement à 4 semaines.

On a émis l'hypothèse que les pyramides d'Égypte ont été construites en ciment. Cela résoudrait le problème de la montée de gros blocs sur les assises du monument en construction car il aurait suffi d'y amener de la chaux en poudre et de l'eau. Toutes sortes d'objections peuvent être faites à cette hypothèse. La place manque pour les évoquer. Mais elle a le mérite de montrer qu'avec le temps, il y a peu de différence entre le carbonate de calcium naturel et celui qui est reconstitué à partir de la chaux.

### 3.5. Lithographie

Depuis Gutenberg, on savait fabriquer des caractères d'imprimerie et s'en servir pour publier des livres. Restait le problème de l'impression des dessins. On mit au point la gravure sur cuivre (estampe) et sur bois qui, l'une et l'autre, demandaient beaucoup de temps. En plus, il fallait travailler à l'envers pour que l'impression se produise à l'endroit. La gravure sur pierre, la lithographie, a été inventée en Allemagne vers 1796 par Aloys Senefelder qui utilisait un matériau calcaire venant de Solnhofen (Bavière). Un dessin tracé sur une pierre avec une encre imperméable se retrouve immédiatement inscrit en relief quand il est plongé dans l'eau forte (acide nitrique) pendant quelques instants. Mais il fallait encore et toujours dessiner à l'envers. Le même homme, Senefelder, inventa ensuite le report sur pierre, par simple contact, d'un dessin fait à l'endroit sur du papier en utilisant une encre grasse contenant du suif de mouton. Le traitement par l'acide n'était plus nécessaire. En effet, même en l'absence d'un relief important des traits, on pouvait encrer la pierre à condition qu'elle absorbe assez l'humidité pour n'accepter l'encrage que là où il y avait un trait gras (application de la notion d'hydrophobie). Les livres illustrés pouvaient donc être imprimés efficacement, avec des aplats, ce que la gravure sur bois ne permet pas. Mais faire venir les pierres d'Allemagne était onéreux. En France, on rechercha un peu partout des pierres convenant au procédé. Il fallait un calcaire très fin et retenant l'eau. En mai 1840, Guillaume-Joseph Donnadiou, lithographe de son état, est installé au Vigan. Il est invité à déjeuner chez un ami à Montdardier, entre le Vigan et St-Maurice-de-Navacelles. Là, il découvre la roche adéquate : c'est la dalle qui sert de table pour le repas [Donnadiou, 1868] ! La carrière est à deux pas. On s'y rend immédiatement. Elle concerne l'Oxfordien, c'est-à-dire un étage du Jurassique supérieur. Elle était alors exploitée pour ses lauzes et ses pierres de taille. L'ami de Donnadiou affirme une parcelle de terrain et l'extraction commence avec un, puis bientôt 20 ouvriers. Vers 1850, on dépasse 300 tonnes de pierre lithographique par an. Un grand bloc de celle-ci, de 2 m de long, va servir à réaliser le portrait en pied de Napoléon III, et en taille réelle, pour l'exposer et le distribuer dans le cadre de l'Exposition Universelle de 1867. À la même époque s'ouvrent en France trois autres carrières similaires, l'une dans l'Ain, à Cerin, et les deux autres en Isère, à Creys et Morestel. Donnadiou ne fait pas de bonnes affaires et meurt jeune. Mais, l'extraction continue même si d'autres procédés vont bientôt remplacer la lithogravure qui restera dans l'histoire comme la technique du XIX<sup>e</sup> siècle.

### 3.6. Utilisations industrielles du calcaire

Le carbonate de calcium est très utilisé dans l'industrie au point qu'il est impossible ici d'être exhaustif :

- Comme *fondant* car il abaisse la température de fusion dans les hauts-fourneaux.
- Il sert aussi dans la fabrication de toutes sortes de substances :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , etc.
- Il sert encore comme *charge* c'est-à-dire diluant solide pour économiser ou mieux répartir une substance active (industrie du plastique, du caoutchouc, du papier, des peintures, mastics, enduits, bitumes...).
- Il est aussi un agent de neutralisation de l'acidité ; c'est exploité pour le traitement des effluents acides et des sols (chaulage).
- Il intervient aussi, à petite dose cette fois, dans des produits intéressant directement les humains (dentifrices, sucre, pain, riz...).

Enfin, le calcium est nécessaire à la fabrication des squelettes et plus encore à celle du lait. Et cela concerne une grande partie du monde vivant. Il n'est pas utile d'insister.

## Conclusion

Outre qu'il permet la fabrication du ciment, le calcaire est le meilleur des matériaux de construction, même si quelques grès le valent tout en restant rares. Sa mise en œuvre est facile. Le calcaire est la pierre parfaite des cathédrales gothiques même si les hommes, contraints par leur environnement, ont parfois utilisé des succédanés tels le granite et le basalte plus communs sur la Planète mais difficiles à mettre en œuvre. Le calcaire est indispensable à l'industrie et même à notre santé. Pour la statuaire, le marbre domine tous les autres matériaux.

Les grandes civilisations du passé ont disposé du calcaire en abondance. Ce fut le cas de l'Égypte, de la Chine, de la Grèce antique et de Rome. Les temples Mayas du Yucatan sont aussi en calcaire, car il est disponible localement. En revanche, d'immenses territoires sont complètement dépourvus de calcaire avec de sérieuses conséquences. Par exemple, les sols africains sont pauvres et souvent improductifs, car le calcaire, matière pondéreuse intransportable sans cout élevé, n'est pas disponible sur des millions d'ha pour réduire l'acidité des terres et nourrir convenablement les populations. Par exemple aussi, les stupas birmanes traditionnels sont en brique et ne résistent pas au temps ; aussi pourrait-on croire, à tort, cette civilisation inférieure aux autres ! Par exemple encore, les contrées granitiques sont presque exclues des reconstitutions de l'histoire de l'homme ancien, comme si elles n'y avaient pas participé ! En l'absence de calcaire, on fit souvent des efforts considérables pour s'en procurer. Pierre le Grand interdisait toute construction en pierre en Russie pour réserver ce matériau à Saint-Petersbourg. Et tout navire entrant dans ce port baltique devait apporter des pierres, outre sa cargaison normale. Ce fut la même chose à Istanbul. Et il fallut construire le Krak des Chevaliers en calcaire... dans une région basaltique !

Ne faudrait-il pas aller plus loin dans la réflexion ? Sommes-nous seulement du club des privilégiés, nous qui disposons du calcaire ? Ou bien même : n'est-ce pas le calcaire qui a permis le développement de notre civilisation telle qu'elle est : celle des temples grecs, celle des villas romaines, des églises gothiques, des châteaux de la Loire, du Paris d'Hausmann ?

Mais n'en tirons pas vanité car comme le disait Alfred de Vigny :

*Les temples du païen, du Turc, de l'idolâtre,  
Haussent au ciel l'orgueil du marbre et de l'albâtre.  
Et Dieu seul, au désert pauvrement hébergé,  
A bâti tout le monde, et n'y est pas logé !*

## BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

CHAMAYOU H. et LEGROS J.P., 1989. *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la Science du Sol*. Édition ACCT-CILF-PUF, 593 p.

DELANNOY J.J., 1982. Les variations spatiotemporelles de la corrosion karstique dans un massif de moyenne montagne : le Vercors. *Revue de géographie alpine*, 70-3, pp. 241-255. LIEN :

[https://www.persee.fr/doc/rga\\_0035-1121\\_1982\\_num\\_70\\_3\\_2506](https://www.persee.fr/doc/rga_0035-1121_1982_num_70_3_2506)

DOLOMIEU (de) D., 1791. *Lettre du commandeur Déodat de Dolomieu à M. Picot de La Peyrouse sur un genre de pierres calcaires très peu effervescentes avec les acides, & phosphorescentes par la collision*. 30 janvier 1791, imprimé dans le "Journal de physique" du mois de juillet 1791.

- DONNADIEU A.L., 1868. *Le calcaire lithographique de Montdardier*. Éd. Coulet Montpellier et Savy Paris (BNF Gallica).
- GENTY D., GHALEB B., PLAGNES V., CAUSSE C., VALLADAS H., BLAMART D., MASSAULT M., GENESTE J.M., CLOTTES J., 2004. *Datations U/Th (TIMS) et 14C (AMS) des stalagmites de la grotte Chauvet (Ardèche, France) : intérêt pour la chronologie des événements naturels et anthropiques de la grotte*. Comptes Rendus Palevol, Volume 3, Issue 8, Décembre 2004, p. 629-642.
- GROSSENS E., 2010. *Les marbres belges à Versailles*. (Geopolis.fr), LIEN : <https://www.geopolis.fr/actualites/dernieres-actualites/90-les-marbres-belges-a-versailles.html>
- JULIEN P., 2012. *Marbres couronnés, couleurs de Versailles et carrières du royaume*. Bull. du Centre de Recherche du château de Versailles, (Journals.openedition.org). LIEN : <https://journals.openedition.org/crcv/13622>
- LEGROS J.P. 2007. *Les Grands Sols du Monde*, Presses Polytechniques Universitaires Romandes, 574 p.
- LEGROS J.P., 2011. *Sols, milieu naturel et conservation archéologique*. Académie des Sc. et Lettres de Montpellier, 30 Mai 2011, conférence 4150, bull. 42, pp. 249-265. LIEN : [https://www.ac-sciences-lettres-montpellier.fr/academie\\_edition/fichiers\\_conf/LEGROS2011B.pdf](https://www.ac-sciences-lettres-montpellier.fr/academie_edition/fichiers_conf/LEGROS2011B.pdf)
- MAIRE R., 1984. *Un exemple de karst haut-alpin : le Désert de Platé (Haute-Savoie)*. Karstologia, 1984, n°3 pp. 25-33.
- MAIRE R., 1990. *Recherches géomorphologiques et spéléologiques sur les karsts de haute montagne : Europe, Méditerranée, Moyen-Orient, Andes, Nouvelle-Guinée*, Thèse de doctorat en Géographie, Université de Nice.
- SUREAU J.F., 1974. *Étude expérimentale de la dolomitisation de la calcite*. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., n°97, pp. 300-312. LIEN : [https://www.persee.fr/doc/bulmi\\_0037-9328\\_1974\\_act\\_97\\_2\\_6897?q=CaCO3](https://www.persee.fr/doc/bulmi_0037-9328_1974_act_97_2_6897?q=CaCO3)
- STCHOUZKOY-MUXART T., 1971. *Contribution à l'étude de la solubilisation de la calcite dans l'eau en présence d'anhydride carbonique, à 20°C et 30°C*. Bull. Assos. Géographes Français, n°389-390, pp. 215-226. LIEN : [https://www.persee.fr/doc/bagf\\_0004-5322\\_1971\\_num\\_48\\_389\\_7650?q=CaCO3](https://www.persee.fr/doc/bagf_0004-5322_1971_num_48_389_7650?q=CaCO3)
- WANG H., H., ALFREDSSON V., TROPSCH J., Ettl R., NYLANDER T., 2013. *Formation of CaCO<sub>3</sub> deposits on Hard Surfaces ; effect of Bulk Solution Conditions and Surface Properties*. American Chemical Society Appl. Mater. Interfaces 5, pp. 4035-4045.