

THESE

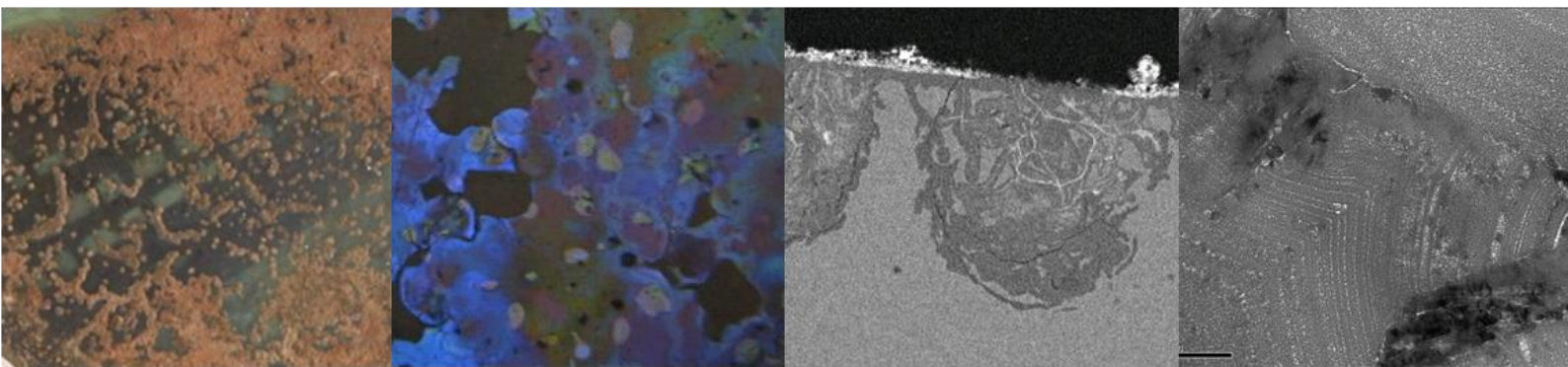
Présenté pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS EST - CRETEIL

Spécialité : Sciences de l'univers et de l'environnement

par

Lucile GENTAZ

SIMULATION ET MODELISATION DE L'ALTERATION DES VERRRES DE COMPOSITION MEDIEVALE DANS L'ATMOSPHERE URBAINE



Effectuée au

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

(LISA – UMR 7583 – CNRS – Université Paris VII – Université Paris-Est - Créteil)

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé à ce travail de thèse et qui au cours de ces trois années m'ont apporté leur aide, leur confiance et leur soutien.

Mes premiers remerciements s'adressent à mes directrices de thèse pour m'avoir permis de travailler sur ce sujet passionnant et pour leur patience, leur aide, leur gentillesse et avec qui j'ai vraiment apprécié de travailler. Tout d'abord je remercie Tiziana Lombardo de m'avoir transmis sa passion pour l'étude du verre, mais aussi d'avoir toujours été présente et attentive, avec un constant souci pour la bonne avancée du travail. J'ai vraiment beaucoup appris de son travail et de son implication et je tiens à la remercier de toutes les discussions, réflexions et de tout le temps qu'elle a su me consacrer. Un grand merci également à Anne Chabas qui a toujours su me conseiller et être présente au moment nécessaire, mais surtout porter un regard nouveau et attentif sur mon travail.

Je remercie les membres de mon jury d'avoir accepté de participer à ma soutenance. Je remercie Stéphanie Rossano (LGE, UPEMLV) d'avoir accepté de présider ce jury, mes rapporteurs Laurence Galois (IMPIC, UPMC) et Stéphane Gin (CEA Marcoule, UM2) pour avoir accepté d'effectuer un rapport de mon manuscrit et leur patience, ainsi que Marco Verità (LAMA, U. di Venezia) et Claudine Loisel (LRMH), d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) dirigé par Gilles Bergametti et je tiens à remercier les directeurs successifs de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je tiens tout particulièrement à remercier tout les membres du département technique du LISA qui m'ont aidé dans l'acquisition des résultats exposés dans cette thèse, notamment Sylvain Triquet pour son aide précieuse pour la Chromatographie Ionique en phase liquide, sa disponibilité et sa bonne humeur, Elisabeth Bon-Nguyen pour les analyses en ICP-AES et son aide dans le traitement des données, Patrick Ausset pour ses conseils lors de l'utilisation du MEB et Michel Maille pour les analyses MET sur FIB.

Au cours de cette thèse j'ai également eu l'occasion de travailler au sein d'autres laboratoires et je souhaite remercier les personnes qui m'ont permis de mener à bien cette étude. Je tiens tout d'abord à remercier de nouveau Claudine Loisel du LRMH pour m'avoir permis de travailler sur les pièces de vitraux médiévaux, pour ses conseils sur l'utilisation de l'IRTF, pour toute l'aide et les informations qu'elle a pu me fournir concernant ces verres, leur restauration, leur histoire, mais également pour sa disponibilité, sa gentillesse et son intérêt constant dans l'avancée de mon travail.

Je remercie également Delphine Neff du LAPA / SIS2M (Saclay) de m'avoir permis d'effectuer les analyses RAMAN, de son aide précieuse pour l'utilisation de cette technique et l'étude des résultats, ainsi que pour ses conseils, ses idées et son implication dans mon travail.

Je souhaite remercier François Mirambet du C2RMF/LRMH pour les analyses μ DRX effectuées.
Je remercie également Eric Leroy de l'ICMPE (Thiais) pour les analyses MET sur les coupes FIB.

Je souhaiterais remercier l'équipe GEAIME du LISA au sein de laquelle j'ai été accueillie durant cette thèse et tout particulièrement Aurélie Verney-Carron pour sa gentillesse et son aide et sa disponibilité notamment dans l'utilisation de J-Chess, son travail pour les manips de dissolution et ses nombreux conseils, Stéphane Alfaro pour ses conseils, son aide et son intérêt dans mon travail et Mandana Saheb pour ses corrections efficaces (au pied levé !).

Merci aux étudiants en Master qui ont travaillé avant moi ou brièvement sur le sujet pour leur aide : Caroline Boulicaut, Jean Hérisson, Julien Bellanger.

Je remercie également Rebecca Rivry qui a été une stagiaire de talent, pour sa gentillesse et pour avoir découvert en même temps que moi toutes les données de dissolution (mais surtout l'importance des bandes de téflon !)

Merci aux thésards de l'équipe et aux occupants du bureau 397 : Emilie Journet, Alexis Heimbürger, Ludovic Larché, Sandrine Darchy.... Merci à Anne « Maman Panda » Klaver pour tous ces pingouins, ces voyages, ces discussions, ces bons moments et ces galères... et mon déménagement. Merci à Rodolphe « #1 » Paris de nous avoir enfermées dans la salle de convivialité (un endroit convivial), mais de nous avoir supportées le reste du temps. Ainsi que tous les autres thésards du LISA et des autres laboratoires avec qui j'ai pu partager les joies et les frustrations de cette thèse.

Au MAPE et MAP'plus, je dis un grand merci : Céline, Charlotte, Chloé, Et-mille-Hi, Flo et Marou.

Merci à la GéolTeam (forever), c'est à cause de vous que je travaille dans la vie des cailloux!

Merci à Elise et Marion et Et-mille-Hi (again), vous êtes vraiment des supers girls ! Merci à Mary pour les mardis ! Merci à Aliçou, Stéphanette, Soso, Loulou, Gus ...et tous mes petits maîtrisiens, juste parce qu'ils sont toujours là depuis plus de 15 ans et qu'ils supportent mes conversations de scientifique. D'autre part j'aimerais remercier la providence non seulement de m'avoir conduit vers ce beau sujet mais surtout d'avoir prévenu la perte de mon disque de données à un moment critique (Ouf !).

Merci aussi à tous ceux que j'oublie, n'hésitez pas à envoyer un e mail pour me rappeler à l'ordre : un muffin pour les cinq premiers.

Enfin, je souhaite dédier ce travail à ma maman préférée (Mam) et à ma sœur préférée (Polo) qui sont toujours là pour moi, à relire, me conseiller, se faire du souci et qui me donnent la force pour continuer et progresser.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Table des matières..... | 5 |
| Introduction..... | 7 |
| 1. Etat de l'art..... | 11 |
| 1.1. Du verre naturel aux vitraux | 11 |
| 1.2. Le Verre | 12 |
| 1.2.1. Définition | 12 |
| 1.2.2. Les verres Silicatés | 13 |
| 1.2.3. Structure du réseau vitreux | 14 |
| 1.3. Altération des verres | 15 |
| 1.3.1. Principaux mécanismes d'altération : interaction verre/eau | 15 |
| 1.3.1.1. Mécanismes de dissolution | 16 |
| 1.3.1.2. Cinétiques d'altération | 17 |
| 1.3.2. Facteurs intrinsèques favorisant l'altération | 18 |
| 1.3.2.1. Composition du verre | 18 |
| 1.3.2.2. Réactivité de la surface | 21 |
| 1.3.3. Facteurs extrinsèques favorisant l'altération | 21 |
| 1.3.3.1. Composition de la solution d'altération..... | 22 |
| 1.3.3.2. Conditions d'altération : statique ou dynamique | 22 |
| 1.3.3.3. Rapport S/V | 23 |
| 1.3.3.4. Humidité relative | 24 |
| 1.3.3.5. Température | 24 |
| 1.3.3.6. Polluants : gaz et particules | 25 |
| 1.3.3.7. Autres | 26 |
| 1.3.4. Figures d'altération en milieu atmosphérique | 26 |
| 1.3.4.1. Gel de silice hydraté..... | 26 |
| 1.3.4.2. Fractures et cratères | 27 |
| 1.3.4.3. Néocristallisations et encroûtements | 27 |
| 1.4. Stratégie de recherche | 28 |
| 2. Matériel et méthode..... | 33 |
| 2.1. Protocole expérimental | 33 |
| 2.1.1. Corpus d'échantillons | 33 |
| 2.1.1.1. Les verres anciens | 33 |
| 2.1.1.2. Les verres modèles | 34 |

| | |
|---|----|
| 2.1.2. Préparation et stockage des échantillons | 36 |
| 2.1.3. Protocoles d'exposition | 37 |
| 2.1.3.1. Exposition en sites réel..... | 37 |
| 2.1.3.2. Exposition en enceintes hygroatées | 40 |
| 2.1.3.3. Cellules de dissolution | 41 |
| 2.2. Méthodes d'analyse | 43 |
| 2.2.1. Mesures gravimétriques | 43 |
| 2.2.2. Microscopie optique (MO) | 44 |
| 2.2.2.1. Acquisition des images en MO | 44 |
| 2.2.2.2. Mesure de la surface recouverte par les dépôts | 44 |
| 2.2.3. Microscopie Interférométrique | 45 |
| 2.2.3.1. Acquisition des données interférométriques | 45 |
| 2.2.3.2. Analyse des paramètres de surface | 47 |
| 2.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 47 |
| 2.2.4.1. Théorie..... | 47 |
| 2.2.4.2. Matériel | 49 |
| 2.2.4.3. Mesure de l'épaisseur d'altération | 50 |
| 2.2.4.5. Analyse statistique des données | 51 |
| 2.2.5. Microscopie Electronique en Transmission | 51 |
| 2.2.5.1. Réalisation de coupes ultra-mince | 52 |
| 2.2.5.2. Le Microscope Electronique en Transmission (MET) | 53 |
| 2.2.6. Microsonde électronique (EPMA)..... | 54 |
| 2.2.7. Spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier | 55 |
| 2.2.8. Spectroscopie Raman..... | 56 |
| 2.2.9. Micro-diffraction des Rayons X (μ DRX) | 59 |
| 2.2.10. Analyses par voie liquide | 61 |
| 2.2.10.1. Chromatographie (Cl) | 62 |
| 2.2.10.2. Spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP-AES) . | 63 |
| 2.2.10.3. Mesure des autres ions majeurs..... | 64 |
| 3. Etude des altérations à long terme de verres de vitraux médiévaux | 67 |
| 3.1. Observation macroscopique des échantillons de verres de vitraux médiévaux | 67 |
| 3.1.1. Eglise Saint-Ouen de Rouen..... | 67 |
| 3.1.2. Cathédrale Notre-Dame d'Evreux | 69 |
| 3.1.3. Eglise Saint-Pierre de Chartres | 70 |
| 3.1.4. Conclusion de l'étude macroscopique | 71 |
| 3.2. Observation microscopique des échantillons de verres de vitraux médiévaux | 72 |
| 3.2.1. Etude des compositions initiales | 73 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.2. Caractérisation de la couche modifiée | 76 |
| 3.2.2.1. Morphologie des couches de surfaces | 77 |
| 3.2.2.2. Compositions des couches de surface | 84 |
| 3.2.2.3. Epaisseur de la couche modifiée | 91 |
| 3.2.3. Conclusions de l'étude à l'échelle microscopique | 93 |
| 3.3. Observation des échantillons de verres de vitraux médiévaux à l'échelle nanométrique .. | 96 |
| 3.3.1. Structure des phases composant les couches superficielles..... | 97 |
| 3.3.1.1. Etude de la minéralogie des dépôts de surface par μ DRX | 97 |
| 3.3.1.2. Etude des dépôts et de la structure par spectroscopie RAMAN | 98 |
| 3.3.2. Etude de la couche modifiée, composition et structure, par MET | 102 |
| 3.3.2.1. Choix et préparation des échantillons | 102 |
| 3.3.2.2. Observation des morphologies d'altération à nanoéchelle | 103 |
| 3.3.2.3. Etude de la variabilité de composition dans le verre sain | 108 |
| 3.3.2.4. Etude de la zone d'interface | 109 |
| 3.3.2.5. Caractérisations des phases néoformées. | 113 |
| 3.4. Conclusions sur les verres anciens | 118 |
| 4. L'altération à court terme des verres..... | 123 |
| 4.1. Suivi environnemental | 123 |
| 4.1.1. Suivi des polluants | 124 |
| 4.1.2. Suivi météorologique | 125 |
| 4.1.2.1. Suivi de la température | 126 |
| 4.1.2.2. Suivi de l'humidité relative | 126 |
| 4.1.2.3. Etude des précipitations | 128 |
| 4.2. Etude de l'impact des dépôts humides | 130 |
| 4.2.1. Quantification globale de l'altération des verres exposés aux précipitations | 130 |
| 4.2.2. Caractérisation de l'état de surface | 132 |
| 4.2.3. Expérience de dissolution en laboratoire | 140 |
| 4.2.3.1. Tests en conditions statiques | 141 |
| 4.2.3.2. Tests en conditions dynamiques | 143 |
| 4.2.3.3. Comparaison des altérations induites l'impact des eaux de ruissellement | 147 |
| 4.2.4. Modification de la structure du verre | 148 |
| 4.2.5. Etude des produits d'altération | 151 |
| 4.2.5.1 Produits d'altération cristallins..... | 151 |
| 4.2.5.2 Couche de verre altéré | 152 |
| 4.2.5.3. Caractérisation de la couche lixiviée au MET | 155 |
| 4.2.6 Conclusion sur l'impact des dépôts humides | 159 |
| 4.3. Etude de l'impact des dépôts secs | 160 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.1. Quantification globale de l'altération des verres exposés aux dépôts secs | 161 |
| 4.3.2. Soiling | 164 |
| 4.3.3. Dépôts sur les verres peu durables | 167 |
| 4.3.4. Impact des dépôts solubles | 172 |
| 4.3.4.1. Caractérisation des néocristallisations présentes sur le verre Si-Na-Sr | 173 |
| 4.3.4.2. Caractérisation des néocristallisations présentes sur le verre Si-K-Ca et de leur impact indirect sur l'altération | 174 |
| 4.3.4.3. Impact des sels sur la morphologie de surface des verres | 187 |
| 4.3.3. Conclusions..... | 189 |
| | |
| 5. Bilan et perspectives..... | 193 |
| 5.1. Influence de la composition des verres sur leur altération..... | 193 |
| 5.1.1. Cas des verres modèles..... | 193 |
| 5.1.2. Cas des différents verres potassiques | 194 |
| 5.2. Rôle des facteurs extrinsèques sur l'altération | 197 |
| 5.3. Evolution de l'altération des verres potassiques | 209 |
| 5.3.1. Prémisses de l'altération | 209 |
| 5.3.2. Evolution de l'altération | 212 |
| 5.3.3. Scenario de formation de la couche d'altération..... | 214 |
| | |
| Perspectives..... | 218 |
| | |
| Index des figures..... | 221 |
| | |
| Index des tableaux..... | 229 |
| | |
| Références Bibliographiques..... | 232 |
| | |
| Annexes..... | 241 |

Introduction

Le verre est un matériau omniprésent dans la vie quotidienne, de l'objet décoratif à usuel jusqu'aux façades des bâtiments. Sa transparence lui confère des propriétés tout particulièrement recherchées dans la construction, comme celle d'apporter de la lumière à l'intérieur des édifices. Aussi la multiplicité des coloris qu'il offre explique son emploi généralisé dans les vitraux des cathédrales du Moyen-âge, à des fins esthétiques aussi bien qu'architecturales.

Le verre est également apprécié pour ses propriétés de durabilité et on le considère souvent comme inaltérable. Cependant, les aléas du temps ont montré qu'il pouvait subir des altérations allant de la perte de transparence à la désagrégation complète du matériau. Les interactions entre le verre et son milieu et leurs rôles respectifs sur les processus d'altération ont fait l'objet de nombreuses recherches. Beaucoup d'entre elles ont porté sur les mécanismes d'altération du verre, principalement en milieu aqueux, et il est bien connu que les deux principaux facteurs influençant l'altération chimique sont l'eau et la composition du verre. Toutefois, afin de protéger et conserver le verre, la connaissance précise et détaillée des processus physico-chimiques à l'origine de l'altération est indispensable.

La complexité de l'altération physico-chimique du verre vient en partie du matériau lui-même et du milieu environnant. En effet, ce matériau présente des compositions très variables à aux échelles temporelle (changement des procédés de fabrication), géographique (lieux de fabrication influençant le choix des matières premières) ou spatiale au sein d'un même édifice (différents maîtres-verriers, phases de restaurations successives). En d'autres termes, les propriétés individuelles de chaque verre peuvent présenter des variantes et des changements de compositions, même mineurs, qui auront un impact très différent sur l'altération. Cette variabilité n'est encore pas toute à fait comprise. Quant au milieu environnant (l'atmosphère dans le cas des verres de façades), il présente des caractéristiques multiphasiques ; chaque phase pouvant, soit isolément soit en synergie avec d'autres, provoquer une altération. L'eau liquide (pluie), les gaz (polluants), les aérosols (particules naturelles ou anthropiques) ont un impact sur le verre, auxquels s'associent d'autres agents d'altération comme la température, l'humidité relative, l'ensoleillement.

Cette complexité environnementale et climatique rend encore plus difficile la compréhension des mécanismes d'altération. C'est pourquoi les résultats obtenus lors des expériences d'altération en milieu aqueux seul, ne permettent pas d'expliquer clairement certaines formes d'altération atmosphérique rencontrées sur des verrières. Le travail effectué lors de cette thèse vise donc à apporter des éléments de compréhension supplémentaires sur les processus d'altération atmosphérique des verres et sur leur modélisation.

Après un premier chapitre rappelant les paramètres intrinsèques et extrinsèques influençant l'altération atmosphérique des verres, une stratégie de recherche mettant en avant les points à documenter sera présentée. Celle-ci se base sur une étude d'échantillons ayant subi une altération sur le long terme (chapitre 3) et sur le court terme (chapitre 4). La mise en pratique de cette stratégie, repose sur une approche méthodologique et technique exposée au chapitre 2.

Plus en détail, le chapitre 3 présentera les résultats de l'étude multi-échelle de verres de vitraux anciens datant du XIII^e et XIV^e siècle. Les morphologies et les faciès d'altération seront finement décrits ainsi que les changements structuraux survenus. Un lien entre la composition chimique du verre et son altération à micro-échelle sera opéré.

Dans le chapitre 4, les premiers stades d'altération seront analysés en considérant l'impact des dépôts atmosphériques secs et humides. Par ailleurs, l'effet indirect de produits d'altération néoformés sera également mis en évidence.

Enfin, le chapitre 5 présentera une synthèse des résultats obtenus. Une attention particulière sera portée à la quantification précise du rôle joué par chaque facteur extrinsèque dans les processus d'altération. Un premier modèle conceptuel, reconstituant la chronologie des évènements pouvant survenir sur une verrière au cours de sa vie, sera notamment proposé.

Partie 1

1. Etat de l'art

1.1. Du verre naturel aux vitraux

Le verre est un matériau naturellement présent sur Terre. Généralement de composition siliceuse, on retrouve de nombreux verres naturels : d'origines météoritique (les tectites), volcanique (les obsidiennes, les verres basaltiques, les pierres ponce en sont de nombreux exemples) mais aussi météorologique (les fulgurites issues des impacts de foudre dans un matériau siliceux).

Les humains primitifs utilisaient déjà les verres naturels, principalement l'obsidienne pour la manufacture d'un grand nombre de produits ; des objets de décoration aux outils de chasse. Dues à la présence dans les foyers de sable et d'un agent fondant (comme par exemple le sel de natron), ces premières fabrications sont très probablement involontaires. On date les premières fabrications volontaires avant 3000 ans avant J.C. en Mésopotamie ou encore en Egypte (région de Wadi Natrun) (Newton et Davison 1989, Peltenburg 1971).

Au fil du temps, les techniques de fabrication n'ont eu de cesse d'être modifiées (fourneaux, matières premières) de manière à obtenir différentes couleurs, formes et opacité. Les modifications de matières premières ont conduit bien souvent à des modifications de la composition des verres (Newton et Davison 1989, Richet 2000)

A l'époque romaine, d'importantes quantités de verres (production quasiment industrielle) sont fabriquées dans des régions propices à la production intensive (sable de silice et sels sodiques, principalement le natron, à proximité). Transportés dans toute la méditerranée sous forme de lingots de verre primaire, ces derniers sont acheminés vers des ateliers de « raffinage » et de mise en forme pour la production d'objets divers. Le verre obtenu à cette époque est de type sodo-calcique, fortement siliceux.

A partir du 1^{er} siècle après J.C., les premiers verres soufflés apparaissent. Cette technique permet, à partir du IV^e siècle, la production de verres « plats » (Richet 2000). C'est grâce à cette avancée technique que le verre peut être utilisé en façade des bâtiments, et notamment des édifices religieux.

A partir du 9^{ème} siècle après J.-C., l'utilisation du natron devient limitée. Ce sont des cendres de plantes qui sont majoritairement utilisées avec le sable de silice pour la production de verres en Méditerranée et en Europe. En Europe, entre les 9^{ème} et 11^{ème} siècles, les cendres de plantes continentales, riches en potassium, deviennent la principale source pour la production de verre, les fondants utilisés varient toutefois beaucoup d'un verre à un autre (Sterpenich 1998, Tournié et al. 2008). C'est également à cette époque qu'on observe un regain important de la production de verre notamment pour les vitraux des cathédrales (Cox *et al.* 1979).

La production des vitraux est tout particulièrement importante au Moyen-âge, du 12^{ème} au 14^{ème} siècle et jusqu'à la Renaissance et leurs compositions varient en fonction de la région de

fabrication. Les verres potassiques sont en général produits dans le nord de l'Europe et tandis qu'on retrouve les verres sodiques dans les régions voisines du bassin Méditerranéen (Bettebourg 1989).

C'est ensuite à la fin du 19^{ème} siècle avec le mouvement l'art nouveau, que l'art du vitrail connaît un nouvel engouement.

1.2. Le Verre

1.2.1. Définition

Un verre est un solide non cristallin, métastable, obtenu par le refroidissement rapide d'un liquide. Il est également défini comme un liquide surfondu figé (Scholze 1991). De par la rapidité du refroidissement, la cristallisation n'a pas eu le temps de se produire. En effet, pour tout liquide silicaté, à mesure qu'on a baisse sa température, son volume va diminuer de façon constante jusqu'à atteindre la température de transition cristalline (T_c) (Figure 1). Si le refroidissement est suffisamment lent pour permettre au liquide de conserver son équilibre thermodynamique, les premiers cristaux vont se former à T_c et engendrer une décroissance brutale du volume. En revanche, dans le cas où la température décroît rapidement, le liquide n'a pas le temps de retrouver son équilibre thermodynamique et ne cristallise pas à T_c , au-delà de cette température le liquide est considéré comme métastable, on parle de liquide surfondu. Lorsque le liquide atteint la température de transition vitreuse (T_v), qui correspond à une viscosité du liquide de 10^{13} poises (Zarzycki 1982), le coefficient de dilatation du verre change brusquement, le liquide devient un verre.

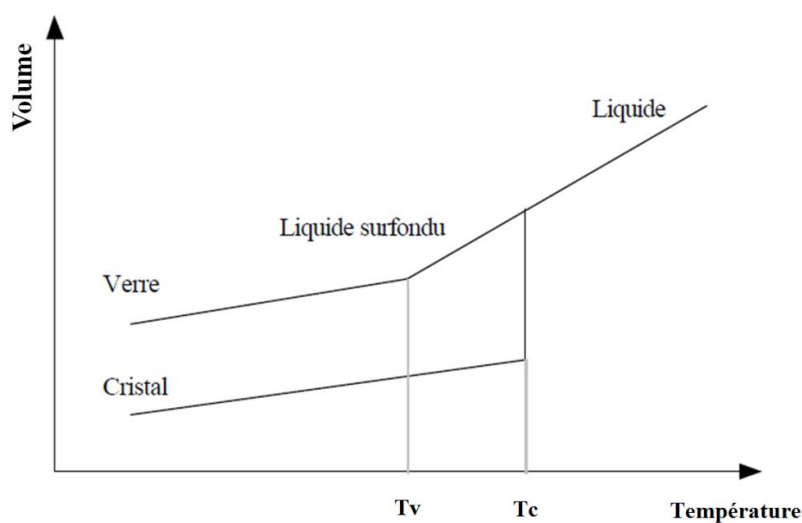


Figure 1 : Variation du volume de matière en fonction de la température (Scholze 1991)

Contrairement aux solides cristallins, le verre ne présente pas d'ordre structurel à longue distance, il est amorphe. Ce désordre a pour conséquence de conférer au verre une isotropie

optique. On peut toutefois retrouver un ordre structurel à courte distance, sur quelques angströms, qui correspond aux unités élémentaires de la structure vitreuse.

Dans le cas des verres silicatés, les unités élémentaires sont les tétraèdres de silice, d'un rayon 1,5 à 3 Å (Wright 1988). Pour les verres de silice, l'ordre à courte distance a été estimé entre 3 et 10 Å (Wong et Angell 1976, Zarzycki 1982), et englobe ainsi un tétraèdre et ses voisins, les autres unités de SiO_4 jointes par les sommets ne présentent pas une orientation mutuelle constante (Warren et Bischoff 1938, Wright 1994). Au sein du tétraèdre, la silice est liée à chacun des oxygènes par une liaison covalente à caractère partiellement ionique. A cause de la répulsion entre deux tétraèdres induite par la charge de la silice, ceux-ci sont liés entre eux par un unique oxygène, on parle d'*oxygène pontant* (*BO - bridging oxygen*).

1.2.2. Les verres Silicatés

Si la structure de base du réseau des verres silicatés est le tétraèdre de silice, bien souvent, d'autres éléments sont présents au sein de la matrice vitreuse. La silice, qui constitue le réseau tridimensionnel, est considérée comme un **élément formateur ou vitrifiant**. Les formateurs (notation **T** pour Tétraèdre) sont généralement des éléments métalliques, permettant de former des polyèdres avec l'oxygène, généralement des tétraèdres. Il s'agit bien sûr de Si, mais également de Al, B, P, Ge, Fe(III) ou encore As. Il est à noter que certains formateurs, de valence égale à trois, introduisent un déficit de charge : c'est le cas d'Al. Le réseau tridimensionnel est modifié par l'introduction de différents cations : métaux, alcalins ou d'alcalino-terreux qu'on appelle **éléments modificateurs** (nom donné par Warren 1937, 1942) **ou fondants**. Ceux-ci sont introduits lors de la fabrication afin d'abaisser la température de fusion de la silice qui passe de 1700-2000°C à 1200-1500°C. Leur introduction induit la rupture des liaisons T-O-T et diminue la viscosité du liquide. Il s'agit principalement des éléments alcalins (Li, K, Na,...). Les alcalino-terreux (Ba, Ca, Mg, Sr,...) agissent également sur la rupture des liaisons T-O-T toutefois avec une moindre efficacité que les alcalins. Ils possèdent néanmoins l'intérêt d'agir comme compensateur de la charge et stabilisent le verre, on parle d'**éléments stabilisateurs**. L'ajout des modificateurs et des stabilisateurs induit une **dépolymérisation** du verre en créant des sites pour lesquels l'oxygène n'est pas coordonné à un atome de Si. Cet oxygène est dit *non pontant* (*non bridging oxygen - NBO*) (Scholze 1991). Ces cations et l'oxygène présentent des interactions plus faibles que l'oxygène et les formateurs. Le type de cation ainsi que leur coordination, vont entraîner des variations dans les liaisons T-O et modifier la structure du verre ainsi que les angles T-O-T (Mysen et Richet 2005). Certains éléments peuvent, selon leur coordinance ou leur concentration se voir conférer des configurations mixtes; ce sont les **éléments intermédiaires** : Al, Pb, Zn, Ti, Fe, Mn, P... Dans le cas où ils occupent un site tétraédrique ils induisent un déficit de charge ; dans ce cas, les cations monovalents compensent la charge. Enfin, on retrouve dans un verre des éléments accessoires permettant de conférer des propriétés optiques spécifiques, il

s'agit souvent des métaux de transition (Zachariasen 1932, Warren 1937): les colorants (Fe, Mn, Cu, Cr...), les décolorants (Mn, As, An) (Scholze 1991) ou les correcteurs (Pb, qui diminue l'indice de réfraction des verres) (Doremus 1994).

A partir des quantités des différents cations présentes dans le verre, il est possible de calculer le **degré de dépolymérisation globale** du verre, via le rapport NBO/T (Eq. 1) (Jantzen et Plodinec 1984).

$$\frac{NBO}{T} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^i nM_i^{n+} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec : M, le nombre de chaque cation modificateur/compensateur i (exprimé en % molaire); T, le nombre de cations en site tétraédrique (formateurs ou intermédiaires) (exprimée en % molaire), n, la charge de chaque cation i.

Le degré de polymérisation individuel des atomes de silice peut être indiqué grâce à la notation Q_n, où n représente le nombre de BO associé à chaque tétraèdre de SiO₄⁻ (Mysen et Frantz 1994) : on aura par exemple Q₄ qui représente un tétraèdre totalement polymérisé et Q₀ un tétraèdre possédant 4 liaisons NBO totalement dépolymérisés.

1.2.3. Structure du réseau vitreux

Le modèle le plus longtemps accepté pour expliquer la structure du verre est celui du réseau continu aléatoire (continuous random network - CRN) proposé par Zachariasen (1932) et Warren (1934, 1942). Ce modèle propose un arrangement désordonné purement aléatoire des tétraèdres au sein du verre (Figure 2 a). Les modificateurs occupent quant à eux les espaces libres entre les anneaux de silice. Lebedev, en 1940, propose un modèle qui fait l'hypothèse de la présence de microcristallinités colloïdales dans le verre, les cristobalites, petites unités ordonnées d'environ 10 Å, reprise plus tard par Wright (1994). Le dernier modèle largement cité est celui du réseau modifié aléatoire (modified random network - MRN) pour lequel le verre présente des clusters contenant les éléments alcalins (Greaves *et al.* 1981) (Figure 2 b). Cette théorie repose sur celle du CRN mais suppose un arrangement non aléatoire des modificateurs au sein du réseau comme observé avec les mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). L'ordre à courte distance autour des atomes de silicium est conservé, cependant un ordre à courte et moyenne distance est observé autour des cations modificateurs (Greaves *et al.* 1981, Farnan *et al.* 1992). En quantité suffisamment importante, ces modificateurs auraient tendance à former des canaux au sein du réseau, ce qui faciliterait le déplacement des cations au sein du verre (Greaves *et al.* 1985, Greaves *et al.* 1990).

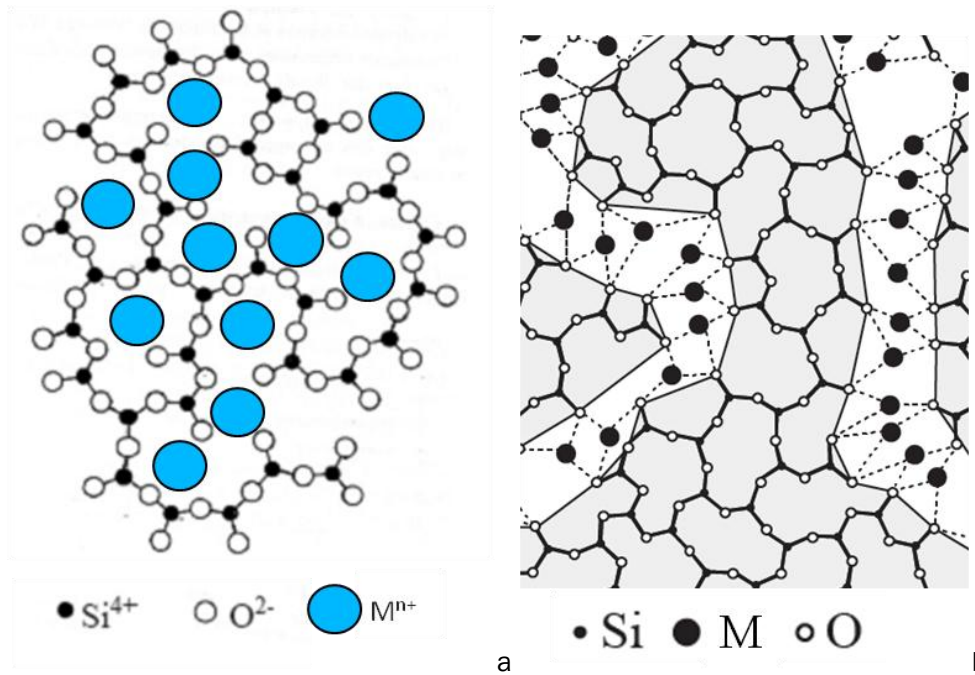


Figure 2 : Représentation du réseau CRN (a) (Verità 2002 modifié) et du réseau MRN (b) (Greaves 1981 modifié)

1.3. Altération des verres

1.3.1. Principaux mécanismes d'altération : interaction verre/eau

L'altération des verres a été principalement étudiée en milieu aqueux (Isard 1982, Guy 1989, Petit 1990) alors que l'altération atmosphérique est moins bien connue. Certains auteurs ont pu mentionner un impact aggravé de l'altération en milieu atmosphérique dû à la persistance des produits d'altération en surface des verres (Youssefi et Paul 1978, Newton 1975). L'altération des verres en milieu atmosphérique comme en solution est toutefois contrôlée principalement par les mêmes réactions de surface entre l'eau et le verre. Les processus d'altération rencontrés semblent être similaires. L'altération des verres résulte de réactions de dissolution.

Grâce à la classification effectuée par Touray 1980 qui détermine les réactions de dissolution selon deux paramètres, la stœchiométrie des réactions (rapport élémentaire en solution identique à celui au sein du verre) et la dissolution préférentielle, trois modes de dissolutions ont été identifiés.

La **dissolution congruente**, qui correspond à une dissolution stœchiométrique, a lieu quand le verre est complètement dissous. Tous les éléments qui le composent passent en solution. Pour ce type de dissolution, le terme **corrosion** est également employé (Verità 2002).

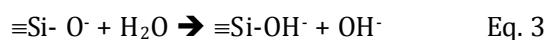
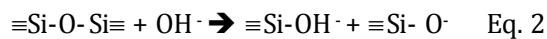
La **dissolution incongruente** correspond également à une dissolution totale du matériau. Toutefois, le rapport des éléments en solution diffère de celui du verre en raison de la condensation et la précipitation de phases secondaires, néoformées.

Le dernier type de dissolution, la **dissolution sélective** indique une extraction préférentielle de certains éléments, en général les éléments possédants les liaisons les plus faibles, ne rentrant pas en compte dans la constitution du réseau à proprement parler. Il s'agit des éléments modificateurs. Pour ce type de dissolution, on parle également de processus de **lixiviation**.

1.3.1.1. Mécanismes de dissolution

Les processus d'altération des verres silicatés sont principalement liés aux mécanismes de lixiviation et de dissolution congruente. La prédominance de l'un ou l'autre de ces mécanismes est induit par le pH de la solution altérante (Douglas et El-Shamy 1967, Youssefi et Paul 1978, Clark et al 1979, Newton 1975).

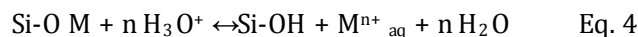
La **dissolution congruente** est induite par une attaque basique du verre, et est efficace sur tous les verres indépendamment de leurs compositions. Toutefois, les valeurs limites basses pour les pH évoquées dans la littérature varient entre 7 et 10 en fonction de la composition (Douglas et El-Shamy 1967, Zarzycki, 1982, Bunker 1994, Römich *et al.* 1998). Ce processus opère directement sur la structure vitreuse, lorsque les groupements OH⁻ viennent rompre les liaisons entre les oxygènes pontants et le silicium.



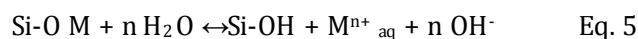
Le résultat est la destruction du réseau vitreux qui peut se manifester par l'apparition de cratères et piquûres à la surface du verre.

La **lixiviation** en revanche se met en place préférentiellement en milieu acide. Selon ce processus, les cations modificateurs (M) sont peu à peu extraits de la matrice vitreuse et substitués par les ions H⁺ ou H₃O⁺ diffusant depuis la surface du verre, on parle d'interdiffusion (Douglas et El-Shamy 1967, Boksay et al. 1968, Doremus 1975, 1979, Smets et Lommen 1983, Smets et Tholens 1985). La lixiviation correspond à une attaque électrophile d'un hydrogène sur l'oxygène non pontant (Budd 1961) et conserve l'intégrité du réseau vitreux tout en engendrant une hydratation du verre. Deux réactions ont lieu simultanément lors de la lixiviation du verre (Bunker 1983, Scholze 1991, Bunker 1994) :

- L'échange d'ions : les protons remplacent les cations modificateurs :



- L'hydratation : l'eau moléculaire remplace les cations modificateurs :



La lixiviation affecte les verres à forte teneur en alcalins et alcalino-terreux. Elle entraîne la formation d'une couche de verre hydraté et désalcalinisé. Toutefois, en milieu aqueux lorsque l'épaisseur de la couche lixiviée atteint des valeurs trop importantes, l'interdiffusion des cations peut être freinée et on observe un ralentissement du processus de lixiviation (Das 1969, Müller *et al.* 1995). Dans la plupart des cas, les réactions d'hydrolyse et d'interdiffusion ont lieu de

façon simultanée, à des vitesses différentes qui dépendent de la nature des liaisons (Zarzycki 1984, Bunker 1994, Sterpenich 1998). La lixiviation entraîne une modification du pH de la solution altérante qui peut mener à la précipitation de phases secondaires (des éléments dissous du verre et des éléments de la solution). Ces trois mécanismes (interdiffusion, dissolution et précipitation de phases secondaires) sont communs à l'ensemble des verres silicatés (Verney-Carron 2008) en contact avec un milieu aqueux.

Le verre altéré est appauvri en cations modificateurs mais enrichi relativement en éléments formateurs (Sterpenich 1998, Sterpenich et Libourel 2001). La densité de la couche lixiviée est bien inférieure à celle du verre sain et elle peut engendrer une perte de volume de celle-ci. La différence de volume peut ainsi créer des tensions mécaniques entre le verre sain et le verre lixivié et la formation de fissures (Bunker, 1994). En milieu atmosphérique, des périodes de séchage peuvent alterner avec des épisodes pluvieux, favoriser les tensions mécaniques et l'apparition des fissures (Sterpenich et Libourel 2001).

1.3.1.2. Cinétiques d'altération

Les études menées en milieu aqueux sur la dissolution congruente ont montré qu'il s'agit d'un processus linéaire (Boskay et al. 1968, Scholze 1991).

En revanche, le processus de lixiviation est associé à un processus de diffusion et par conséquent est régi par des lois cinétiques tels de la loi de Fick. La quantité de cations extraits est corrélée ainsi à \sqrt{t} . (Douglas et El-Shamy 1967, Boskay et al 1968, Doremus 1979, Zarzycki 1982, Scholze 1991). La quantité totale Q de l'élément diffusé dans le solide est exprimée en fonction du coefficient de diffusion D (en $m^2.s^{-1}$), de la concentration initiale de cet élément et elle est proportionnelle à la racine carrée du temps (Zarzycki 1982).

$$Q = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Eq. 6}$$

Cette relation est applicable à la fois pour les protons (qui diffusent vers l'intérieur du solide) et pour les cations modificateurs (qui diffusent vers l'extérieur du solide). Elle n'est valable que lorsque la vitesse de diffusion est supérieure à la vitesse de dissolution (Vernaz et Jacquet-Franquillon 1997). Le coefficient de diffusion des alcalins du verre vers la solution est quant à lui dépendant de la composition du verre ainsi que du pH et de la température de la solution (Bunker 1994).

A chacun de ces mécanismes de dissolution (congruente ou sélective) peut être associé une cinétique d'altération du relâchement des éléments en solution. Des nombreuses études conduites sur le sujet mettent en avant ces deux phénomènes et montrent à la fois une période pour laquelle la concentration des cations extraits est proportionnelle à la racine carrée du temps et une période pendant laquelle elle est proportionnelle au temps (Rana et Douglas 1961 a et b,

Das et Douglas 1967, Douglas et El Shamy 1967, Lanford *et al.* 1979, Houser *et al.* 1980). Selon Douglas et El-Shamy 1967, on peut exprimer simplement la relation comme fonction du temps et de la racine du temps (Eq. 6).

$$Q = a\sqrt{t} + bt \quad \text{Eq.7}$$

Avec a et b constantes.

La Figure 3 montre l'évolution des concentrations au cours du temps dans une expérience d'altération d'un verre dans une solution altérante non renouvelée. La concentration en silicium [Si] et en sodium [Na] dépendent de la vitesse de dissolution. Celle-ci est linéaire dans les premiers instants de l'altération (régimes I et II, Figure 2). La vitesse de dissolution chute à long terme (régimes III et IV, Figure 2). Cette chute s'explique par l'évolution de la concentration en éléments dissouts qui atteint une saturation en solution. La vitesse de dissolution peut-être décrite par l'équation suivante :

$$v = v_0 \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad \text{Eq.8}$$

Avec Q le produit d'activité ionique des espèces chimiques intervenant dans la dissolution du verre, K la constante d'équilibre de la réaction chimique de dissolution, v_0 la vitesse maximale d'altération du verre lorsqu'on est loin de la saturation.

Lorsque la solution est saturée en silice, $Q/K = 0$, la vitesse observée est égale à v_0 . L'interdiffusion devient alors prépondérante à long terme (Vernaz et Jacquet-Francillon N. 1997, Verney-Carron 2008).

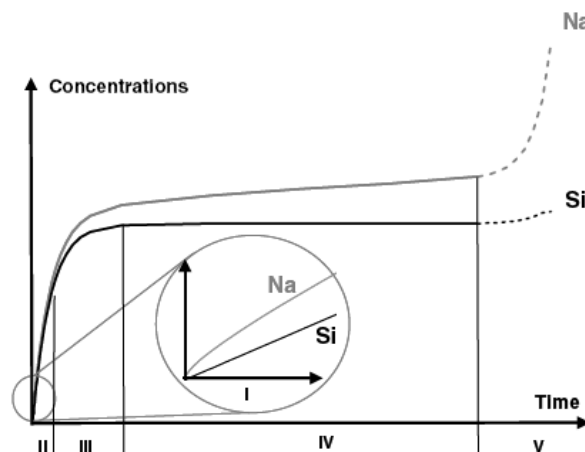


Figure 3 : Vitesse d'altération du verre (Frugier *et al.* 2008)

1.3.2. Facteurs intrinsèques favorisant l'altération

1.3.2.1. Composition du verre

Dans le cas des verres silicatés, Hench distingue 6 types d'interfaces mises en place en surface du verre en contact avec une solution (Figure 4). Les types diffèrent en fonction de leur comportement du verre dans son environnement (Hench 1977, Hench et Clark 1978, Zarzycki

1981, 1982, Hench 1982) et ils dépendent à la fois de la composition du verre et la solution altérante. Sur six catégories identifiées par Hench quatre principales peuvent être mises en avant. Le type I, considéré inerte, possède une couche hydratée très fine (<5 nm). La composition de cette couche est proche de celle du verre sain. Ce type correspond à un verre très riche en silice extrêmement durable. Le type II, un verre durable, possède un film lixivié protecteur riche en silice d'épaisseur inférieur à 1 µm. Ce type correspond aux verres pauvres en alcalins et en alcalinoterreux. Le type IV, un verre peu durable, est caractérisé par une couche lixiviée riche en silice ne possédant pas de rôle protecteur. Les fortes concentrations en alcalins pour ce type de verre confère à la couche un caractère poreux qui ne limite pas l'avancée de la désalcalinisation du substrat et entraîne sa dissolution. Ce type de verre est caractéristique de nombreux verres médiévaux (Newton et Davidson 1989). Le type V se dissout de façon congruente. Il est quant à lui caractéristique des verres silicatés en contact avec un milieu de pH > 9-10.

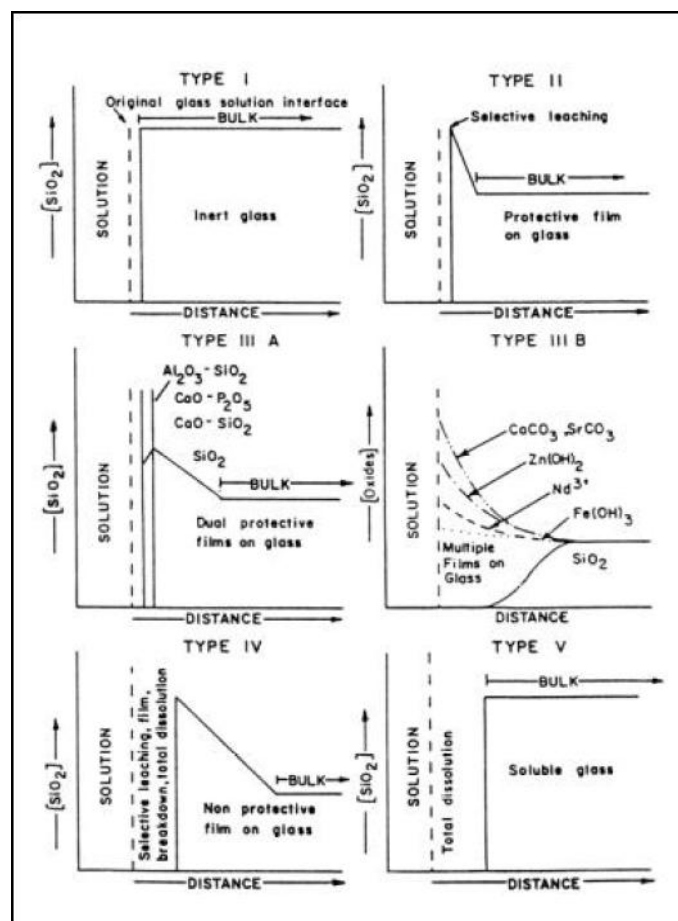


Figure 4 : Différents types de surfaces de verre (Hench 1982)

La composition chimique d'un verre aura un impact direct sur son altérabilité, ne serait-ce que par la présence de modificateurs dont dépend le processus de lixiviation. La durabilité du verre est directement dépendante de son degré de polymérisation : plus le rapport NBO/T est faible, plus le verre sera durable (Jantzen et Plodinec 1984). Les verres contenant moins de 62 % (en moles) de silice s'altèrent rapidement (Bettebourg 1976, Cox et al. 1979, Newton et Fuchs

1988). Pour des valeurs de $NBO/T > 1,2$, il a été montré que l'épaisseur de la couche d'altération atteint un maximum de $\sim 1,3 \mu\text{m}/\text{an}$, pour des échantillons vieilliss dans les sols (Sterpenich 1998).

La nature des cations modificateurs régit leurs forces de liaison avec les oxygènes non-pontants et influence ainsi leur départ préférentiel : ces forces diminuent avec l'augmentation du rayon du cation ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$). Les cations de plus grand rayon atomique seront donc perdus facilement et laisseront des espaces vacants plus importants. Dans ce cas la couche lixiviée est moins susceptible d'agir comme un frein à la diffusion (Newton et Davison 1989). Toutefois la présence d'alcalins mixtes semble augmenter la résistance chimique du verre (Sen et Tooley 1955, Gottardi *et al.* 1986). L'influence des alcalino-terreux sur la durabilité du verre n'est pas aussi tranchée. S'il semble que Mg et Ca ont un net effet stabilisant (Clark *et al.* 1976), il n'en est pas toujours de même avec Sr et Ba (Isard et Müller 1986). Des teneurs élevées en Mg ($>6\%$ en moles) (Cox *et al.* 1979) ou en Ca ($>10\%$) (Rana et Douglas 1961a, Youssefi et Paul 1978) peuvent cependant favoriser l'altération des verres. Les concentrations relatives en formateurs, modificateurs et stabilisateurs peuvent être utilisées pour effectuer une classification des verres, selon un diagramme triangulaire (Figure 5) (Iliffe et Newton 1976, Cox *et al.* 1979).

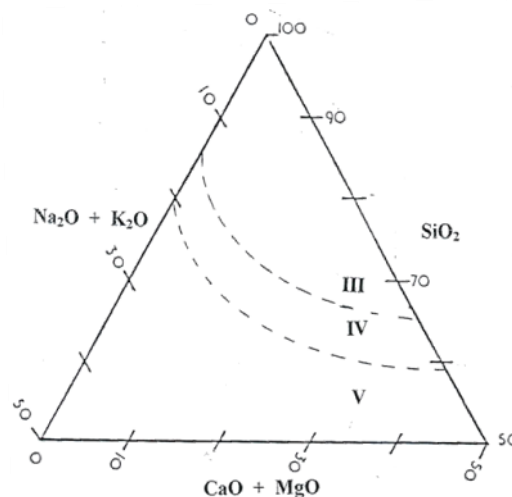


Figure 5 : Diagramme triangulaire représentant une classification des verres en fonction de leur composition (en % molaire) : verres haute durabilité (III), durable (IV) et peu durables (V) (Iliffe et Newton 1976 modifié)

Une autre théorie sur la durabilité des verres se base sur des aspects thermodynamiques de la composition chimique des verres (Paul 1977). Le verre est considéré comme un mélange idéal de métasilicates MSiO_3 et d'oxyde de silice en excès. L'énergie libre d'hydratation du verre est alors égale à la somme des énergies libres d'hydratation de chacun des constituants, pondérées par leur fraction molaire dans le verre (Newton et Paul 1980) (Eq. 9) :

$$\Delta G_{hyd} = \sum_i x_i \cdot \Delta G_i \quad \text{Eq. 9}$$

Avec x_i la fraction molaire et ΔG_i l'énergie libre d'hydratation du constituant i (Jantzen et Plodinec 1984) (il est à noter que la fraction molaire du silicium à utiliser pour le calcul est la fraction molaire du silicium initiale diminuée des fractions molaires des éléments M s'hydratant sous forme M^{n+} , H_2SiO_3).

Les valeurs des ΔG sont données dans Paul 1977, Newton et Paul 1980, Jantzen et Plodinec 1984. Plus l'énergie d'hydratation d'un verre est importante, plus ce dernier aura tendance à s'altérer (Newton et Paul 1980, Jantzen et Plodinec 1984, Newton et Fuchs 1988, Cox et Ford 1993). Ce modèle est toutefois limité en ce qu'il néglige les entropies de mélange ou de configuration ainsi que les enthalpies de vitrification (Sterpenich 1998).

1.3.2.2. Réactivité de la surface

Au cours de la fabrication des verres les liaisons siloxanes (Si-O-Si) présentes en surface ont la capacité d'interagir avec l'eau présente dans l'air ambiant pour former des groupements silanols (Si-OH). Due à l'énergie d'absorption de l'eau très élevée de ces groupements ($\sim 80\text{KJ/mol}$), le nombre de sites silanols présents en surface augmente très rapidement (Chartier 1997, Jupille 2001) de même que l'adsorption d'eau à la surface.



Des molécules organiques peuvent être présentes dans ce film d'eau en surface (Duffer 1995, Chartier 1997). La présence de ces groupements ainsi que de cations modificateurs en surface du verre lui confère un caractère polaire et la variété des sites de surface rendent possibles des interactions multiples avec l'environnement (interactions de type Van der Waals, liaisons hydrogène, échange ionique...) (Chartier 1997, Geotti-Bianchini et Preo 1999) (Figure 6).

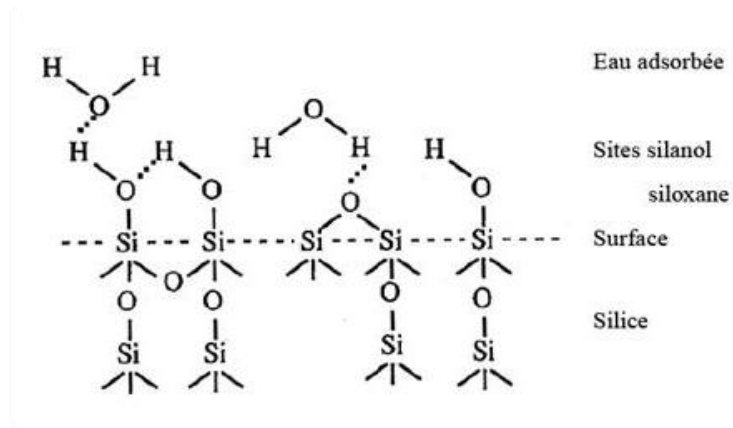


Figure 6 : Représentation schématique d'une surface de verre (Chartier 1997)

1.3.3. Facteurs extrinsèques favorisant l'altération

L'altération du verre est dépendante de l'agressivité du milieu auquel il est soumis. L'humidité de l'air, l'eau (pH et la composition) ont déjà été évoqués. Ceux-ci pourront être directement influencés par les paramètres environnementaux caractérisant le milieu d'exposition. Mais, d'autres facteurs influençant l'altération existent, ils seront discutés par la suite.

En milieu atmosphérique, de nombreux phénomènes peuvent se produire l'un après l'autre ou simultanément : échange ionique (lixiviation), formation de sels en surface, dissolution, dépôts, cycles d'hydratation-déshydratation, et influencer de ce fait l'altération du verre (Adams 1984).

1.3.3.1. Composition de la solution d'altération

L'altération des verres silicatés dépend de la composition de la phase dans laquelle ils se trouvent. La résistance des verres peut ainsi être modifiée par la présence dans la solution altérante de divers composés (sels, métaux...). La présence préalable en solution des cations lixiviables peut limiter la diffusion de ces espèces du verre dans la solution (Bunker *et al.* 1983, Petit *et al.* 1990). Bien que le pH de la solution ait un impact important sur la dissolution, la silice peut, en effet passer en solution à des pH inférieurs à 9 (Douglas et El-Shamy 1967, El-Shamy et Douglas 1972), et son taux de dissolution peut être relié, entre autre, à la teneur de la solution en cations modificateurs lixiviés (Isard *et al.* 1982).

Des études ont également montré que, selon la composition chimique de la solution au contact d'un verre, la vitesse d'altération et le coefficient de diffusion sont modifiés, notamment selon la valeur du pH de la solution (Cox et Ford 1993, Bunker 1994, Verità 2002, Sterpenich et Libourel 2006) (Figure 7).

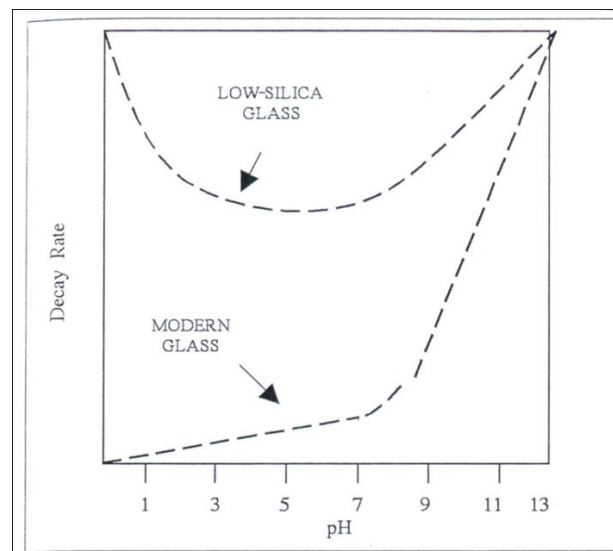


Figure 7 : Taux d'altération (Decay Rate) en fonction du pH et de la nature du verre à 95°C (d'après Adams 1984)

1.3.3.2. Conditions d'altération : statique ou dynamique

En conditions dynamiques, les solutions présentes en surface du verre sont éliminées de façon continue (Clark *et al.* 1979c). Ces conditions se retrouvent en environnement atmosphérique lorsque le milieu est ventilé ou lorsque le verre est soumis au ruissellement des

pluies. En conditions statiques en revanche, le système eau/verre n'est pas renouvelé et l'on considère l'altération en système fermé. En milieu aqueux et dans un système ouvert, le renouvellement constant de la solution entraîne une altération moindre (El-Shamy et Douglas 1972, Paul 1977), la quantité d' H_3O^+ n'étant pas limitante, la lixiviation n'entraînera pas une augmentation de pH. Dans le cas où la solution n'est pas renouvelée (ni tamponnée), la perte des protons de la solution, suite à la lixiviation, peut mener à des conditions de pH élevés et à une dissolution du réseau siliceux. La composition chimique du verre et la composition de la solution tendent vers un équilibre et une valeur constante de pH basique. En condition atmosphérique, le mode dynamique devrait être prédominant et entraîner une altération moins importante du verre (Walters et Adams 1975, Newton et Bettembourg 1976) ; dans ces conditions le phénomène de lixiviation (Adams 1984) est majoritaire. Le mode statique d'altération peut être retrouvé dans des gouttes de condensation (non évaporées). Ces zones limitées en surface peuvent atteindre un pH suffisamment élevé pour permettre la mise en place des processus de dissolution congruente du réseau et entraîner la formation de cratères en correspondance des gouttelettes. On peut noter qu'en l'absence de lessivage (ruissellement) les produits d'altération vont rester en surface (Clark *et al.* 1979c).

1.3.3.3. Rapport S/V

Le rapport de la surface de verre sur le volume de la solution altérante (S/V) aura un impact drastique sur la vitesse à laquelle aura lieu l'augmentation du pH en mode statique (Hench 1977, Duffer 1995). Plus le rapport S/V est élevé (volume de la solution faible et la surface de contact importante), plus le pH va croître rapidement et tendre vers une valeur critique et plus la vitesse de dissolution sera grande (Hench et Clark 1978, Clark *et al.* 1979a, Clark *et al.* 1979b, Ebert 1993, Vernaz et Jacquet- Francillon 1997). En revanche pour un rapport S/V faible, les ions OH^- formés sont dilués dans le volume et leurs concentrations restent faibles.

La surface totale du verre en contact avec le milieu extérieur dépend de la taille de la pièce de verre mais aussi de la rugosité de la surface. La surface spécifique (surface de contact du verre avec l'eau) favorise les échanges et augmente le rapport S/V (Walters et Adams 1975). Le même effet peut être imputé à la présence de rayures (Sanders et Hench 1973, Collongues *et al.* 1976, Dilmore *et al.* 1978, Hench et Clark 1978) mais aussi de fissures. Ces dernières peuvent être dues à des tensions mécaniques dues aux poids des verrières (Libourel *et al.* 1993) ou à la lixiviation du verre (Salem *et al.* 1994). La densité de la couche lixiviée est bien inférieure à celle du verre sain et elle peut engendrer une perte de volume sur celle-ci. La différence de volume peut ainsi créer des tensions mécaniques entre le verre sain et le verre lixivié et la formation de fissures (Bunker, 1994). La surface spécifique du verre augmente et la lixiviation est accélérée (Bunker 1983, Verità 2002).

1.3.3.4. Humidité relative

L'humidité relative (HR) est le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air au moment de la mesure sur la pression d'eau dans l'air à l'équilibre de saturation (pour une température spécifique). Lorsque le verre est exposé à l'atmosphère, un film d'eau fin se forme en surface, l'épaisseur de ce film dépend directement de l'humidité relative de l'air. A de faibles humidités relatives, les molécules adsorbées en surface ne se comportent pas comme un film d'eau et ne permettent pas les échanges avec le substrat (Camuffo 1998). La hausse de HR, entraîne une hausse de la quantité d'eau adsorbée et ainsi une accélération des processus d'altération (Böhm 1999, Römich et al. 1999), et ce dès 30% HR pour certains verres très fragiles, (Walters et Adams 1975, Adams 1984). L'épaisseur de la couche d'eau adsorbée est directement dépendante de la composition du verre et de l'humidité relative (Walters et Adams 1975, Adams 1984) (Figure 8).

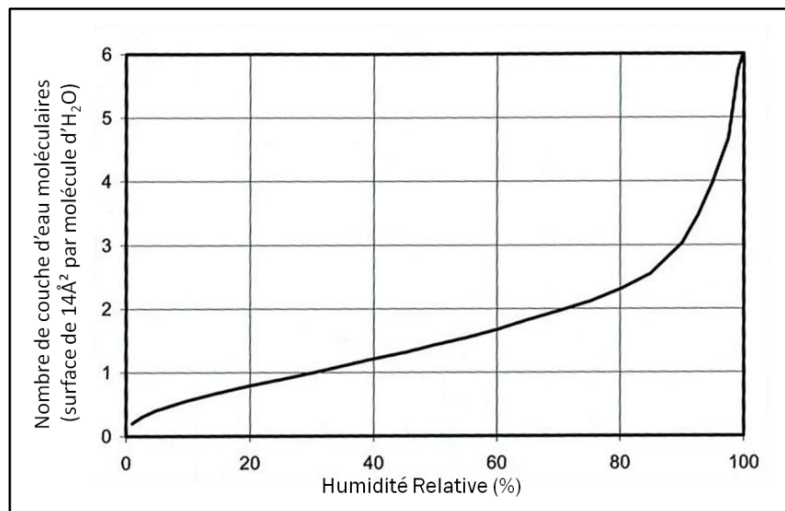


Figure 8 : Nombre de couche d'eau présente en surface du verre en fonction de l'humidité relative (Hagymassy 1969 modifié)

1.3.3.5. Température

La température influence l'altération de deux façons. D'une part, l'augmentation de la température va accélérer les cinétiques des réactions chimiques, les constantes de réactions en sont dépendantes (loi d'Arrhenius). L'influence de la température sur l'accélération de la lixiviation et de la dissolution congruente a été mise en évidence par Paul (1977). Pour la gamme de température entre 0 °C et 100 °C, une augmentation de 20 °C pourra ainsi correspondre à une augmentation de l'altération d'un facteur 10 (Scholze 1989). D'autre part, la température influencera fortement les valeurs de HR et des chutes brutales peuvent entraîner une condensation importante d'eau en surface des verres (point de rosée).

1.3.3.6. Polluants : gaz et particules

L'agressivité de l'environnement atmosphérique joue un rôle important dans la mise en place des processus d'altération. Elle est influencée largement par les concentrations en polluants gazeux et particulaire.

En ce qui concerne les polluants gazeux (SO_2 , NO_x , O_3 , HNO_3 , COV...), ils jouent un rôle sur la dégradation des matériaux du bâti, notamment des pierres (Sabbioni 2003). CO_2 et SO_2 agissent sur la formation de sels en surface des verres par réaction avec les éléments lixiviés ou bien par transformation de sels préexistants (Bettembourg 1976, Newton et Davison 1989, Böhm 1999, Munier 2000). Ces sels néoformés sont appelés **néocristallisations** et peuvent augmenter jusqu'à former des encroûtements en surface des verres. Ces polluants gazeux semblent agir également sur la lixiviation (p.ex. épaisseur de la couche lixiviée) (Melcher 2007). Des études en chambre ont permis de montrer que, durant des simulations dans une atmosphère riche en SO_2 , l'ajout de NO_2 et d' O_3 conduit à une accélération de la lixiviation (Römich et al. 1998, 1999). D'autres simulations effectuées en chambre climatique et en site réel ont permis de mettre en évidence de façon plus précise le rôle joué par chaque polluant sur l'altération des verres modèles. Le SO_2 semble être le gaz le plus agressif vis-à-vis des verres (Fuchs et Schmidt 1988, Schreiner et Melcher 1988, Römich et al. 1998, 1999, Böhm 1999, Munier et al. 2002a et b, Melcher et Schreiner 2006). Le rôle des NO_x est plus controversé. Munier et al. (2002a et b) observe la formation de nitrates à la surface de verres modèles de type Si-K-Na et Si-K-Ca exposés en site réel. Schreiner (1997) affirme que le NO_2 atmosphérique accélère le processus d'altération des verres de très faible durabilité, mais en revanche n'a pas d'influence sur l'altération de verres plus durables.

Les polluants particuliers sont en revanche principalement responsable du processus de **soiling (salissure)** (Lombardo 2002, Lombardo 2010a). Il se caractérise par une modification des propriétés optiques en surface du verre (Lombardo et al. 2005a, Favez et al. 2006, Chabas et al 2007). Il engendre une diminution de la transparence des verres, de même qu'une prise en masse et une augmentation du flou (Lombardo et al. 2005a). Il est à noter que les gaz atmosphériques participent aux processus de soiling, car certaines particules observés se forment par des processus de conversion gaz-particule à la surface du verre (Lombardo et al., 2005a, Chabas et al., 2007). Enfin, peu d'études se sont intéressées au rôle que les particules peuvent jouer sur les processus d'altération chimique (rôle indirect). Römich (2000) et Melcher et al. (2008) suggèrent que la présence d'un dépôt de particules d'origine atmosphérique influence notamment la condensation d'eau en surface du verre pour des valeurs de HR inférieur à celles rencontrées pour le verre seul, influençant ainsi le temps de contact entre le verre et l'eau ce qui permet une accélération de la dégradation du verre.). Aussi, Munier (2000) affirment qu'en agissant de noyau de condensation, elles facilitent la cristallisation de sels à la surface.

1.3.3.7. Autres

Les verres placés en milieu extérieurs subissent de nombreuses contraintes mécaniques dues à l'impact de la déformation de l'édifice, du vent, de coefficients d'expansion thermique et dans le cas des vitraux sous le poids même des verrières. Ces contraintes vont engendrer des dégradations importantes des verres de part l'accentuation des fractures (Libourel *et al.* 1993).

La présence d'eau en surface aura une influence sur le temps de mouillage des surfaces qui favorisera la prolifération de microorganismes eux aussi pouvant jouer un rôle dans la dégradation (Krumbein *et al.* 1991, Staudigel 1995, Drewello et Weißmann 1998, Römich 2000, Carmona 2006). De nombreuses études ont concerné l'activité biologique et semblent montrer une influence catalytique sur la dégradation des verres (Drewello et Weißmann 1998).

1.3.4. Figures d'altération en milieu atmosphérique

L'altération des verres de verrières se traduit par une perturbation de la surface externe du verre liée ; en fonction du type de verre étudié (Bettembourg 1976, Iliffe et Newton 1976, Cox *et al.* 1979, Gillies et Cox 1988, Newton et Davison 1989, Müller 1992, Libourel 1993, Sterpenich et Libourel 1997):

- à la formation d'une couche hydratée ;
- à la formation de cratères et de microfractures ;
- à la perte de la pellicule altérée ;
- à la formation de divers produits d'altération en surface ou dans les fissures.

Le premier stade d'altération correspond, semble-t-il, à la formation de la couche hydratée lixiviée en surface. Les changements de propriété de l'indice de réfraction confèrent à cette couche un aspect irisé (Bettembourg 1989). Le changement de structure du verre au sein de la couche est parfois considéré comme la mise en place d'un gel de silice (Bunker 1983, Scholze 1991, Bunker 1994, Petit 1990).

1.3.4.1. Gel de silice hydraté

Dans le cas de dissolutions sélective ou incongruente, il se forme, à la surface du verre, une pellicule altérée, enrichie en eau et en éléments formateurs du réseau (Si, Al...). Dans certains cas, on observe des modifications de la structure de la couche lixiviée en une nouvelle phase, un gel de silice. Ce dernier se forme soit par recombinaison ou recondensation *in situ* des éléments hydratés du verre, soit par précipitation lorsque la solution a atteint la saturation (Bunker 1983, Petit 1990). Des analyses de ce gel par spectrométrie infrarouge montrent la présence de deux types de molécules d'eau : un premier type est fortement lié au réseau et l'autre libre de migrer (Bunker *et al.* 1983, Salem *et al.* 1994).

La mobilité des ions dans cette couche est supérieure à celle du verre du fait de sa structure plus lâche, microporeuse (Bunker *et al.* 1983, Scholze 1982, Bunker 1994, Salem *et al.* 1994). La restructuration et recondensation entraînent l'apparition de contraintes internes qui peuvent faciliter la formation de microfractures au sein du gel (Bunker *et al.* 1983, Salem *et al.* 1994). Du fait de sa structure plus ouverte, permettant le passage de l'eau et des ions, et de la présence de microfractures, la solution altérante peut atteindre directement le cœur du verre et ainsi le processus d'altération peut se poursuivre.

1.3.4.2. Fractures et cratères

On peut observer par la suite l'apparition de microfractures radiaires au sein de cette couche (Libourel *et al.* 1993), qui seront à l'origine de la formation de cratères. Les cratères sont des trous hémisphériques mis en place à la surface du verre. Sur un même verre, les cratères ont souvent un diamètre constant. Newton et Davison (1989) répartissent ainsi les altérations en cratères en quatre catégories allant du « micropitting » (diamètre (\emptyset) < 0,2 mm, très nombreux : 100 u.cm⁻²) aux très larges cratères (\emptyset > 4 mm). L'étape ultérieure de l'altération par cratères est la formation d'une couche d'altération uniforme résultant de la coalescence de plusieurs cratères (Cox *et al.* 1979, Newton et Davison 1989, Sterpenich et Libourel 1997).

1.3.4.3. Néocristallisations et encroûtements

La **formation de néocristallisations et d'encroûtements** découlent de la migration vers la surface des cations de la matrice lors du phénomène de lixiviation. Des sels (néocristallisations) y sont formés par réaction entre les cations issus de la lixiviation et les anions apportés par les phénomènes de dépôt des gaz atmosphériques (Schreiner et Melcher 1988, Sterpenich 1998, Munier *et al.* 2002a et b). Les produits néoformés rencontrés au sein des fissures sont des carbonates (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Chao et Clark 1982), des sulfates (gypse, syngénite, thénardite (Na_2SO_4 , Perez y Jorba *et al.* 1975) et parfois des phosphates (CaHPO_4 , Perez y Jorba *et al.* 1984) ou des sulfites (Böhm 1999).

La croissance de produits néoformés en surface peut progresser jusqu'à la formation d'un encroûtement (Munier *et al.* 2002 a et b). L'encroûtement représente un dépôt à la surface du verre. Il s'agit très souvent de produits d'altération formés par la pollution atmosphérique (Bettebourg 1991, Libourel *et al.* 1993). Pour certains auteurs, le terme encroûtement ou « croûte d'altération » recouvre à la fois la couche de verre altéré et les produits cristallisés (Perez y Jorba *et al.* 1984, Gillies et Cox 1988, Müller 1992).

Les croûtes superficielles sont surtout observées sur la face extérieure des verrières (Müller 1992, Lefèvre *et al.* 1998) qu'elles recouvrent parfois entièrement (Gillies et Cox 1988). Ces

croûtes sont d'épaisseur variable (jusqu'à quelques micromètres), de différentes couleurs et plus ou moins cohérentes (Newton et Davison 1989).

D'un point de vue minéralogique ces encroûtements sont majoritairement composés de sulfates et de carbonates : le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la syngénite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) principalement (Collongues *et al.* 1976), et en moindre mesure de calcite (CaCO_3) (Libourel *et al.* 1993). On trouve également d'autres sulfates : de la bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), de l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Gillies et Cox 1988, Coupry *et al.* 1993), de la baryte (BaSO_4) (Gillies et Cox 1988), de la palmiérite ($\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$) (Perez y Jorba *et al.* 1993), de la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Müller 1992) et de l'anglésite (PbSO_4) (Marabelli *et al.* 1993). On peut observer également du quartz, de la cristobalite (SiO_2), des feldspaths (Marabelli *et al.* 1993), du silicate de plomb (Pb_3SiO_5) (Müller 1992), des oxalates de calcium (whewellite : $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et weddelite : $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Marabelli *et al.* 1993, Perez y Jorba *et al.* 1993) ou des composés phosphatés de type apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Perez y Jorba *et al.* 1984).

Les croûtes superficielles sont constituées principalement d'une matrice gypseuse (Newton et Davison 1989, Lefèvre *et al.* 1998). A l'intérieur de cette matrice minérale des particules atmosphériques sont piégées mais aussi des éléments provenant de l'environnement immédiat du verre (poussières, fragments de maçonnerie...) (Fitz 1989).

1.4. Stratégie de recherche

Parmi les verres anciens, les verres de vitraux médiévaux sont ceux présentant les plus intenses traces d'altération. Les faciès d'altération ont déjà été étudiés en détail (Perez y Jorba *et al.* 1984, Gillies et Cox 1988, Bettembourg 1991, Libourel *et al.* 1993, Marabelli *et al.* 1993) (§1.3.4.) et les mécanismes expliqués reposent quasi exclusivement sur des expérimentations conduites en milieu aqueux (Das et Douglas 1967, Douglas et El-Shamy 1967, El-Shamy et Douglas 1972, Paul 1977, Smets et Tholen 1985, Vernaz et Jacquet-Franquillon 1997) ou en chambre d'altération (Walters et Adams 1975, Collongues 1976, Perez Y Jorba 1984, Newton et Fuchs 1988, Römich 1999) reproduisant des conditions atmosphériques non réalistes. Les effets directs et indirects de l'environnement atmosphérique réels sont encore mal connus ; ceux-ci opèrent dans un milieu multiphasique complexe (gaz, particules, eau de pluie ou de condensation) présentant des conditions environnementales variables et cycliques (pluie/séchage, variations d'HR et T). Des mécanismes d'altération très divers (soiling, dissolution, encroûtement) en résultent avec des cinétiques d'altération très spécifiques qui doivent être investiguées, afin d'assurer une meilleure préservation de ces verres anciens.

L'objectif majeur de cette thèse est donc, d'évaluer l'impact des retombées atmosphériques urbaines sur les verres peu durables de type médiéval. Les points suivants seront abordés, plus spécifiquement :

- Comment débute l'altération ? Quels en sont les prémisses ?
- Comment la composition du verre va-t-elle influencer l'altération ?
- Quel sont les rôles et impacts respectifs des différents facteurs extrinsèques sur l'altération ?
- Les produits néoformés ont-ils un impact indirect sur l'altération ?
- Quel va-t-être l'ordre de succession des processus d'altération?

Afin de caractériser des altérations anciennes survenues tout au long de la « vie » du verre et de retracer la **chronologie des différents processus**, ce travail se base sur l'étude comparée de verres de vitraux anciens des XIII^{ème} et XIV^{ème} siècles (altération à long terme) et de verres modèles. **Ces derniers permettent d'appréhender les stades initiaux de l'altération** (court terme).

Les facteurs intrinsèques jouant un rôle dans les phénomènes d'altération, l'utilisation d'un assez large corpus d'échantillons, anciens et modèles, aidera à la **quantification de l'impact de la composition et des propriétés de surface du verre** sur ces mécanismes.

De façon à être le plus proche possible des conditions atmosphériques réalistes, les verres modèles seront amenés à subir soit une altération *in-situ*, en atmosphère urbaine réelle, soit une altération contrôlée *en laboratoire*. Ces deux approches couplées permettront de mesurer les impacts globaux et spécifiques des différents facteurs environnementaux d'altération.

Lors des altérations *in situ*, les verres seront exposés selon deux modalités contrastées afin de différencier l'impact des dépôts atmosphériques secs et humides. En parallèle, un suivi environnemental sera mis en place pour mesurer précisément les conditions météorologiques et la pollution atmosphérique. La comparaison des altérations apparues pour les deux modes d'expositions mènera à la **quantification de l'impact des différents facteurs environnementaux sur le verre**.

Quant aux tests en laboratoire, ils visent à évaluer **les cinétiques d'altération** ainsi que **l'impact indirect des produits néoformés** sur l'altération.

Ainsi, à partir de la caractérisation des verres de vitraux anciens, on a pu formuler des analogues. Pour ces derniers, la fine caractérisation de l'altération résultant de l'atmosphère urbaine réelle (*in situ*) ou des stimuli spécifiques (*en laboratoire*) permettra l'étude des mécanismes. Ces résultats confrontés aux altérations observés sur les vitraux anciens permettront la description et à terme la modélisation de l'évolution de l'altération au cours du temps (Figure 9).

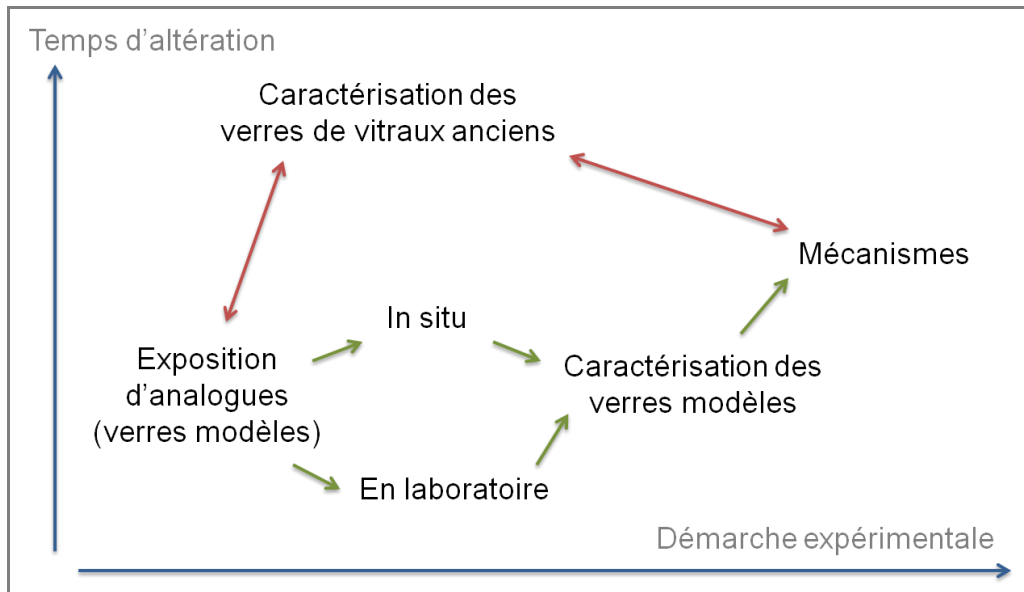


Figure 9 : Méthodologie mise en place pour de l'étude comparée des verres anciens et analogues

La caractérisation précise des verres et de leur altérations, les analyses chimiques et structurales seront volontairement conduites à multi échelle : de la macro à la nanoéchelle. En effet, si l'on considère que les processus d'altération se mettent en place au niveau du réseau à courte distance ($\sim 10\text{\AA}$ autour d'un tétraèdre de silice), la caractérisation à micro-échelle traditionnellement adoptée pour l'étude des verres anciens, ne sera pas la mieux adaptée pour rendre compte finement des processus et des morphologies d'altération. L'apport de l'étude à nanoéchelle permettra entre autre de mettre en évidence les hétérogénéités de composition locales génétiques (c.-à-d. présents dans le verre au moment de sa fabrication) ou induites par l'altération, mais aussi de mettre en évidence l'influence de l'état de surface (nano-rugosité).

Partie 2

2. Matériel et méthode

2.1. Protocole expérimental

2.1.1. Corpus d'échantillons

La présente étude se base sur l'observation et la quantification de l'altération atmosphérique de verres présents dans les bâtiments du patrimoine. Le corpus d'échantillons se compose de verres anciens mais également de verres modernes, modèles. Les premiers sont des verres de vitraux médiévaux peu durables, qui permettent d'étudier l'impact d'une exposition atmosphérique sur le long terme. Les seconds reproduisent des compositions similaires aux verres de vitraux et aux verres à vitres modernes classiques. Ils permettent d'observer l'altération atmosphérique à court terme.

2.1.1.1. Les verres anciens

Des échantillons de verres de vitraux anciens ont été fournis par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) dans le cadre de deux Projets Nationaux de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel soutenu par le Ministère français de la culture et communication : PNRCC 2006-2008 « Vitrail et environnement atmosphérique : simulation et modélisation de l'altération de verres médiévaux » et 2009-2011 « Analyse Mécanistique de l'altération des verres de type médiéval » coordonnées par le LISA.

Cette étude a été en partie publiée dans Lombardo et al. (2010 b) (Annexe A). Le corpus d'échantillons est composé de fragments de verres de vitraux provenant de trois sites différents. Ces verres ont été déposés définitivement car ils présentaient des altérations très sérieuses et n'étaient pas destinés à la restauration. Ils possèdent toutefois des particularités similaires, de part leurs proximités géographique et temporelle. Il s'agit de vitraux provenant d'édifices du nord de la France à l'ouest de l'Île-de-France (Région Centre et Haute-Normandie), ayant tous été érigés à la fin du moyen-âge et appartenant au style architectural gothique, apparu dans la région à partir du XIII^e siècle. Il s'agit de l'église Saint-Ouen de Rouen (Seine Maritime, 76), la cathédrale Notre-Dame d'Evreux (Eure, 27) et enfin l'église Saint-Pierre de Chartres (Eure-et-Loir, 28). L'histoire de ces vitraux a été documentée et permet de déterminer une époque de fabrication.

Il a été choisi de sélectionner uniquement les échantillons incolores de façon à obtenir les verres de compositions les plus simples. En effet, la coloration des verres est liée à la présence d'oxydes métalliques (MnO, FeO, Fe₂O₃, CrO...) dont l'effet sur la stabilité chimique du verre n'est pas clairement identifié, l'état d'oxydation du fer notamment aura un impact sur la couleur du verre ainsi que sa durabilité (Youssefi et Paul 1978).

a) Vitraux de l'église Saint-Ouen de Rouen

Ces verres ont été déposés dans le cadre d'une restauration des vitraux de l'édifice au cours de la décennie 1960-70. Les pièces de verre sélectionnées proviennent de vitraux datant du XIV^e siècle, ayant subi une altération au contact de l'atmosphère durant plus de 600 ans. Les échantillons de verres dont on dispose sont au nombre de cinq et repérés par les initiales « Ou ».

b) Vitraux de la Cathédrale Notre-Dame d'Evreux

Tout comme dans le cas de Rouen, les échantillons de Notre-Dame d'Evreux ont été déposés au cours d'une restauration en 1960-1970, et conservé à l'abri des stimuli atmosphériques, dans le dépôt du LRMH. Ces pièces sont datées du XIII^e et XIV^e siècle, et ont donc subi plus de 600 ans d'altération. Les échantillons de verres dont on dispose sont au nombre de trois. Ils sont repérés par les initiales « Ev ».

c) Vitraux de l'église Saint-Pierre de Chartres

Dans le cas de l'église Saint-Pierre de Chartres, bien que ne disposant que d'un seul échantillon (SP1), celui-ci peut-être identifié avec bien plus de précision de les précédents. En effet, on connaît très bien l'histoire des vitraux de cet édifice. Les vitraux de Saint-Pierre sont plus anciens que ceux de Chartres ou de Rouen car ils ont été mis en place entre 1295 et 1300. Mis à l'abri dans la crypte de l'église afin d'éviter leur destruction entre 1939-1946, ces vitraux ont subi plusieurs restaurations : en 1936, en 1951 (atelier Ch. Lorin et Delange, peintre verrier à Paris) et en 2006 (ateliers Pinto et Vinum) date à laquelle l'échantillon SP1 a été déposé. L'échantillon SP1 provient des baies du triforium de l'édifice et a subi 700 à 706 ans d'altération.

Les échantillons obtenus sont de large taille, une dizaine de centimètres de long, ce qui a permis d'en prélever plusieurs morceaux et d'analyser l'homogénéité d'altération de ces pièces.

2.1.1.2. Les verres modèles

Des analogues sensiblement altérables dits verres modèles (Munier 2000, Munier et al., 2002a et b, Schreiner et Melcher, 1988) ont été mis au point, afin d'obtenir des temps d'altération suffisamment courts même en milieu naturel. Ces verres sont utilisés pour reproduire l'altération des verres de vitraux à court terme.

Bien que quelques échantillons de verres anciens aient été réexposés en parallèle de verre modèles, afin d'observer les altérations sur les originaux, l'utilisation de ces analogues est indispensable. En effet, les échantillons originaux de vitraux anciens sont rares et précieux et ainsi ne peuvent être utilisés en grande quantité à des fins de réexpositions. La caractérisation précise de l'état d'altération développé en surface et sub-surface de ces verres modèles, permettra d'approfondir les connaissances concernant les processus physico-chimiques à

l'origine de dégradation atmosphérique des vitraux du Moyen-âge et de confronter ces altérations à celles observées sur les échantillons anciens.

Ces verres, de compositions connues ont été manufacturés ou sélectionnés spécifiquement pour l'expérience (Tableau 1). Il s'agit de trois verres silicatés incolores et de différentes compositions : deux verres peu durables (Si-K-Ca et Si-Na-Sr) fabriqués à la *Stazione Sperimentale del Vetro* de Murano, et un verre durable (Si-Na-Ca).

Le premier de ces verres reprend la composition typique des verres du Moyen-âge. Les cations majoritaires de sa matrice vitreuse sont le silicium, le potassium et le calcium (verre Si-K-Ca). Leur composition a été déterminée de façon à obtenir, dès les premiers temps de l'exposition, des altérations observables et quantifiables. Du fait de contraintes logistiques liées aux calendriers des différents projets, les compositions des échantillons anciens du corpus n'ont été obtenues qu'après le début des expositions de verres modèles. Les compositions du verre modèle sont donc basées sur des travaux antérieurs et sont inspirés de la composition de verres de St Urbain de Troyes, déjà utilisé lors du programme Vidrio (Geotti-Bianchini et al 2005).

Le second type de verre exposé, possède une composition différente de celles rencontrées habituellement pour les verres du bâti. Il s'agit également d'un verre de silice, élaboré de façon à conserver des propriétés de dégradation similaires à celles du verre Si-K-Ca, en modifiant toutefois les cations majoritaires. Le potassium, monovalent, a été remplacé par le sodium, et le calcium, divalent, l'a été par le strontium (verre Si-Na-Sr). Cette substitution permet notamment d'étudier l'impact des différents cations du réseau vitreux sur les altérations mais aussi de distinguer le calcium particulaire atmosphérique du calcium issu du verre lors de la formation des croûtes gypseuses.

Enfin, le dernier type de verre, est un verre durable de type *float* (planilux®). Celui-ci est également un verre de silice riche en sodium et calcium (verre Si-Na-Ca) lui conférant une forte résistance à l'altération chimique. De part sa durabilité, ce verre servira de témoin pour la mesure de l'altération optique par dépôt (soiling).

Les compositions des verres modèles peu durables ont été choisies pour reproduire des degrés de dépolymérisation importants, les valeurs de NBO/T sont de 1,74 pour Si-K-Ca et 1,52 pour Si-Na-Sr. La comparaison des verres durables et peu durables permettra de montrer le rôle joué par la durabilité et incidemment la composition du verre, dans son altération.

Tableau 1: Composition des verres en % molaire (d'éléments) et %massique (d'oxydes) analyse réalisée par EMPA (Si-K-Ca) et par MEB (Si-Na-Ca)

| | SiO ₂ | | Al ₂ O ₃ | | K ₂ O | | MgO | | CaO | | P ₂ O ₄ | | Na ₂ O | | SrO | |
|----------|------------------|------|--------------------------------|-----|------------------|-----|-----|-----|------|-----|--------------------------------|-----|-------------------|------|-----------------|------|
| % | mol | pds | mol | pds | mol | pds | mol | pds | mol | pds | mol | pds | mol | pds | mol | pds |
| Si-Na-Sr | 53,9 | 47 | 1,3 | 1,9 | - | - | 4,8 | 2,8 | - | - | 0,9 | 1,9 | 20,0 | 18 | 19,0 | 28,5 |
| Si-K-Ca | 54,5 | 50 | 1,3 | 2 | 17,3 | 25 | 4,9 | 3 | 21,0 | 18 | 0,9 | 2 | - | - | - | - |
| | SiO ₂ | | Al ₂ O ₃ | | K ₂ O | | MgO | | CaO | | Fe ₂ O ₃ | | Na ₂ O | | SO ₃ | |
| Si-Na-Ca | - | 71,7 | - | 0,7 | - | 0,4 | - | 4,1 | - | 9,6 | - | 0,1 | - | 13,1 | - | 0,3 |

2.1.2. Préparation et stockage des échantillons

Les vitraux anciens, décrits § 2.1.1.1., ont été divisés en plusieurs éprouvettes de moins de 3 cm de diamètre afin de faciliter leur analyse. Comme indiqué précédemment, cette division des échantillons a permis d'étudier l'homogénéité de l'état d'altération de ces pièces.

Les verres modèles de faible durabilité ont été fabriqués à la Stazione Sperimentale del Vetro (SSV) de Murano. Ils sont produits par fusion de silice, d'oxydes et de carbonates ultra-purs dans un four électrique à 1450 °C durant deux heures dans un creuset cylindrique en platine. Le verre en fusion est ensuite moulé sur une plaque métallique où il est soumis à un recuit à une température de 550 °C. Après, leur production des éprouvettes de 2 x 2 cm² sont coupées, puis l'une des deux faces est polie et les bords émoussés avec de la poudre diamantée (3 µm de diamètre). Cette dernière opération permet de limiter la stagnation de l'eau lors de l'exposition. L'épaisseur des échantillons varie entre 3 et 5 mm.

Le verre Si-Na-Ca est quant à lui un verre industriel obtenu par le procédé *float*, (au cours de sa production la face inférieure du verre est en constant contact avec un bain d'étain fondu, ce qui permet l'obtention d'un verre totalement plat et d'épaisseur constante). Pour tous ces verres, des éprouvettes de 2 x 2 cm² ont été coupées. L'épaisseur est de 3 mm (valeur constante car calibrée lors du processus de fabrication industriel).

Les échantillons sont conservés avant et après exposition dans des enceintes à humidité relative contrôlée. Les verres modèles sont conservés dans un dessiccateur en verre avec une humidité relative de 50% maintenue grâce à une solution de H₂SO₄ (7,72 mol/kg d'eau). Les échantillons de verres anciens sont quant à eux conservés dans une enceinte à humidité relative contrôlée, maintenue entre 0 et 15% par un gel de silice.

Deux types d'inclusions ont été réalisés sur différents échantillons.

Le premier est confectionné avant exposition et concerne 4 échantillons de verres de vitraux issus des verres Ou2 (2 inclusions), Ev1 et SP1 (1 inclusion chacun) et de 2 échantillons du verre modèle Si-K-Ca. Ces verres ont été inclus au LRMH, à l'horizontale, de façon à laisser libre la surface externe pour les vitraux et la surface destinée à être exposée pour les verres modèles. Les inclusions de vitraux ont été ensuite polies grossièrement de façon à éliminer complètement la portion de verre altéré présent en surface, puis toutes les inclusions ont subi un polissage plus fin avec de la poudre diamantée (3 µm de diamètre) afin d'obtenir une faible rugosité de surface afin de limiter la stagnation de l'eau.

Le second type d'inclusion, réalisé après exposition, permet à l'inverse d'observer le plan perpendiculaire à la surface en vue de l'analyse des coupes transversales notamment au microscope électronique à balayage et en spectrométrie RAMAN.

Enfin des coupes ultra-minces ont été préparées pour l'analyse au microscope électronique en transmission. Le mode opératoire est décrit précisément § 2.2.5.1.

2.1.3. Protocoles d'exposition

Des expositions *in-situ* ont été menées afin de caractériser l'impact réel de l'environnement urbain sur l'altération des verres. En parallèle de ces expositions, des tests d'altération en laboratoire ont été menés afin d'évaluer l'impact individuel de certains paramètres.

2.1.3.1. Exposition en sites réel

Les verres ont été placés en plein cœur de la ville de Paris dans le quartier des Halles (1^{er} arrondissement) en haut de la tour Nord de l'église St Eustache (Figure 10). Le choix s'est porté sur ce site car il est localisé dans une zone représentative de la pollution urbaine de fond dans un quartier piéton et relativement éloigné de la circulation. Il n'est pas accessible au public, ce qui évite toute perturbation de l'expérimentation. D'autre part, il est situé en hauteur (~44 m) ce qui limite l'impact des poussières soulevées par le passage des piétons et fortement concentrées à proximité du sol, tout comme pour les verres de vitraux situés généralement également en hauteur sur les édifices.



Figure 10 : Site d'exposition au sommet de la tour nord de l'église Saint Eustache

Des échantillons non inclus de verres modèles ont été exposés selon deux modalités différentes en reprenant le protocole d'exposition suivi lors du programme PIC-Matériaux (Tidblad et al. 2001). Pour la première modalité, **à l'effet des précipitations**, les verres exposés sont soumis aux pluies et aux vents, installés sur un présentoir non couvert, incliné à 45° et orienté face au sud (Figure 11 b et c). La seconde modalité, **à l'abri des précipitations**, consiste à disposer les échantillons dans une boîte naturellement ventilée par des ouvertures basales et sommitales (Figure 12). Ces deux types d'exposition permettent de mettre en évidence pour les uns l'action des dépôts humides (précipitations), et pour les autres d'observer les processus induits par le dépôt sec de particules et gaz, ainsi que le rôle de l'humidité relative. Ce protocole

permet en outre de quantifier la contribution des différents paramètres environnementaux à l'altération des verres.

Les échantillons ont été prélevés périodiquement de façon échelonnée sur 4 ans d'exposition, permettant un suivi temporel de l'évolution des altérations mises en place en surface et sub-surface du verre (lixiviation, corrosion, encroûtements et salissure). Les prélèvements, rapprochés durant les premiers temps d'exposition afin d'observer finement les processus en jeu, ont ensuite été espacés : un premier retrait après 15 jours puis un retrait en début de chaque mois jusqu'à 15 mois (à l'exception du 11^{ème}) et par la suite des retraits à 24, 31, 36, 42 (vérification uniquement, reposé sur le site) et 48 mois d'exposition. Les expositions de sont déroulées de février 2007 à février 2011. Au total, sur la durée d'exposition, 422 échantillons ont été prélevés (Tableau 2). Des artefacts ont été observés aux bas des échantillons exposés aux précipitations : traces blanchâtres témoignant de la présence de produits précipités. Elles témoignent de la présence ponctuelle d'une gouttelette d'eau résiduelle dont l'évaporation entraîne la précipitation de probables produits d'altération. De ce fait, nous avons systématiquement évité d'analyser cette zone pour l'étude de l'état des verres.

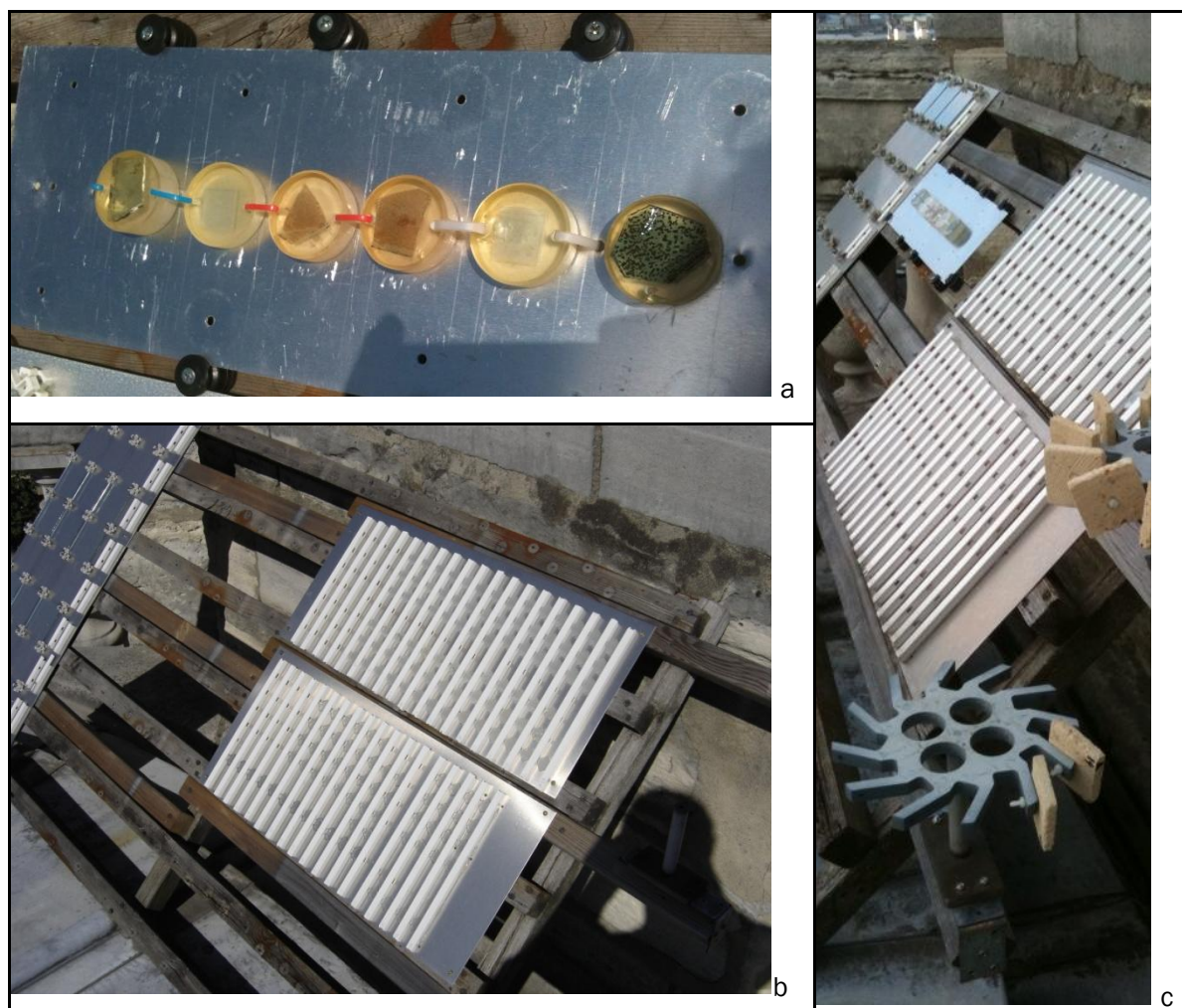


Figure 11 : Détail des échantillons inclus (a) et rack d'exposition extérieur (b et c)

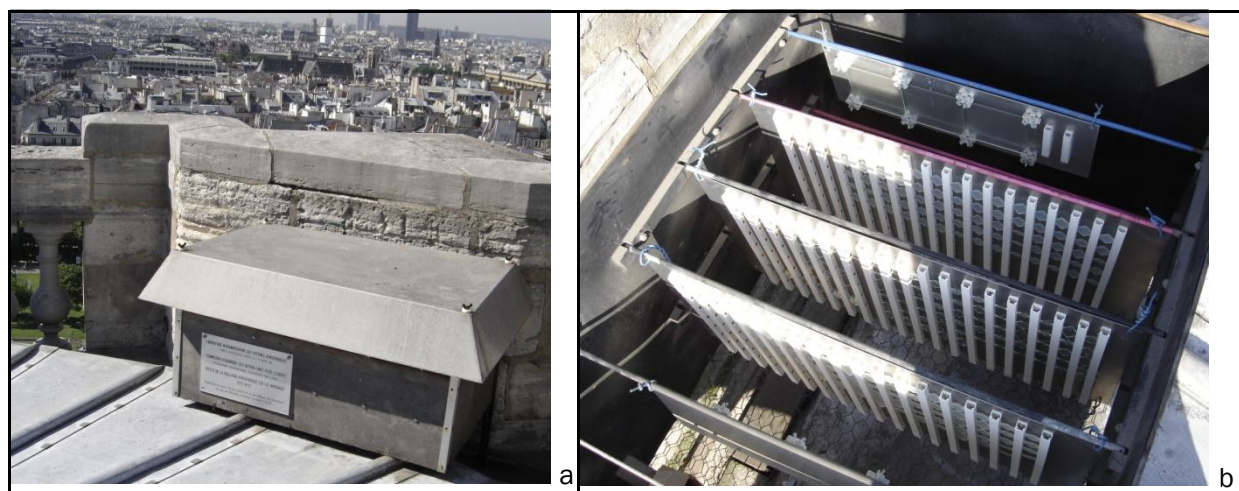


Figure 12 : Boite ventilée pour l'exposition des échantillons abrités (a), détail de l'intérieur (b)

Tableau 2 : Nombre d'échantillon prélevés à chaque intervalle de temps

| | | 15 jours et tous les mois jusqu'à 15 mois | 24 | 31 | 36 | 42 (réexposé) | 48 |
|----------|------------|---|----|----|----|---------------|----|
| Si-Na-Ca | Abrité | 5 | 2 | 2 | 3 | 2 | 2 |
| | Non abrité | 4 | 1 | 2 | 3 | 1 | 1 |
| Si-K-Ca | Abrité | 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| | Non abrité | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| Si-Na-Sr | Abrité | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | Non abrité | 3 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 |

Une autre série d'échantillons constituée à la fois de verres modèles et de vitraux inclus a été exposée directement à **l'effet des précipitations**. Le protocole d'exposition suivi reprend également celui du programme PIC-Matériaux (Tidblad et al. 2001) sur présentoir non couvert, incliné à 45° et orienté face au sud (Figure 11 a et c). Deux des échantillons ont été exposés durant 8 mois (un échantillon du verre Ou2 et un échantillon du verre Si-K-Ca) et les 4 autres durant 12 mois avant d'être prélevés et analysés. Les expositions de sont déroulées de février 2010 à février 2011.

Dans le but de caractériser et de quantifier l'impact des conditions atmosphériques sur les verres, le suivi régulier de celles-ci a été effectué sur le site en parallèle des expositions. Les paramètres météorologiques, tels que la hauteur des précipitations, les valeurs de température et d'humidité relative, ont été mesurés au moyen d'une station météo placée sur le site d'exposition (enregistrement: 1 mesure /10 mn pour les premiers 15 mois, puis 1 mesure/60 min). Le pH des précipitations est mesuré au moyen d'un dispositif expérimental, mis en place spécifiquement pour cette étude, permettant une mesure toutes les 10 mn pour les précipitations de hauteur dépassant 0,4 mm. Les paramètres relatifs à l'impact anthropique (concentrations des différents polluants atmosphériques) ont été fournis par AirParif, dont la station de relevés atmosphériques des Halles se situe au pied du site d'exposition. Les polluants

suivis sont l'ozone (O_3), les oxydes d'azotes (NO_x : NO_2 et NO), le dioxyde de soufre (SO_2) et les particules de taille inférieure à 10 et 2,5 μm (PM_{10} et $PM_{2,5}$) (Annexe B).

2.1.3.2. Exposition en enceintes hygrostatées

Afin d'observer l'impact de l'humidité relative et de la présence de sels en surface des verres sur l'altération de ces derniers, des tests d'altération en enceinte ont été réalisés.

Les verres Si-K-Ca et Si-Na-Ca ont été placés à l'intérieur d'enceintes hygrostatées et soumis à des variations périodiques de l'humidité relative (HR), sur des supports manufacturés spécifiquement pour l'expérience, permettant de réduire au maximum la surface de contact entre le verre et le support et ainsi limiter les zones possibles de condensation (Figure 13). Les valeurs recherchées de HR sont obtenues à l'intérieur des enceintes grâce à des solutions salines (Wexler et Hasagawa 1954). En condition réelle, au cœur de Paris, les HR sont comprises entre 36% et 96%, avec une valeur moyenne de 70%. On a donc cherché à reproduire ces conditions aux limites (minima et maxima) et d'y soumettre les verres en alternant les HR de façon à créer un stress hygrique. Deux sels ont été choisis pour reproduire ces conditions : $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ pour une HR proche des valeurs minimales de 33,4 % et K_2SO_4 pour une HR proche des valeurs maximales de 97,1 %.

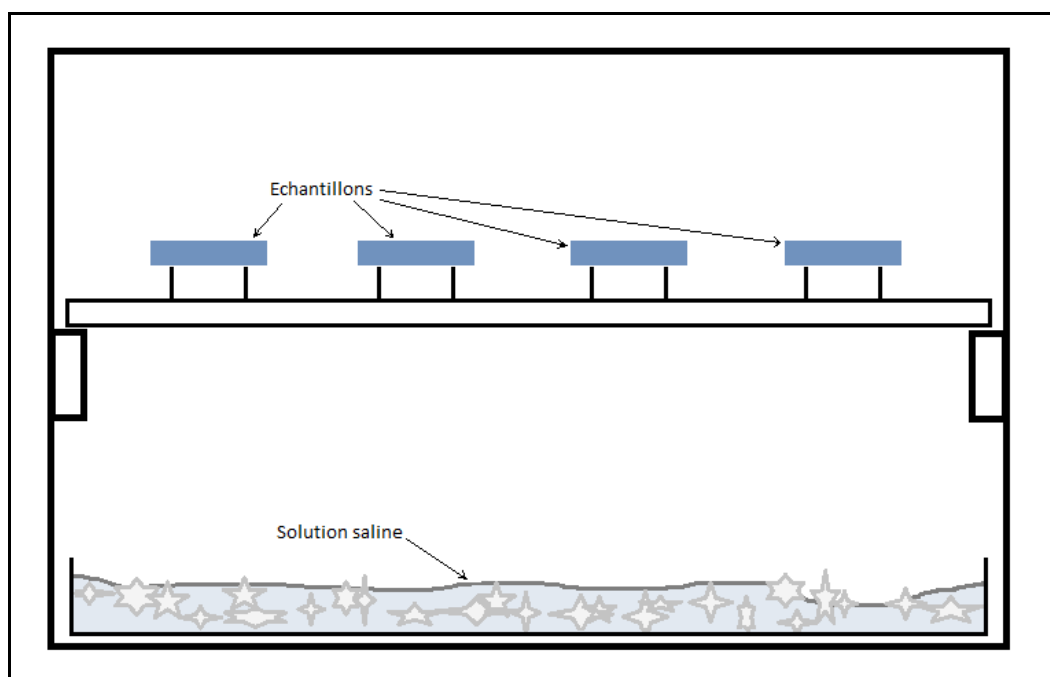


Figure 13 : Schéma de l'enceinte hygrostatée

Pour chaque type de verre, 12 échantillons ont été préparés selon 4 séries de 3 réplicats. Pour chaque série, aucun, un seul ou plusieurs types de sel ont été déposés en surface des verres : le détail des sels déposés est indiqué au chapitre 4.4.3.2. Un échantillon de chaque série et de chaque type de verre a été disposé sur une même plaque de façon à ce que les variations d'humidités relatives subies soient identiques. Des boîtiers de mesures autonomes (data loggers

Veriteq®), permettant la mesure de l'humidité relative et de la température autour des verres, ont été déposés sur chacune des trois plaques d'exposition (Figure 14). Des mesures gravimétriques ont également été effectuées afin de montrer l'impact des sels déposés sur l'altération chimique du substrat (*effet indirect*).

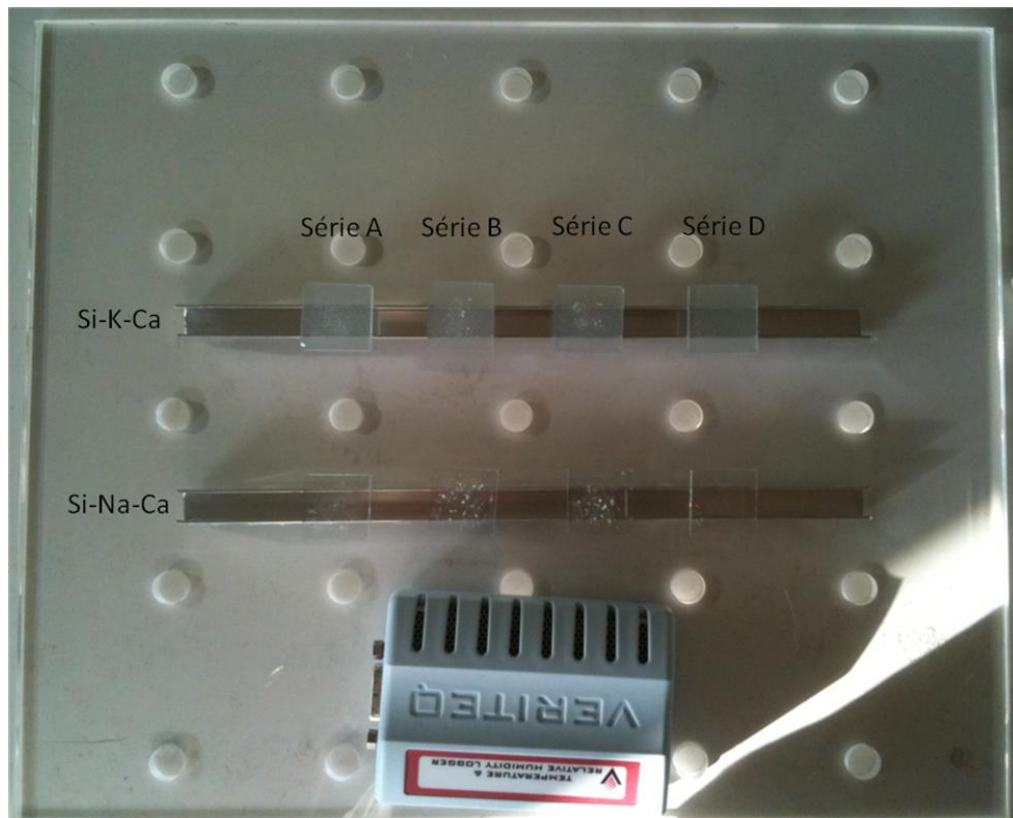


Figure 14 : Photographie de l'une des plaques d'exposition des verres dans les enceintes d'altération en laboratoire : les différents types et séries d'échantillons et un data logger pour la mesure de température et humidité relative.

2.1.3.3. Cellules de dissolution

L'impact du ruissellement sur l'altération a également pu être étudié grâce à un test en cellule de dissolution. Ces tests ont été menés, en laboratoire, uniquement sur les verres modèles Si-K-Ca.

Des tests *en mode statique* (sans renouvellement de la solution) ont été menés de front afin d'observer l'impact et le comportement chimique de l'eau stagnante qui, en milieu réel, peut être présente sous forme de gouttelettes. Afin de mettre en évidence l'impact d'un milieu aqueux renouvelé, des tests ont été effectués *en mode dynamique* (avec renouvellement de la solution), en continu et de façon alternée pour reproduire les cycles d'imbibition/séchage naturels.

Deux solutions ont été utilisées pour ces tests. La première est une eau Elga Pure traitée de façon à éliminer tous les ions et toutes les impuretés. Sa résistivité est de 18 Mohms. La seconde solution est une eau de pluie synthétique recomposée à partir de la composition en ions

majeurs de 15 échantillons de pluies récoltés sur le site d'exposition de l'Eglise Saint Eustache dans le cadre du programme Pic-Matériaux (Tableau 3, Annexe B).

Tableau 3: Composition de l'eau de pluie synthétique, en quantité de matière apportée pour 4 L de solution (n) et concentration (C) (pH initial 6.8).

| Composition de l'eau de pluie synthétique | | |
|--|--------------------------|----------------------------|
| cations | n théorique (mol) | C théorique (mol/L) |
| Na⁺ | 4,79E-04 | 1,20E-04 |
| NH₄⁺ | 2,70E-04 | 6,75E-05 |
| Ca²⁺ | 2,36E-04 | 5,90E-05 |
| anions | n théorique (mol) | C théorique (mol/L) |
| HCO₃⁻ | 1,59E-05 | 3,98E-06 |
| Cl⁻ | 5,16E-04 | 1,29E-04 |
| NO₃⁻ | 1,92E-04 | 4,80E-05 |
| SO₄²⁻ | 1,42E-04 | 3,55E-05 |

Ces tests ont été menés en salle blanche (classe ISO 5), ce qui a rendu nécessaire la décontamination du matériel utilisé, suivant un protocole de nettoyage très strict décrit en annexe C.

Les expériences en statique ont été réalisées à une température constante de 20 °C dans quatre réacteurs en téflon (chimiquement inerte) dans lesquels on a placé 100ml de solution et un échantillon avec la face polie vers le haut. Deux réacteurs contiennent de l'eau Elga Pure et les deux autres la pluie synthétique.

Au cours de l'expérience, on a prélevé à quatre reprises 3ml de solution dans les réacteurs. Ces prélèvements ont eu lieu à 2, 3, 7, 10, 14 et 21 jours en alternant les cellules pour 2 - 3 et 10 - 14 jours de manière à ne pas trop affecter le volume total de solution.

Les expériences en dynamique ont eu lieu dans quatre cellules en Teflon® PFA (Savillex®), contenant deux morceaux de 4 cm² et 1 cm² respectivement. Les solutions (1 solution = 2 cellules) contenues dans des bidons de 4L, sont acheminées au travers des cellules au moyen d'une pompe péristaltique Ismatec (Figure 15). Le débit moyen de la pompe est de 0,2 mL/min. L'échantillon est maintenu en position verticale par une petite grille à l'intérieur de la cellule pour éviter son déplacement et exposer la même face au flux tout au long de l'expérience (face polie). A intervalle régulier, 10 mL de solution sont récoltés en ligne. Au cours de ces tests les verres ont été soumis à un volume de 3,40 L d'eau, pour les échantillons en flux continu et 2,37 L pour les échantillons soumis aux cycles de lessivage/séchage

La mise en place de cette étude a été l'objet du stage au LISA du Rebecca Rivry, pour lequel j'ai assurée le co-encadrement avec Aurélie Verney-Carron.

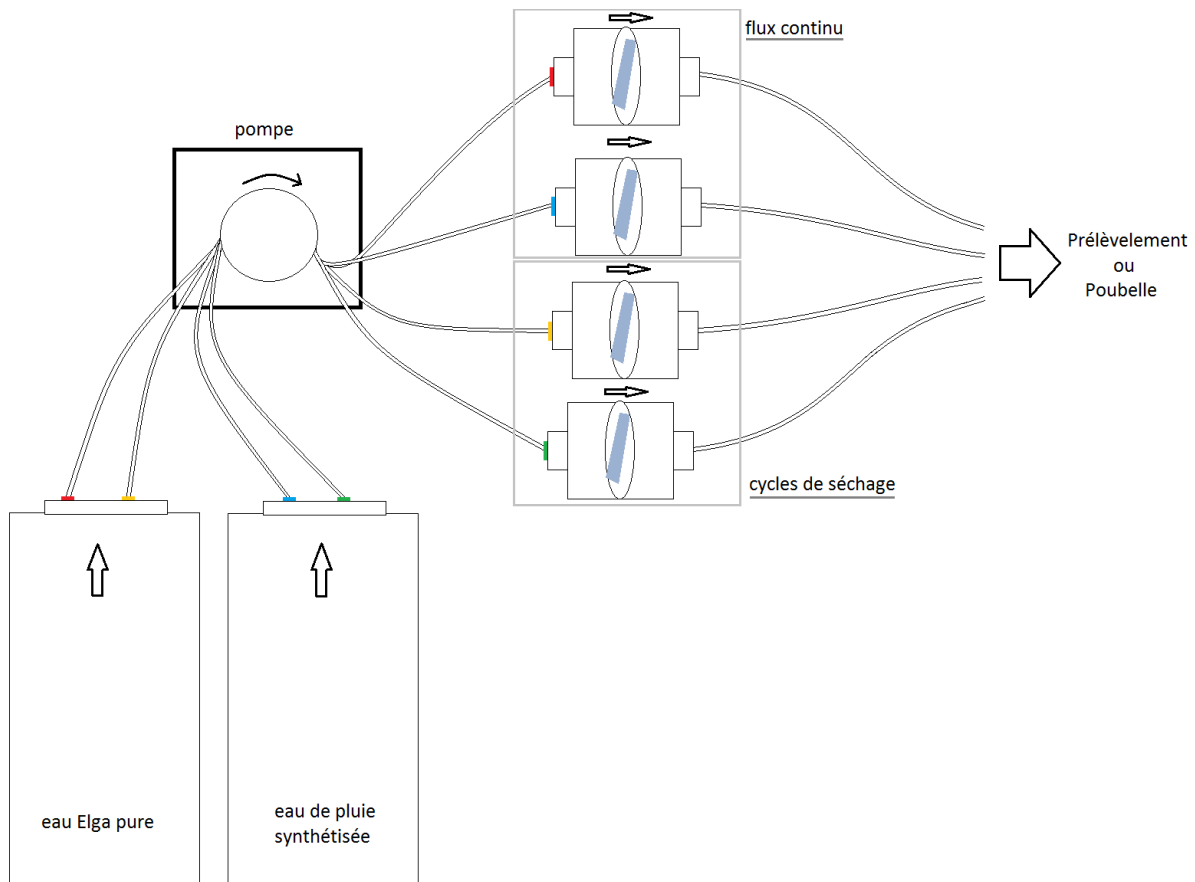


Figure 15: Schéma du montage expérimental des enceintes de dissolution fonctionnant en mode dynamique

2.2. Méthodes d'analyse

L'étude des échantillons requiert une approche multi instrumentale (caractérisation chimique, structurale, mais également imagerie) et nécessite de travailler à des échelles de mesures très différentes (du macroscopique au nanoscopique).

Pour tous les verres, anciens et modèles, on cherche à caractériser les phases d'altération :

- Au sein du verre en étudiant les modifications de la chimie/structure entre le verre sain et le verre altéré.
- En surface par l'étude de la chimie et de la minéralogie des dépôts ainsi que de l'état de surface des verres (rugosité).

2.2.1. Mesures gravimétriques

Les mesures gravimétriques permettent de quantifier de façon simple l'altération survenue au cours des expériences d'altération. Afin de quantifier les variations de la masse (gain ou une perte de matière) des échantillons au cours de l'exposition, les éprouvettes de verre modèle ont été pesées régulièrement avant et après exposition, avant et après rinçage de la surface, au moyen d'une balance SARTORIUS Expert LE225D ($\pm 0,1$ mg). Avant chaque pesée, les

échantillons sont conservés dans les mêmes conditions, au moins 24h à humidité relative contrôlée (50%) afin que la quantité d'eau adsorbée en surface n'influence pas la variation de la masse entre deux mesures. Chaque échantillon est pesé au moins 3 fois et la valeur moyenne est utilisée pour la discussion des résultats.

2.2.2. Microscopie optique (MO)

L'utilisation de la microscopie optique a permis d'observer les modifications de l'état de surface et les modifications de certaines propriétés optiques des verres. Différents appareils ont été utilisés en fonction de l'échelle d'observation et des contraintes matérielles.

2.2.2.1. Acquisition des images en MO

Une loupe binoculaire de type Leica MZ12 a été utilisée pour l'observation globale de la surface des échantillons. Elle permet un grandissement allant jusqu'à 80 fois, à cette échelle la limite de détection de 2 points distincts est de 7 μ m.

L'utilisation d'un microscope optique de type Nikon Eclipse E 200 en mode réflexion a permis d'effectuer des mesures à plus petite échelle (grandissement 100 fois). Outre l'observation des objets de plus petite taille ce microscope est associé à d'une source lumineuse orientable, générateur Fort GLI154 qui a permis d'identifier la présence d'irisations à la surface des verres exposés. Cet effet optique résulte des interactions entre les ondes lumineuses et des matériaux fins et transparents (Brexster 1863). Le phénomène se produit lorsque les rayons réfléchis par les deux faces du matériau sont en décalage de phase et produisent une interférence. Celle-ci va être constructive ou destructive pour différentes longueurs d'onde du spectre du visible et permettre à certaines couleurs d'apparaître renforcées et à l'inverse annuler les autres. De ce phénomène résulte un effet « arc-en-ciel » en surface des verres avec un changement de couleur pour différents angles d'observation qui découlent de l'épaisseur du film traversé (et donc de la quantité de décalage de phase). Sur le verre la présence d'irisation est induite par l'altération du verre et par la création d'une fine couche en surface de composition différente du verre à cœur, possédant un indice de réfraction incident. L'irisation est souvent rendu plus intense par la présence d'une couche d'air entre les deux phases vitreuses.

2.2.2.2. Mesure de la surface recouverte par les dépôts

A partir des images obtenues grâce à la loupe binoculaire, le pourcentage de surface couverte par les dépôts a pu être calculé (%SC). Pour chaque échantillon analysé, l'observation a été effectuée pour 5 champs pris au hasard à la surface des verres et les valeurs obtenues moyennées. Cette mesure est basée sur l'analyse d'image.

La surface couverte par les particules ayant différentes colorations (blanche, noire et colorée) a été mesurée à l'aide du logiciel Histolab®, Microvision. Ce logiciel a permis d'effectuer une sélection automatique des particules présentes sur les clichés en fonction soit du contraste de niveaux de gris (mode monochromatique), soit de la luminosité (mode adaptatif). Pour chaque type de particules, des valeurs seuils ont été déterminées pour la couleur, le contraste, la brillance mais également, dans certains cas, le diamètre maximal des objets à considérer. Le logiciel procède alors à l'analyse de l'image et calcule l'aire de la surface totale mais aussi le nombre d'objets, la somme de leurs aires cumulées et leurs aires moyennes. Puis le pourcentage de surface couverte (% SC) est calculé à partir de l'équation suivante :

$$\%SC = \frac{\sum (A_{bl} + A_n + A_c)}{A_{totale}} \quad \text{Eq. 11}$$

où A_{totale} est aire totale du champ étudié (en μm^2) ; A_{bl} , A_n et A_c sont les aires de surfaces recouvertes respectivement par les particules blanches, noires et colorées (en μm^2).

2.2.3. Microscopie Interférométrique

2.2.3.1. Acquisition des données interférométriques

La microscopie interférométrique permet une étude topographique des surfaces. Dans le cas présent, elle est utilisée pour mesurer la rugosité de surface des échantillons de verre et pour étudier les morphologies des dépôts et des pertes de matière (pits et écaillages).

Un microscope interférométrique (Figure 16) est constitué d'un microscope optique, qui permet de visualiser la surface, et d'un interféromètre, qui mesure la distance à l'échantillon.

L'interféromètre utilise un faisceau divisé en deux par une séparatrice :

- la première partie est réfléchiée par un miroir à l'intérieur de l'objectif ;
- la seconde est envoyée à la surface de l'échantillon et réfléchiée vers l'objectif.

Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés et la différence de phase engendre une interférence, enregistrée par une camera CCD (Wyant, 1995). Le chemin optique d'un des bras de l'interféromètre peut être ajusté de façon à moduler la distance parcourue par le faisceau et modifier l'interférence. Le faisceau lumineux peut être monochrome ou « blanc » (lumière blanche), ce qui permet d'affiner l'échelle de mesure en modifiant la longueur d'onde du faisceau, et par conséquent le pas de distance de l'interférence. La mesure de la topographie de l'échantillon étudié, repose sur l'analyse des franges d'interférences enregistrées. Une frange correspond à la zone d'intersection entre la surface théorique pour laquelle on obtient une même valeur d'interférence à plus ou moins $n\lambda$ (ou n est un nombre entier et λ est la longueur d'onde du faisceau) et la surface de l'échantillon.

Le microscope interférométrique Veeco, modèle NT1100, muni de deux objectifs Mirau (dont un amovible) et d'une camera CCD de résolution 736 x 480 pixels, a été utilisé pour effectuer les analyses de morphologie 3D de surface des verres. Les analyses ont été menées en mode VSI (Vertical Scanning Interferometry) qui utilise une source de lumière blanche, ce qui permet d'obtenir une plus grande distance entre les franges d'interférence. Un fort espacement des franges d'interférence favorise l'étude de surfaces avec des niveaux séparés par plusieurs microns en hauteur (grand pas de distance) et est bien adapté aux morphologies très accidentées engendrées par l'altération du verre.

Lors d'une prise de vue, l'objectif de l'interféromètre effectue une course verticale du haut vers le bas (Figure 16) et enregistre une série d'interférogrammes à différentes hauteurs (profil 3D). Lorsque le train de franges est focalisé sur l'objet étudié, l'intensité lumineuse enregistrée sur l'interférogramme est maximale. Chaque interférogramme est ensuite analysé pixel après pixel ce qui permet d'évaluer la valeur de la hauteur Z de la surface pour chaque point (pixel) de l'aire d'analyse. Un logiciel de cartographie reproduit ensuite un profil tridimensionnel de la zone étudiée. Le traitement numérique est indépendant pour chaque pixel, afin d'obtenir des profils 3D de géométries complexes comprenant des marches et d'autres motifs discrétisés.

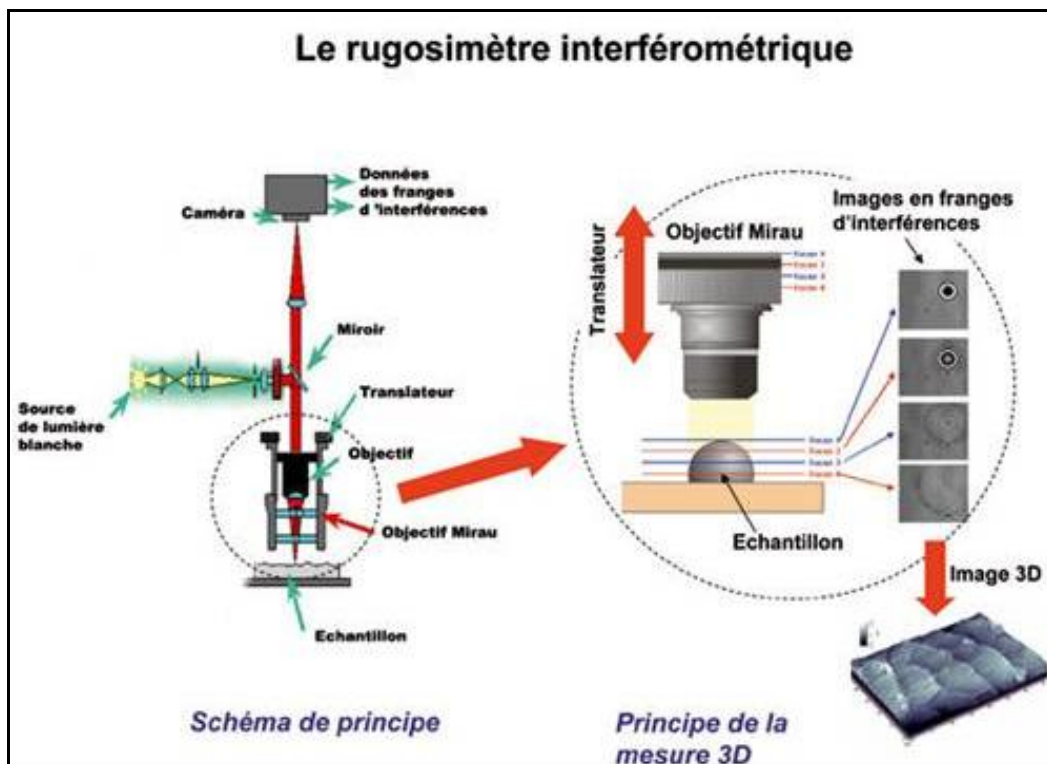


Figure 16: Microscope interférométrique : Schéma et fonctionnement en mode VSI (source : Roberto VARGIOLU, Hassan ZAHOUANI, Cyril Pailler-Mattei, LTDS)

De façon à optimiser à la fois la représentativité des champs couverts et la précision de la mesure, on a choisi un champ d'observation de $595 \mu\text{m} \times 453 \mu\text{m}$ (grandissement fois 10) pour lequel la résolution verticale (Z) est de 3 nm, suffisamment fine pour mesurer la rugosité des

verres non altérés, et l'amplitude de mesure est de 1 mm maximum, suffisamment grande pour couvrir différents niveaux en surface des verres altérés. La résolution horizontale (XY) en mode VSI, grandissement fois 10, est de 1 μm .

Pour chaque échantillon, entre 15 et 30 champs d'observation sont réalisés, dans le cas des mesures de rugosités les valeurs sont moyennées sur la totalité de l'échantillon.

2.2.3.2. Analyse des paramètres de surface

Les images obtenues par microscope interférométrique contiennent un grand nombre d'information sur la surface des échantillons. La plupart des paramètres mesurés sont des paramètres de rugosité. Les différentes valeurs de rugosités sont calculées à partir des cartographies 3D obtenues au moyen de différents algorithmes. Les paramètres utilisés pour caractériser simplement l'état de surface des échantillons sont les paramètres d'amplitude. Il s'agit principalement de la rugosité moyenne arithmétique R_a , la rugosité moyenne quadratique R_q qui peut être assimilée à la variance de la rugosité, et la hauteur maximale de la surface R_z , qui correspond à l'amplitude maximale mesurée.

Les images interférométriques permettent également de calculer des hauteurs de marches, qui, dans le cas des verres altérés témoignent de la présence soit de dépôts, soit de lacunes induites par une perte de matière. A partir des valeurs d'altitudes des pixels mesurées sur les profils acquis, il a été possible de retrouver les classes d'altitudes les plus représentées à la surface. Pour ce faire, on trace la courbe du nombre d'occurrence en fonction de l'altitude. Grâce à un logiciel de fitting (Fit Pic), on décompose la courbe en plusieurs modes qui correspondent à différentes classes d'altitudes. A partir des différentes classes observées sur la courbe, on obtient, entre autre, les valeurs de profondeurs moyennes des lacunes (pits et écailles) ou les épaisseurs moyennes des dépôts de surface.

2.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

2.2.4.1. Théorie

Cette technique d'analyse permet d'observer les échantillons à très fort grandissement, elle est basée sur l'interaction de la matière avec un faisceau d'électrons. La résolution entre deux points ne dépend plus de la longueur d'onde de la lumière mais de la dispersion du faisceau d'électrons et en conséquence peut être beaucoup plus faible, inférieure à la dizaine de nanomètres.

Le faisceau électronique est créé par une différence de potentiel entre un filament métallique chauffé et la surface de l'échantillon. Ce faisceau balaie la surface de l'échantillon alors qu'une série de détecteurs analysent la réponse du matériau afin d'obtenir des images de l'échantillon et sa composition chimique élémentaire. En réponse à l'interaction avec les

électrons du faisceau, l'échantillon peut réémettre certains électrons ou rayonnements, principalement des électrons secondaires et des rayons X, ou renvoyer les électrons du faisceau vers les détecteurs, ce sont les électrons rétrodiffusés (Figure 17).

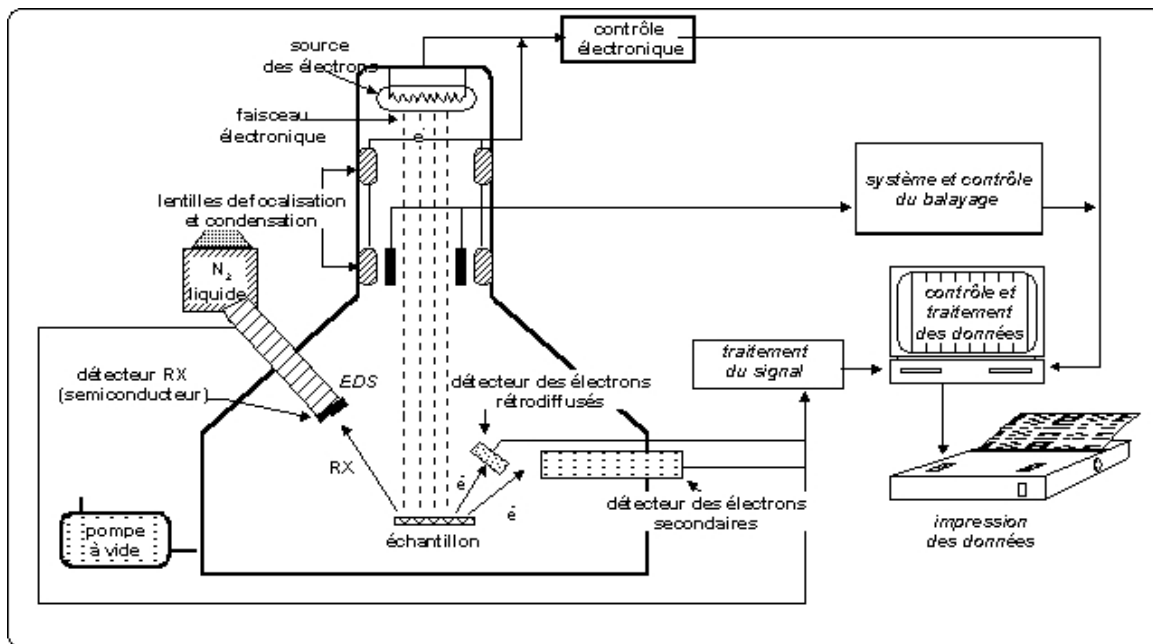


Figure 17 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie)

Les **électrons secondaires** sont générés lors du choc entre un électron primaire (faisceau) et un électron de l'échantillon observé. L'électron primaire cède une partie de son énergie à l'électron de l'atome qui est ainsi éjecté de la bande de valence. Ces électrons peuvent toutefois être facilement stoppés par les atomes composant l'échantillon. Si l'électron secondaire provient d'un atome situé à proximité de la surface de l'échantillon, il a plus de chance d'atteindre le détecteur sans être arrêté par d'autres atomes dans sa course. C'est pour cette raison que cette réponse est communément utilisée afin d'obtenir une image de la surface de l'échantillon (peu de contraste de phase, mesure de la morphologie : taille, forme, relief...).

Les **électrons rétrodiffusés** sont produits lorsque des électrons primaires interagissent avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Les électrons primaires sont déviés par ces derniers et renvoyés vers le détecteur. Ils donnent généralement une information sur le contraste chimique de l'échantillon. En effet, les atomes les plus lourds dévient davantage d'électrons que les atomes légers. Un grand nombre d'électrons rétrodiffusés formera une image plus brillante, et indiquera une zone de forte densité atomique. Cette réponse permet de mettre en évidence les contrastes de phases dans l'échantillon.

Les **rayons X** sont obtenus lors d'un impact entre un électron primaire à haute énergie avec les atomes constitutifs de l'échantillon. Si l'énergie est suffisante, l'impact détermine l'éjection d'un électron des couches internes de l'échantillon (formation d'un trou) et entraîne un déséquilibre dans l'atome. Les électrons des couches externes, tendent ainsi à remplacer les trous créés en émettant des photons X. Ces photons X sont mesurés grâce à un détecteur EDS (Energy

Dispersive Spectrometer). Le spectre d'énergie du rayonnement X permet ainsi de connaître la composition élémentaire de l'échantillon.

2.2.4.2. Matériel

L'utilisation du MEB nécessite que les échantillons soient préparés préalablement à l'analyse afin de rendre la surface de l'échantillon conductrice ce qui permettra de créer la différence de potentiel entre l'échantillon et la source d'électron nécessaire à la création du faisceau. Les verres étudiés ont été métallisés au carbone (pour l'analyse EDS et les contrastes de phases), au platine ou à l'or (pour l'imagerie en électrons secondaires). Deux microscopes différents ont été utilisés au cours de cette étude (Tableau 4). Le premier MEB, situé au LRMH, est de type JEOL JSM-5600 LV et est équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie EDS (Oxford 6587). Avec cet appareil, l'analyse semi quantitative n'est pas possible et en conséquence il n'a été utilisé que pour l'étude de l'échantillon de verre ancien SP1 (analyses morphologiques de la couche d'altération). Le second MEB, situé au LISA (JEOL JSM-6301 F à effet champ) est équipé d'un détecteur EDS (Link ISIS 300, Oxford) permettant l'analyse chimique des éléments de masse atomique supérieure à celle du bore. Il a été utilisé pour l'étude de tous les autres échantillons (anciens et modèle) analysés (analyses morpho-chimique des échantillons).

Tableau 4: Conditions d'analyse des mesures par MEB

| | JEOL JSM-6301 F | JEOL JSM-5600 LV |
|------------------------|----------------------------|---------------------|
| Type d'échantillon | Surface et section | Section polie |
| Tension d'accélération | 20 keV | 15 keV |
| Distance de travail | 15 mm | 20 mm |
| Vide | 10^{-6} Pa- 10^{-8} Pa | 10 Pa- 10^{-4} Pa |
| Temps mort | 20 - 30% | 40% - 45% |
| Calibration | Cuivre | Cobalt |

Des échantillons de vitraux anciens et de verres modèles exposés *in situ* et en cellules de dissolution ont été étudiés. Les vitraux anciens et les verres exposés en cellules de dissolution ont été étudiés en sections polies, préalablement incluses, de façon à étudier la composition et l'épaisseur de la couche de verre altérée et du verre au cœur de l'échantillon. Les verres modèles exposés *in situ* ont été, pour leur part, étudiés à la fois en section et en surface. Des détails sur la technique d'inclusion sont donnés au § 2.1.2.1. L'utilisation du MEB a ainsi permis l'observation à l'échelle microscopique de l'état de surface des verres modèles exposés *in situ*, des dépôts ou des pertes de matière (électrons secondaires), l'identification des modifications chimiques survenues en profondeur (rayonnement X) et la quantification l'épaisseur de la couche altérée sur les échantillons par imagerie en étudiant les contrastes de phase (électrons rétrodiffusés).

2.2.4.3. Mesure de l'épaisseur d'altération

Pour effectuer la mesure de l'épaisseur d'altération des verres, deux méthodes différentes ont été considérées. Ces deux méthodes sont basées sur l'étude des clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés des sections transversales d'échantillons, permettant de mettre en évidence les contrastes de phases en sub-surface du verre. La largeur des clichés varie de 600 à 300 μ m, pour des échantillons de 0,7 à 2,5 cm de large.

La première méthode, classique, consiste à effectuer une mesure ponctuelle de l'épaisseur. Répétée plusieurs fois de façon aléatoire sur la longueur de la coupe, de 3 à 10 fois par clichés, les mesures sont ensuite moyennées. Cette technique est fastidieuse, notamment dans le cas des couches fracturées, et ne permet pas de bien prendre en compte la variabilité de l'épaisseur de la couche, ou la présence de lacune. Elle est plus adéquate lorsque l'altération est d'épaisseur homogène. Toutefois dans cette étude, les couches étant assez hétérogènes, des valeurs ponctuelles ont été mesurées notamment pour obtenir les valeurs d'épaisseur maximale et minimale d'altération, qui sont bien des valeurs ponctuelles. D'autre part, cette technique peut être utilisée sur les couches altérées de très faibles épaisseurs qui, bien souvent, présentent des contrastes de phase peu distincts et difficilement différenciés par l'analyse d'image.

La seconde méthode repose quant à elle sur l'analyse d'image MEB, soumises à un traitement informatique via Adobe Photoshop® de façon à augmenter et uniformiser le contraste entre les 2 phases (ici entre le verre sain et la couche modifiée). Après ce traitement, chaque image est analysée par un logiciel d'analyse d'image (Histolab®, Microvision) afin d'établir le pourcentage surfacique d'altération de chaque zone analysée. Le logiciel effectue une sélection automatique en fonction du contraste (Figure 18), ici le contraste de phase entre le verre sain et le verre altéré. Il calcule alors, pour chaque image, l'aire de la surface totale mais également l'aire de la couche modifiée. Cette méthode surfacique est plus représentative de l'épaisseur moyenne des couches modifiées que la mesure ponctuelle car elle permet une analyse de toute la section transversale. Elle permet également des mesures rapides dans une couche très fracturée, la résine d'inclusion, qui peut s'infiltrer entre les différents « blocs de verre » n'étant pas incluses dans la sélection effectuée par le logiciel.

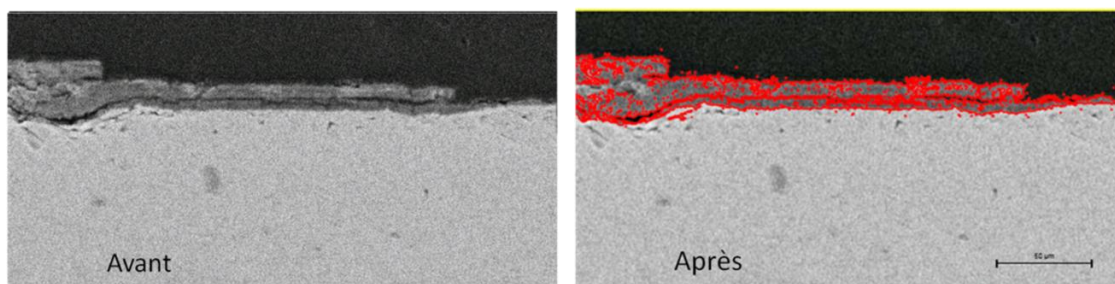


Figure 18 : Cliché MEB sur une coupe d'échantillon en mode électrons rétrodiffusés, avant et après traitement d'image (Histolab®, Microvision). La zone bordée de rouge correspond à la sélection automatique de la couche altérée effectuée par le logiciel.

2.2.4.5. Analyse statistique des données

Un très grand nombre de variables correspondant à des critères de morphologie et de composition ont pu être recueillies grâce aux analyses MEB. Afin de mieux caractériser les échantillons et de mettre en évidence les relations existantes entre ces différentes variables une analyse statistique multivariée a été menée. Il s'agit de l'analyse en composante principale (ACP), qui permet d'effectuer le rapprochement statistique des échantillons au sein d'une population en se basant sur une analyse commune de toutes les variables relatives à cette population d'échantillons.

A partir des corrélations statistiques existantes entre les n variables, l'ACP permet leur regroupement via leur décomposition en n axes, indépendants les uns des autres. Les n variables sont projetés sur une cible (cercle de projection d'un plan statistique formé par deux des n axes) sous forme de vecteurs. Plus la longueur de ces vecteurs est grande (proche du cercle) plus la variable est statistiquement significative. Les valeurs des différentes variables, respectivement à chacun des axes, sont étudiées en vue de caractériser les relations axes/variables ; plus la valeur de la variable projetée sur l'axe est grande (vecteur près du cercle de projection), plus l'axe est caractérisé par cette variable. Cette analyse permet donc de mettre en avant les variables co-dépendantes (corrélation et anticorrélation) qui occuperont les mêmes positions selon les axes. Chaque axe peut être considéré comme un nouveau paramètre d'analyse, interprété à partir des ces relations aux variables. Ce paramètre sera statistiquement le plus pertinent pour étudier les relations des échantillons entre eux. Une fois les paramètres relatifs à chaque axe identifiés, le positionnement des différents échantillons par rapport à ces derniers permet de classer statistiquement la population multivariée de façon efficace et pertinente et d'effectuer des regroupements d'échantillons au sein de la population de départ.

De façon générale pour cette étude, on a choisi de ne considérer pour chaque ACP que les 2 ou 3 axes les mieux corrélés à l'ensemble des variables ($\sim 0,7$ (70%) minimum). Le logiciel utilisé pour effectuer cette analyse est un complément statistique pour Excel ; XLStat® développé par Addinsoft.

2.2.5. Microscopie Electronique en Transmission

L'étude à la nano-échelle a été menée au Microscope Electronique en Transmission afin de caractériser finement les compositions et de mieux comprendre les mécanismes responsables de la mise en place des altérations. Ces analyses ont été réalisées sur des coupes ultra-minces obtenues à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam – FIB), la technique d'analyse n'étant efficace que pour des échantillons transparents aux électrons et dont l'épaisseur est inférieur à la centaine de nanomètres.

2.2.5.1. Réalisation de coupes ultra-minces

La technique de coupe utilisée afin de créer des lames ultra minces est celle du faisceau d'ion focalisé, dite FIB. Elle permet une découpe fine et précise des matériaux grâce à un canon à ions, Ga^+ dans le cas présent. Les ions, focalisés en un point de la surface, viennent arracher par impaction les atomes de la pièce à découper. Les coupes ultra-minces ont été réalisées au CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse) de l'Université Paul Cézanne à Marseille. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage, Philips FIB 200 TEM caractérisé par un faisceau d'une énergie de 30 keV et d'une densité de courant variant entre 5000 et 50 pA. En raison de la relative fragilité de nos échantillons, en particulier du verre modifié, la densité de courant utilisée est ici de 300 pA.

La surface de l'échantillon est métallisée sur 1 μm d'épaisseur afin d'améliorer la conduction de la surface et donc la précision de pointé du faisceau. La technique de découpe est partiellement automatisée : la zone de création de la lame doit tout d'abord être repérée (deux croix gravées par le faisceau de part et d'autre de la future lame), puis grâce à ces repères le faisceau (technique « liftout ») procède à des arrachages successifs de deux tranchés de matière, de part et d'autre de la section. Celle-ci sont de longueur $\approx 15 \mu\text{m}$, de profondeur 5 μm et respectivement de 5 μm et 10 μm de large (Figure 19a). La technique « liftout » permet de créer une base de lame plus large et donc de limiter les pertes ou ruptures de la lame en profondeur. La section est ensuite affinée (processus non automatisé) jusqu'à obtenir une lame d'épaisseur <100 nm. La lame est séparée du reste de l'échantillon en procédant à la découpe à ses bords grâce au faisceau sous un angle d'incidence $\sim 65^\circ$ (Figure 19b).

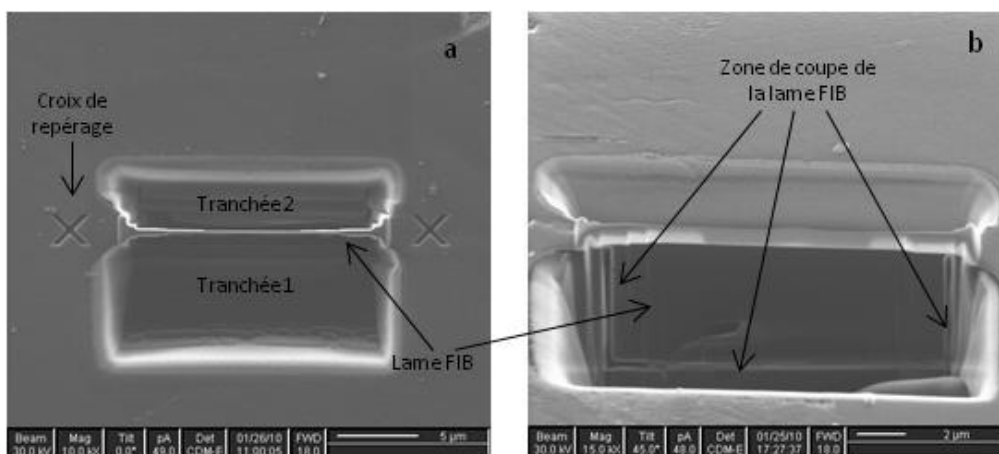


Figure 19: Images de réalisation d'une coupe FIB sur la section transversale de l'échantillon EV1b. Echantillons perpendiculaire (a) et incliné (b) par rapport au faisceau d'ions

Au terme du processus de découpe, une fois l'échantillon transféré sur un banc d'extraction associé à un microscope optique et un micromanipulateur, la lame est désolidarisée de l'échantillon et transférée sur une grille de TEM en cuivre (Formvar). Les lames ainsi obtenues,

sont transparentes aux électrons et analysable par MET. Celles-ci ont été prélevées sur les sections polies et incluses des verres anciens OU2b, Ev1b et d'un échantillon de verre modèle Si-K-Ca exposé à l'action des précipitations *in-situ* durant 36 mois. Ces échantillons ont au préalable fait l'objet d'observations et d'analyses au MEB. Pour les trois échantillons, une première lame a été prélevée au sein de la couche modifiée et une seconde à l'interface entre la couche modifiée et le verre « sain ». Enfin pour les deux échantillons de verre anciens une troisième lame a été prélevée à environ 1 mm de la surface de l'échantillon afin de quantifier précisément la composition à cœur. Soit un total de 8 lames ultra-minces pour trois verres différents.

2.2.5.2. Le Microscope Electronique en Transmission (MET)

Comme son nom l'indique le MET est une technique basée sur la transmission d'un faisceau d'électrons au travers d'un échantillon suffisamment mince (<100 nm) afin que les électrons ne soient pas complètement adsorbés par la matière. Un système de lentilles magnétiques projette l'image électronique transmise par l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme cette dernière en image optique.

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant son épaisseur, sa densité ou sa composition et conduit à la formation d'une image contrastée à partir des faisceaux transmis et diffractés. Lorsque le détecteur est positionné dans le plan séquent au faisceau transmis, on parle de **mode image** en champ clair et en champ sombre, selon le sens d'évolution de l'échelle de contraste. Le contraste dépend à la fois du numéro atomique des constituants de l'échantillon, de l'épaisseur de l'objet traversé et de la densité atomique. En traversant l'échantillon, les électrons peuvent subir des chocs élastiques et être déviés avec de grands angles. Les atomes les plus lourds dévient davantage d'électrons que les atomes légers. La probabilité de subir un choc élastique augmente avec le numéro atomique (Z) des constituants de l'échantillon et le nombre d'atomes susceptibles d'être rencontrés (dépendant de la densité atomique et de l'épaisseur de l'échantillon). Dans le cas de l'**image en champ clair**, les éléments lourds apparaissent plus sombres, car moins d'électrons ont été détectés, et les éléments légers plus clairs. De même, les zones de l'échantillon les plus épaisses apparaissent plus sombres et les zones plus fines plus claires. L'information inverse est visualisée en *mode champs sombre*. Ce dernier produit une image dont le contraste peut être comparé au mode électrons rétrodiffusés obtenu au MEB.

Lorsque le faisceau traverse un échantillon « cristallin », il est diffracté en plusieurs petits faisceaux électroniques. En se plaçant dans le plan focal, grâce aux lentilles magnétiques, et non plus dans le plan d'image, on observe l'objet **en mode diffraction**. On obtient alors une figure de diffraction semblable aux clichés de Laue qui permettent de caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation, ...).

Le MET peut également être utilisé en mode balayage, on parle de STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Avec ce mode, le faisceau électronique est focalisé pour constituer une sonde électronique, aussi petite que possible, qui peut se déplacer à la surface de l'échantillon en un mouvement de balayage. Tout comme pour le MEB, le **mode STEM** permet l'analyse chimique via l'analyse des rayons X émis par les atomes sous l'effet de leur interaction avec les électrons (analyse EDS). Le volume d'interaction du faisceau avec l'échantillon est toutefois beaucoup plus petit qu'au MEB, étant donné la finesse de l'échantillon. De plus, il est possible, en utilisant le STEM, de dresser une cartographie chimique de l'échantillon.

L'analyse des coupes par MET a été réalisée, comme l'étude MEB, sur deux appareils différents. Le premier, situé au LISA, est le MET Jeol 100CXII, couplé à un analyseur par spectrométrie EDS (PGT) travaillant à 100 keV. Ce microscope a été utilisé exclusivement en mode imagerie (champs clair et champs sombre) de façon à documenter les coupes FIB (étude préalable). En effet, la taille du faisceau d'analyse est trop grande ($\approx 0,7 \mu\text{m}$) pour apporter des réponses pertinentes sur les observations à nano échelle. Le second MET, situé à l'ICMPE (Institut de Chimie des Matériaux de Paris Est, UMR 7182 UPEC-CNRS) à Thiais, a été l'outil principal utilisé pour l'étude des coupes ultra-fines. Il s'agit d'un MET FEI Tecnai F20 ST, équipé d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun - FEG), d'une lentille objectif Super Twin. Le faisceau d'électrons est produit par une source d'émission de champ Schottky, à faible dispersion, d'énergie ($< 0,7 \text{ eV}$) et fort courant de sonde ($> 500 \text{ pA}$ un diamètre de sonde de 1 nm). Outre l'imagerie (champ clair et champ sombre), cet appareil, d'une résolution ponctuelle de $0,24 \text{ nm}$ (sous un angle de tilt de $\pm 35^\circ$), permet d'accéder à une analyse chimique grâce à un détecteur EDS Si(Li) EDAX (résolution 129 eV) et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (GIF2001). Il est également muni d'un dispositif de balayage (mode STEM) afin de réaliser des cartographies d'analyse chimique (résolution variable en fonction des conditions d'analyse).

2.2.6. Microsonde électronique (EPMA)

La microsonde ionique (Electron Probe for Micro Analysis - EPMA) a permis de mesurer la composition chimique des échantillons de verres modèles à différentes profondeurs depuis la surface. Les variations de composition du verre en fonction de la profondeur ont permis d'accéder à l'épaisseur de la couche de verre modifiée pour de faibles épaisseurs d'altération ($< 3,7 \mu\text{m}$). Le faisceau d'électrons est envoyé à la surface de l'échantillon. En fonction de la tension d'accélération et de la densité du matériau le faisceau pénètre à différentes profondeurs dans l'échantillon. De la même façon que le principe d'analyse chimique décrit pour le MEB (§ 2.2.4.1), l'interaction du faisceau d'électrons avec un atome de l'échantillon entraîne l'émission de rayons X avec une longueur d'onde caractéristique. Ces dernières sont mesurées

grâce à un détecteur WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer) et donnent ainsi des informations sur la composition élémentaire de l'atome. Cette analyse a été menée par Marta Vallotto et Marco Verità à la *Stazione Sperimentale del Vetro* de Murano à l'aide d'une Microsonde CAMEBAX SX50, dans les conditions d'analyse suivantes : tension d'accélération variable entre 7 et 20 kV, courant de sonde entre 20 et 100 nA et temps de mesure entre 10 et 20 secondes. La variation de la tension d'accélération permet de moduler l'épaisseur de verre analysé (e_{mes}) (Tableau 5). L'aire analysée a été fixée à environ 30 x 20 μm afin de réduire le phénomène de migration des éléments alcalins qui pourrait survenir avec un faisceau plus focalisé. Dans ces conditions analytiques, l'épaisseur du pas de mesure varie de 0,1 à 0,2 μm .

Tableau 5: Epaisseur de verre analysée par EPMA en fonction de la tension d'accélération

| Tension d'accélération | 7 kV | 10 kV | 15 kV | 20 kV |
|-----------------------------|------|-------|-------|-------|
| e_{mes} (μm) | 0,75 | 1,0 | 2,8 | 3,7 |

Le protocole employé pour les mesures de microsonde électronique est explicitée dans la littérature (Stella et Verità 1994, Geotti-Bianchini, 2005). Les échantillons exposés sont métallisés au carbone préalablement à chaque analyse et des mesures sont effectuées avant puis après nettoyage de la surface. Parallèlement à l'échantillon étudié, une référence de verre non exposé est préparée et analysée dans les mêmes conditions. L'épaisseur de la couche de verre modifiée par les processus d'altération, est calculée à partir des concentrations en cations modificateurs monovalent du verre : Na_2O pour les verres Si-Na-Sr et en K_2O pour les verres Si-K-Ca mesurées par EPMA. On considère l'épaisseur maximale de la couche modifiée atteinte lorsque les concentrations de ses cations sont identiques à celles des verres de référence. On fait l'hypothèse de calcul que la couche de verre altéré est homogène et que la densité atomique est similaire dans le verre sain et dans la couche (les électrons envoyés par la sonde interagissent de la même façon).

L'épaisseur de la couche est calculée à partir de la formule suivante :

$$e_{alt} [M_2O]_{VA} + [M_2O]_{VS} (e_{mes} - e_{alt}) = e_{mes} [M_2O]_{VM} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec :
 e_{alt} : épaisseur de verre altéré (μm) ; e_{mes} : épaisseur de verre analysé (μm) ; M : Na ou K ;
 $[M_2O]_{VA}$ = concentration d'oxyde dans le verre altéré ; $[M_2O]_{VS}$ = concentration d'oxyde dans le verre sain ;
 $[M_2O]_{VM}$ = concentration d'oxyde dans l'épaisseur de verre analysé

2.2.7. Spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Pour cette étude, la spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée afin de déterminer le taux d'hydratation des verres (ΔE). Cette technique est non destructive et les mesures ont donc pu être effectuées sur une grande partie des échantillons de verres modèles exposés en conditions réelles. Les mesures ont été réalisées au LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques) grâce à un spectromètre de type IRTF 2000, Perkin Elmer muni d'un détecteur D.T.G.S (Deuterated TriGlycine Sulfate) dans la gamme

spectrale 4000 à 370 cm^{-1} . Les analyses sont effectuées en mode transmis, afin de recueillir les spectres d'absorption du verre. Afin de vérifier que les mesures rendent bien compte de l'hydratation du verre et non pas de celle des dépôts de surface, des tests ont été réalisés régulièrement au cours du temps, et ont permis de déterminer que les mesures obtenues étaient sensiblement similaires avant et après séchage et élimination des dépôts particuliers.

Le protocole utilisé repose sur la méthode d'analyse établie et utilisée de façon systématique pour l'analyse des glass sensors® (Fuchs et al. 1991 ; Fuchs et Leissener 1992). Le processus d'altération du verre entraîne une hydratation de celui-ci se traduisant par une augmentation du nombre de groupements OH dans la matrice verre. Les variations du spectre d'absorption du verre relatives à la présence de groupement OH sont observées à des nombre d'onde compris entre 3500 et 2800 cm^{-1} (Nn 1993). La valeur du taux d'hydratation (ΔE) est calculée en effectuant la différence entre l'énergie transmise par un verre exposé (E_1) et celle transmise par le verre non exposé (E_0) pour un nombre d'onde de 3300 cm^{-1} (Figure 20).

La valeur E_0 est calculée à partir d'une série de 30 mesures effectuées sur 10 échantillons différents (moyenne). Par la suite pour chaque valeur d' E_1 , 3 mesures ont été prises pour 3 à 5 échantillons différents. Après exposition sur site et avant chaque analyse, les échantillons sont placés pendant 24 heures en dessiccateur (50% RH) de façon à les stabiliser avant la mesure et limiter la présence d'eau libre en surface des verres, même si celle-ci ne semble pas influencer la valeur E_1 .

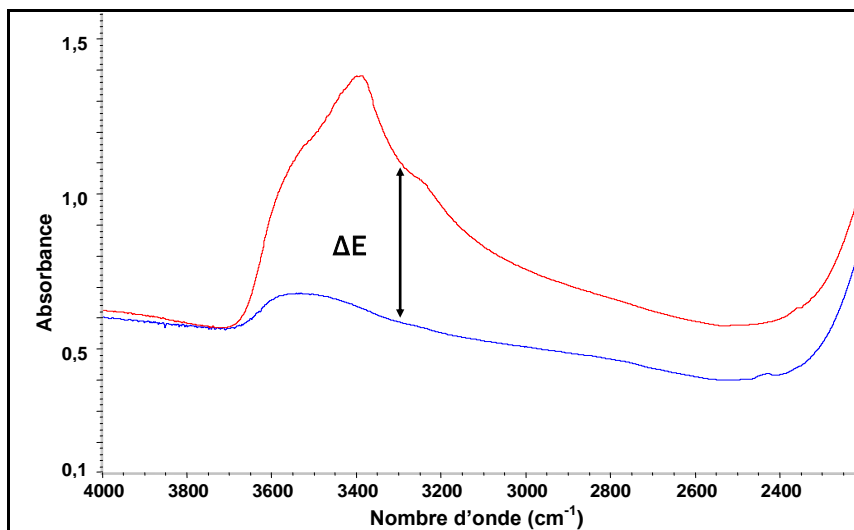


Figure 20: Graphique représentant la valeur ΔE à 3300 cm^{-1} d'un échantillon avant (bleu) et après (rouge) exposition.

2.2.8. Spectroscopie Raman

Des analyses en spectroscopie Raman ont été conduites dans le but de caractériser les modifications structurales survenues à cause de l'altération. Cette technique est non destructive et est basée sur l'étude des liaisons interatomiques.

L'interaction d'un rayonnement laser monochromatique avec des molécules entraîne une vibration de celles-ci ainsi qu'une augmentation de leur niveau d'énergie jusqu'à un état d'énergie virtuel. Le retour à un état stable engendre une émission de photons, pour la plupart, de longueur d'onde identique aux photons de la source laser (diffusion élastique, de Rayleigh). Toutefois pour une petite partie (environ $1/10^7$) la diffusion est inélastique (diffusion Raman) à des longueurs d'ondes différentes de celle du laser. Ces dernières dépendent de la nature des vibrations des molécules et ainsi de la nature des liaisons entre les atomes et des atomes dans leur voisinage immédiat. L'intensité et la fréquence du signal Raman sont liées à la déformation du nuage électronique. L'analyse porte donc sur le rayonnement renvoyé par le matériau et non transféré. La diffusion RAMAN peut dans certains cas coïncider avec la fluorescence du matériau, et le signal Raman sera dans ces cas masqué par la fluorescence qui possède toujours une plus forte intensité. Les problèmes de fluorescence en spectroscopie Raman sont souvent liés à la présence d'impuretés dans les matériaux.

L'analyse RAMAN a été menée, au Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (SIS2M LAPA, UMR3299 CEA-CNRS), au moyen d'un micro-spectromètre Raman Invia Renishaw muni d'un laser de longueur d'onde 532 nm et équipé d'une platine motorisée et d'un détecteur CCD associé à un réseau 2400 traits. Des verres modèles exposés *in situ* et des échantillons anciens ont été étudiés. Les verres anciens présentent très souvent des impuretés qui pourront favoriser la fluorescence. Pour cette raison, La plupart des échantillons de vitraux n'a pas pu être analysée de façon concluante et des spectres RAMAN n'ont été obtenus pour les vitraux que dans le cas des échantillons Ou2, Ou4, Ou5 et Ev3.

En fonction des régions spectrales étudiées, plusieurs caractéristiques ont pu être détectées. En premier lieu, l'hydratation du verre qui, comme pour l'étude en spectrométrie IRTF, a été mise en évidence grâce à l'étude de la bande spectrale comprise entre 3500 et 2800 cm^{-1} . Toutefois, dans le cas de la spectroscopie Raman, il s'agit d'une étude du rayonnement émis et non du rayonnement absorbé. De plus, l'intensité du signal émis ici est très fortement variable et dépendante de l'échantillon, alors qu'elle est, pour l'IRTF, bien définie. Du fait de cette forte variabilité, l'étude de l'hydratation est purement qualitative et ne permet pas de comparaison entre les échantillons. Lorsque l'on discerne une seule bande très large entre 3000 et 3500 cm^{-1} , le verre est considéré comme hydraté, en l'absence de celle-ci, il ne l'est pas.

La spectroscopie Raman peut être utilisée afin d'identifier des phases cristallines. Les spectres Raman sont en effet spécifiques des différents minéraux. Ceux-ci ont été en partie répertoriés et sont disponibles via la base de données du Projet RRUFF™ (Downs 2006).

Enfin, cette technique a permis d'étudier les modifications survenues au sein de la matrice vitreuse. Dans le verre, on retrouve principalement des tétraèdres de silice (SiO_4^{2-}). Les vibrations détectables par Raman pour ce matériau concernent, donc, majoritairement la nature des liaisons Si-O, dépendantes des types de tétraèdres, Q_n , présents au sein de la matrice vitreuse (Figure 21). Pour un verre de silice pure, chaque atome de silicium (Si, formateur du réseau) est

entouré par quatre oxygènes reliant les tétraèdres entre eux, on parle d'oxygènes pontants (Bridging Oxygen - BO), la silice est entièrement polymérisée (Figure 21, Q4). Chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium. Comme indiqué au §1.2.2, les cations modificateurs provoquent des ruptures de ces liaisons Si-O et engendrent la présence d'oxygène non pontant (Non Bridging Oxygen - NBO) : des atomes oxygène reliés à la fois au silicium et à un cation modificateur (Figure 21, Q0-Q3), on parle de silice dépolymérisée. La notation Qn fait référence au nombre, n, d'oxygènes pontants qui varie de 0 à 4. La valeur de n indique le nombre de cations modificateurs présent aux alentours des tétraèdres (Mysen et Frantz 1994). Les spectres Raman acquis permettent d'observer les différentes vibrations des Qn et reflètent donc le degré de polymérisation du verre.

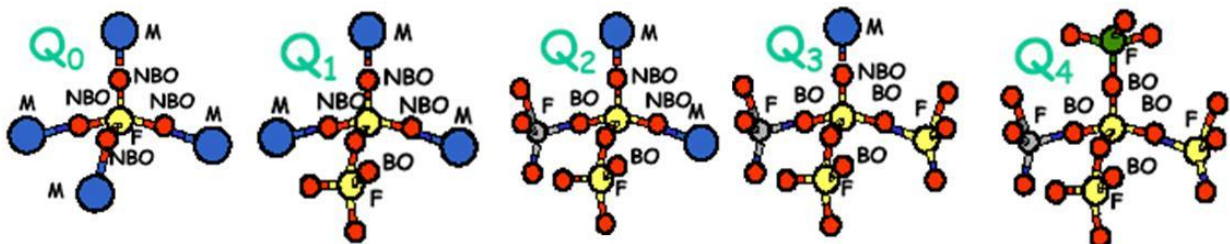


Figure 21: Différents types de tétraèdres (Qn) pour un verre de silice contenant des proportions variables de cations modificateurs. F : Si, le formateur de réseau (sphère en jaune) ; BO ou NBO : Oxygène, respectivement pontant ou non-pontant (sphère rouge); M : cations modificateurs

La région spectrale, située entre 140 et 1400 cm^{-1} permet d'observer plusieurs bandes caractéristiques des verres silicatés. Selon Robinet (2006), les informations suivantes peuvent être tirées des différentes bandes observées sur les spectres des verres anciens, dont certains de composition silico-calco-potassique proche des verres de vitraux médiévaux. Une première bande, située entre 300 et 500 cm^{-1} (Figure 22 [1]), est associée aux vibrations de courbure de la silice polymérisée Q4, et un pic plus net à 430 cm^{-1} est associé, plus spécifiquement, aux mouvements symétriques de l'oxygène pontant le long du plan bissectant à la liaison Si-O-Si. Une seconde bande, située entre 500 et 700 cm^{-1} [2] est associée aux vibrations de courbure des liaisons Si-O-Si dépolymérisées, avec un pic autour de 550 cm^{-1} associable aux Q3 et un pic autour de 600 cm^{-1} associable aux Q2. La bande $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ peut être associée aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O des Q2 et corrélée à la teneur en alcalino-terreux [3]. La bande très intense autour de 1100 cm^{-1} [4], pourrait être associée aux vibrations symétriques d'élongation des liaisons Si-O des Q3 et témoigne de la présence d'alcalins. De façon plus générale cette dernière région entre 850 et 1150 cm^{-1} témoigne des vibrations d'élongation des liaisons Si-O pour toutes les espèces possédant des oxygènes non-pontants (Tableau 6).

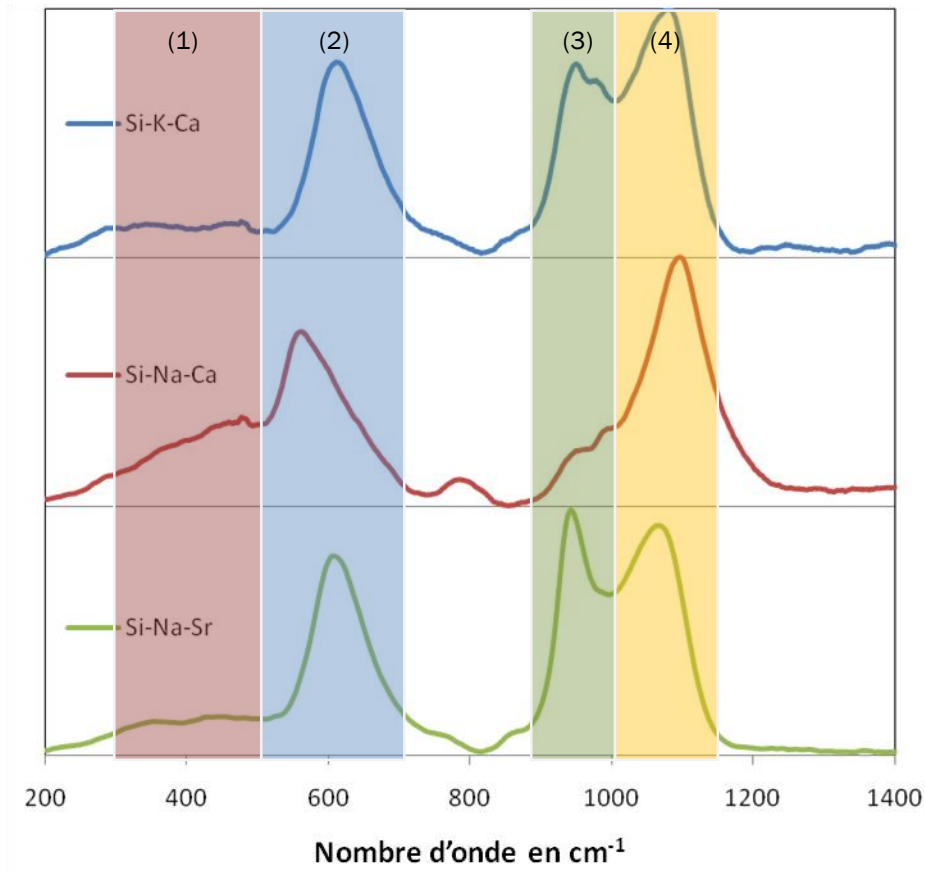


Figure 22: Spectre Raman (200-1400 cm^{-1}) des verres modèles non-exposés

Tableau 6 : Nombre d'ondes associées aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O pour les espèces possédant des oxygènes non-pontants Q0 à Q3 dans la région spectrale 850 à 1150 cm^{-1}

| Tétraèdre SiO_4 (Q_n) | Q0 | Q1 | Q2 | Q3 |
|--------------------------------------|-----|-----|----------|-----------|
| Nombre d'onde (en cm^{-1}) | 850 | 900 | 950-1000 | 1100-1050 |

2.2.9. Micro-diffraction des Rayons X (μDRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation minéralogique qui permet d'identifier les phases cristallines. Elle est basée sur l'interaction du solide cristallin avec un rayonnement X dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström, soit l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Les rayons X monochromatiques sont diffractés par les différents atomes et subissent un déphasage dû à la différence de chemin optique parcouru (Figure 23). La différence de phase peut donner lieu à des interférences destructives ou constructives au sein du rayonnement diffracté. Les interférences sont constructives si la différence de chemin pour les différents rayons diffractés produit un déphasage multiple de 2π , c'est-à-dire si le chemin supplémentaire est un multiple de λ (la longueur d'onde du rayon incident).

Pour chaque interférence constructive enregistrée, la loi de Bragg permet de relier la distance entre deux plans réticulaires du cristal à l'angle du faisceau incident (Figure 23). Elle est énoncée comme suit:

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad \text{Eq.13}$$

avec d = distance inter-réticulaire (entre deux plans cristallographiques) ; θ = angle de Bragg (moitié de l'angle source-surface-détecteur) ; n = ordre de diffraction (entier) ; λ = longueur d'onde des rayons X.

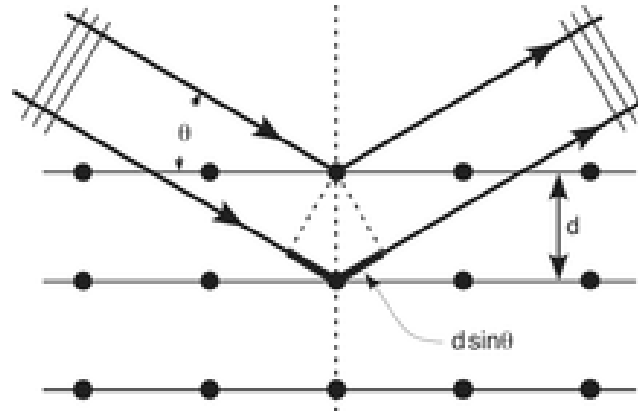


Figure 23: Illustration de la loi de Bragg

Des analyses par μ -DRX ont été réalisées sur les échantillons de verres modèles et de verres anciens dans le but d'identifier les phases cristallines formées à leur surface suite à leur altération atmosphérique. Pour la μ -DRX, le faisceau de rayons X est de petit diamètre et très focalisé, ce qui permet l'analyse sur une toute petite surface. Contrairement à la diffraction X classique, pour la μ -DRX, les différentes valeurs de l'angle de Bragg ne sont pas obtenues en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau mais en mesurant l'intensité de diffraction pour toutes les valeurs d'angle de diffraction en même temps. Cette technique permet un temps d'analyse relativement court et, en faisant varier le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau, d'augmenter la quantité de signal sortant récoltée et ainsi d'observer la présence de phases cristallines présentes en très faibles quantités. L'échantillon est placé sous le faisceau à un angle d'incidence rasant ; l'emplacement de la zone d'analyses est localisé via un repère de pointé laser (Figure 24 a). Les ondes issues des différents atomes sont diffractées et récoltées sur une plaque de détection. L'image de diffraction formée sur la plaque par les rayons sortants est composée des tâches caractéristiques de la structure du cristal (Figure 24 b). Le principe peut-être assimilé à celui utilisé pour recueillir les images de diffraction électronique au MET.

Le système de micro-diffraction X (μ -DRX) développé au C2RMF en partenariat avec la région IDF et le LRMH, a été utilisé dans cette étude. Ce système est constitué d'un générateur de rayons X, RIGAKU MSC Micromax TM0002, et d'un détecteur 2D imaging plate Rigaku R-Axis IV (C2RMF/ LRMH). Le tube de Rayons X utilisé a pour paramètre une tension de 45keV, un courant de 660 μ A et un rayonnement monochromatique (λ 1.54186 Å). Les traitements de données se font à l'aide du logiciel FIT 2D qui permet de générer un diffractogramme à partir de l'image obtenue sur la plaque, puis du logiciel EVA qui permet l'identification des phases

crystallines par comparaison des raies de diffraction obtenues avec celles des échantillons références des bases de données JCPDS.

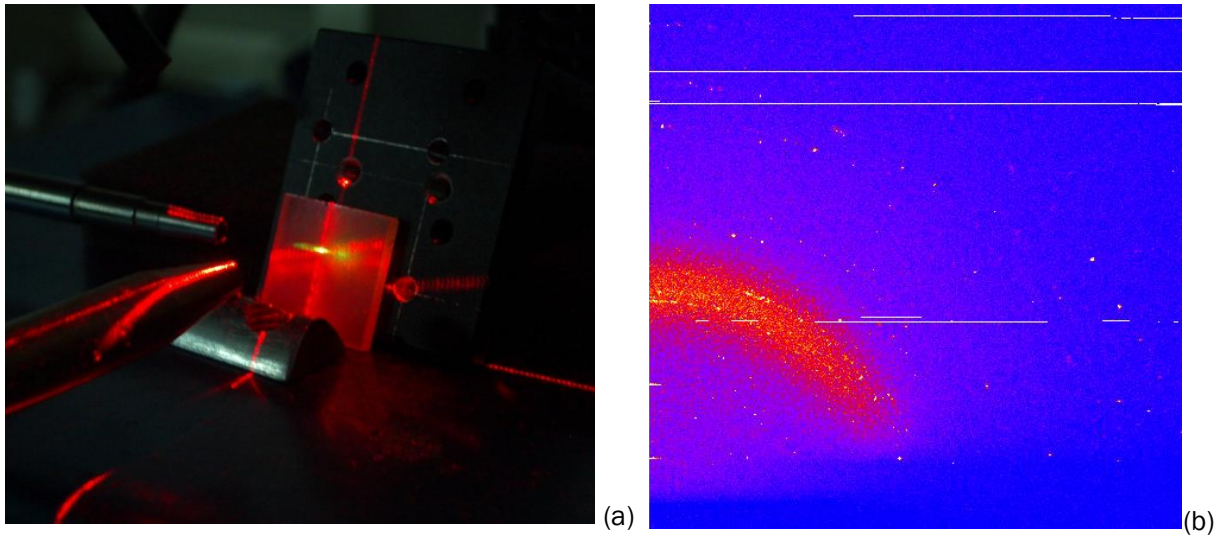


Figure 24: Image de la position d'analyse de l'échantillon de verre modèle Si-K-Ca sur la Micro-DRX RIGAKU MSC Micromax TM0002 (a) et cliché de diffraction obtenu sur Rigaku R-Axis IV (b)

2.2.10. Analyses par voie liquide

Les mesures de chromatographie en phase liquide et d'ICP-AES ont pour but de déterminer respectivement les compositions ioniques et élémentaires de solutions, elles ont été conduites à la fois sur les eaux de lessivage des verres exposés en condition abritée et sur les eaux de lessivage des expériences de dissolution en laboratoire (cf. § 2.1.3.3). Pour les premiers temps d'exposition et de lessivage, du fait des concentrations très faibles attendues et pour limiter les risques de contaminations, un protocole de lavage spécifique a été mis en place et les analyses ont été réalisées en environnement contrôlé (salle blanche ISO 5).

Toutes les solutions sont placées dans des pots en téflon (inerte) de façon à éviter l'absorption/désorption des ions de la solution sur les parois du récipient. Après avoir été soumis à un protocole de lavage lourd afin d'éliminer les contaminants et permettre l'accès en salle blanche (Annexe C), les pots sont pesés. Le protocole de test de dissolution est décrit au chapitre 2.1.2.3. Les verres exposés *in situ* à l'abri sont quant à eux rincés à l'aide d'une pissette à embout fin en utilisant d'eau Elga Pure (MilliQ, conductivité 18 M Ω) sous hotte à flux laminaire (classe ISO5) pour permettre la mise en solution des dépôts de surface. L'eau de rinçage, contenant les dépôts solubilisés est collectée dans les pots en téflon. Les pots sont à nouveau pesés afin de calculer le volume de solution. Deux rinçages ont été effectués sur chaque échantillon afin de permettre l'analyse de toutes les espèces y compris les moins solubles (Munier 2000). Pour éviter l'évolution des solutions obtenues, le rinçage est réalisé le plus tard possible avant l'analyse et les solutions sont conservées au réfrigérateur à 4°C. Pour chaque

échantillon, on calcule la masse de chaque espèce soluble à partir des concentrations brutes en $\mu\text{g/l}$ et en tenant compte de la dilution.

2.2.10.1. Chromatographie (CI)

Le principe de cette technique repose sur l'échange d'ions entre une résine et le mélange à analyser. Les échantillons sont injectés dans une colonne analytique à résine échangeuse d'ions. La séparation des différents ions s'effectue suivant leur affinité avec la résine suite au passage d'un éluant (de plus grande affinité avec la résine) qui entraîne les espèces en solution. Plus l'affinité d'une espèce avec la résine est forte plus le temps de rétention de cet ion sera élevé et elle dépend à la fois de la taille de l'ion ou de sa charge. En fonction du protocole adopté, le temps de rétention de chaque espèce est connu. En sortie de colonne, les ions sont détectés par conductimétrie et leurs pics possèdent une aire proportionnelle à la concentration de chaque espèce. L'analyse nécessite donc une calibration régulière à l'aide de solutions de concentrations connues.

L'analyse de la partie soluble des dépôts est faite par chromatographie ionique en phase liquide pour les cations et les anions majeurs. Les espèces analysées sont Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} pour les cations et HCOO^- (Formate), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Oxalate), F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Br^- , P_2O_4^- pour les anions.

Les mesures ont été effectuées jusqu'à 15 mois d'exposition in situ avec un appareil de chromatographie ionique de type Dionex modèle 4500i, dont les caractéristiques de l'analyse sont résumées dans le Tableau 7. En revanche, pour les échantillons de 24, 31, 36 et 48 mois d'exposition, les mesures ont été effectuées sur une chromatographie Metrohm modèle IC 850 (acquises au LISA fin 2009), dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau 8. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les deux appareils il a été nécessaire de contrôler la reproductibilité des résultats. A cet effet, les solutions obtenues pour les échantillons exposés 12, 13, 14 et 15 mois ont été analysés par les deux appareils. Les seuils de détection ont été estimés pour chaque élément pour les deux appareils à partir de l'analyse des standards (Tableau 9).

Tableau 7: Caractéristiques de l'analyse par Chromatographie Ionique Dionex 4500i

| | cations | anions |
|--------------------------|--|--|
| Type de colonne : | colonne CS12A + colonne de garde (acides phosphoriques et carboxyliques) | colonne AS5 (copolymère sulfonaté recouvert d'amines quaternaires) |
| Éluant : | Acide Sulfurique (22 mM) | Soude (mélange 50 et 5 mM) |
| Mode d'élution : | Isochratique | Gradient |
| Débit d'élution | 1 ml/min | 1,5 ml/min |
| Stockage d'étalon : | polypropylène | verre |
| Système de suppression : | Electric Dionex SRS Controller | Membrane à acide sulfurique (0,02M) |

Tableau 8: Caractéristiques de l'analyse par Chromatographie Ionique Metrohm IC 850

| | cations | anions |
|--------------------------|---|---|
| Type de colonne : | colonne Metrosep C4 250 + pré-colonne Metrosep C4.0 (acides carboxyliques) | colonne Metrosep C4 250+ pré-colonne Metrosep C4.0 (acides carboxyliques) |
| Eluant : | Solution d'acide nitrique et d'acide dipicolinique (acide 2,6-pyridinedicarboxilique) | Solution de carbonate de sodium |
| Mode d'élution : | Isochratique | Gradient |
| Débit d'élution | 0,2 ml/min | 0,8 ml/min |
| Stockage d'étalon : | polypropylène | verre |
| Système de suppression : | Suppression chimique : eau enrichie à 2% d'acétone (HPLC) | Suppression chimique : solution d'acide sulfurique |

Tableau 9 : Valeurs seuil de concentrations détectées par la chromatographie ionique pour les ions majeurs (en $\mu\text{mol/L}$), Form : Formates, Ox = Oxalates.

| | F | Form | Br | Ox | Cl | NO ₃ | SO ₄ | Na | NH ₄ | K | Mg | Ca | Sr |
|----------------|------|------|------|------|------|-----------------|-----------------|------|-----------------|------|------|------|------|
| Dionex | 0,74 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,23 | 0,18 | 0,44 | 0,78 | 2,65 | 0,55 | 0,26 | 0,05 | 0,20 |
| Metrohm | 0,05 | 0,01 | 0,06 | 0,01 | 0,14 | 0,13 | 0,01 | 0,22 | 0,28 | 0,13 | 0,21 | 0,12 | 0,06 |

2.2.10.2. Spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICPAES)

La spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) consiste à mesurer les raies d'émission des éléments présents dans une solution nébulisée. La solution échantillon est prélevée, nébulisée grâce à un gaz (argon) puis les éléments constituant la solution sont séchés en aérosol solide. Un nébuliseur pneumatique « Cross Flow - Chambre de Scott » a été utilisé afin d'obtenir des résultats optimum pour les éléments majeurs, essentiellement les alcalins et les alcalino-terreux. L'aérosol est ensuite amené jusqu'au cœur de la torche à plasma où les éléments sont désolvatés, volatilisés, atomisés et excités par l'effet thermique du plasma d'argon (6000-8000°C). Afin de retrouver leur état d'énergie initiale, les atomes excités émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément détectés par un spectromètre UV-Visible. L'intensité de l'émission est proportionnelle à la quantité d'éléments présents dans la solution analysée.

Les analyses ont été réalisées grâce à un spectromètre Optima 3000 de Perkin-Elmer, qui analyse simultanément un très grand nombre d'éléments. Chaque élément est caractérisé par une ou plusieurs raies d'émission. Comme pour la C.I., il est nécessaire de procéder à un étalonnage préalable à l'aide d'échantillons possédant des concentrations connues (standards). Pour chaque élément, on a sélectionné une ou plusieurs raies d'émissions, en fonction de la fiabilité de chaque résultat pour des solutions de référence SLRS4 et SLRS5 (Yeghicheyan *et al.* 2001) mais aussi grâce à la valeur de l'écart type relatif (RDS : relative standard deviation) et l'absence d'interférence spectrale. L'incertitude de la méthode est estimée inférieure à 6% pour l'ensemble des éléments étudiés (Desboeufs, 2001) et de faibles valeurs seuil (Tableau 10) assurent une bonne mesure même pour de faibles concentrations en éléments recherchés.

Tableau 10 : Valeurs seuil (en $\mu\text{mol/l}$) mesurables par ICP-AES. Seuil = 3 x concentrations du blanc (eau Ultra pure).

| | Si | Ca | K | Mg | Na | Al | Fe | Ba | Mn | Pb | Zn |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| ICP-AES | 0,67 | 0,52 | 0,18 | 0,11 | 0,42 | 0,29 | 0,13 | 0,003 | 0,01 | 0,005 | 0,27 |

Cette technique a l'avantage par rapport à la C.I. de pouvoir être utilisée pour des solutions très faiblement concentrées (entre 20 et 100 ppb). D'autre part, elle permet la détection d'un plus grand nombre de cations en un temps très rapide (1.5 min/analyse). De plus, les solutions pouvant être stabilisées à pH ~ 1 par l'ajout d'une faible quantité d'acide nitrique (soit environ 100 μL de HNO_3 à 15N pour 10 ml d'échantillon), il est possible d'analyser les échantillons même longtemps après leur préparation, ce qui est un avantage considérable.

2.2.10.3. Mesure des autres ions majeurs

Malgré la grande variété des ions étudiés, des constituants majeurs des solutions n'ont pas pu être analysés via la C.I. ou l'ICP-AES : il s'agit des ions H_3O^+ et OH^- ainsi que des carbonates (HCO_3^- plus vraisemblablement selon les conditions de l'étude). Afin d'effectuer une approximation de la concentration de ces ions, des mesures de pH ont été effectuées pour chaque solution analysée.

Il est possible d'exprimer les concentrations des différents ions en fonction du pH, et des constantes connues :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{Eq. 14}$$

$$[\text{OH}^-] = K_e / 10^{-\text{pH}} \quad \text{Eq. 15}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = (K_H (\text{CO}_2) \times P(\text{CO}_2)) / 10^{-\text{pH}} \quad \text{Eq. 16}$$

avec $K_e = 10^{-14}$; K_H , la constante de Henry ; $P(\text{CO}_2)$, la pression partielle de CO_2 atmosphérique

Dans certains cas, ces concentrations ont pu être également affinées à partir des résultats des analyses chimiques en phase liquide, grâce au calcul de la balance ioniques des solutions, en considérant le déficit en anions.

Partie 3

3. Etude des altérations à long terme de verres de vitraux médiévaux

Afin de décrire l'état général des verres, les deux faces, interne et externe, ont été observées et documentées pour tous les échantillons à l'échelle macroscopique. Cependant, cette étude s'intéressant principalement à l'interaction des verres avec l'environnement extérieur, seule la surface externe des échantillons a été analysée à plus petite échelle.

3.1. Observation macroscopique des échantillons de verres de vitraux médiévaux

Pour tous les échantillons dont on dispose, on effectue une observation préliminaire à la loupe binoculaire afin de documenter leur état de surface. Les Figure 25 à Figure 32 montrent la face interne, exposée vers l'intérieur de l'édifice (a) et la face externe, exposée à l'environnement extérieur (b).

3.1.1. Eglise Saint-Ouen de Rouen

L'échantillon Ou1 est une pièce pseudo-rectangulaire de grande taille, 18 x 10 cm. Il s'agit d'un verre transparent qui présente des altérations marquées sur les 2 faces (Figure 25). La face interne présente une croûte superficielle beige alors que sa face externe montre, en plus de cette croûte d'altération, la présence d'irisation ainsi que des cratères abondants.

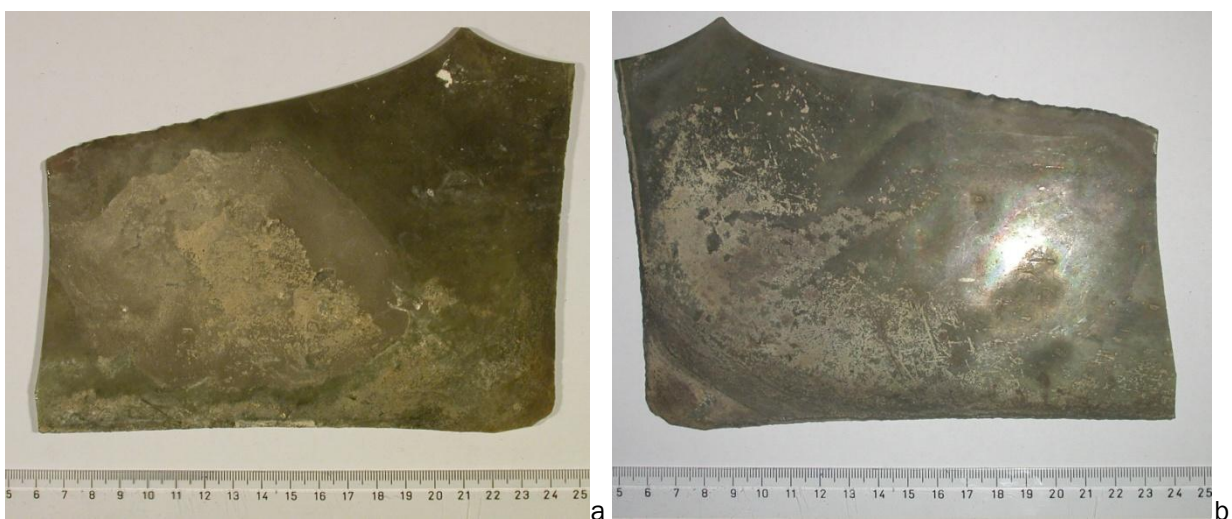


Figure 25 : Echantillon OU1, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchie

L'échantillon Ou2 est une pièce en forme de losange de 8 cm de côté (Figure 26). Ce verre transparent présente des altérations similaires à Ou1. Les deux faces de l'échantillon présentent de nombreux cratères, ainsi qu'une croûte beige opacifiante et des irisations.

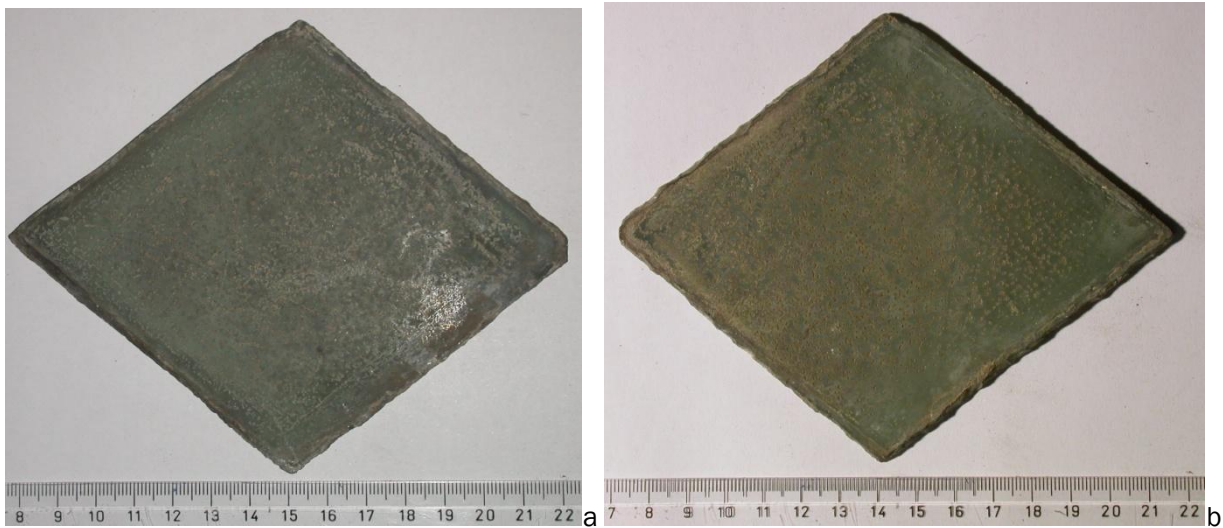


Figure 26 : Echantillon OU2, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchi

L'échantillon Ou4 est une pièce de forme irrégulière, transparente, de 7 x 3 cm (Figure 27). La face interne de cet échantillon est décorée de traits de grisaille. Cet échantillon présente des traces de cratères sur les 2 faces ainsi qu'une croûte beige opacifiante sur la face externe.

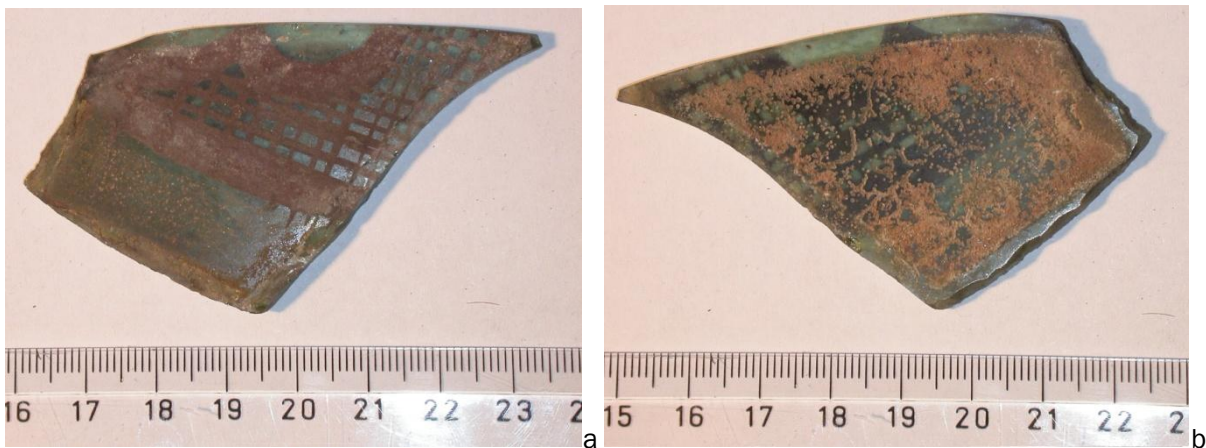


Figure 27 : Echantillon OU4, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchi

L'échantillon Ou5, est une pièce transparente rectangulaire de 8 x 4 cm (Figure 28). Il est en outre très similaire à l'échantillon Ou4 avec des traits de grisaille sur la face interne. Les mêmes altérations sont présentes sur ce verre : des traces de cratères sur les 2 faces ainsi qu'une croûte beige opacifiante sur la face externe.

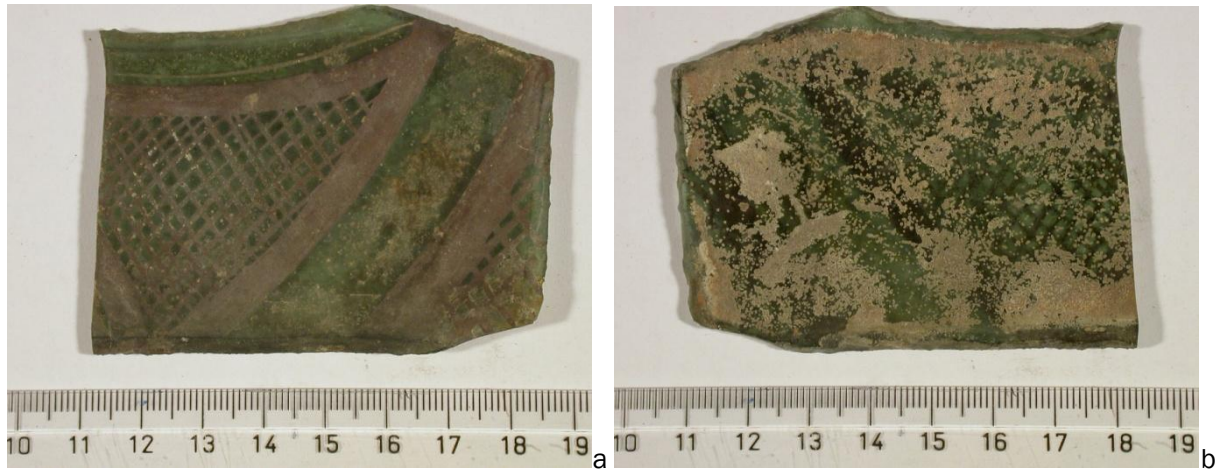


Figure 28 : Echantillon OU5, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchie

3.1.2. Cathédrale Notre-Dame d'Evreux

L'échantillon Ev1 est une pièce de 15 x 6 cm. Il s'agit qu'un verre transparent à l'origine orné de grisaille sur sa face interne (Figure 29). Sur la face interne, on observe la présence de cratère d'altération, alors que la face externe présente une altération généralisée. Cette dernière se manifeste par la présence d'une pellicule rougeâtre qui provoque la perte de transparence de l'échantillon.

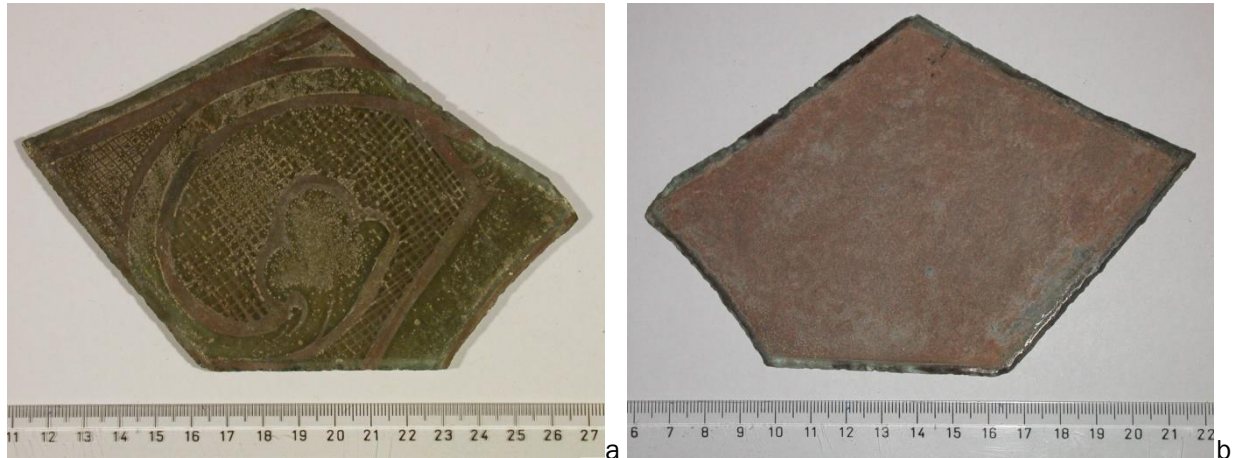


Figure 29 : Echantillon EV1, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchie

L'échantillon Ev2 est une pièce triangulaire de 9 x 4 cm. Cet échantillon transparent à cœur et sur la face externe, présente toutefois une coloration rouge au niveau de sa face interne, celle-ci n'est pas la conséquence d'une altération mais est placée volontairement en surface de façon à modifier la couleur de la lumière transmise par la pièce (Figure 30). Sur cette surface colorée, on observe des traces de cratères. Ceux-ci sont également présents sur la face externe, de même qu'une croûte beige opacifiante.

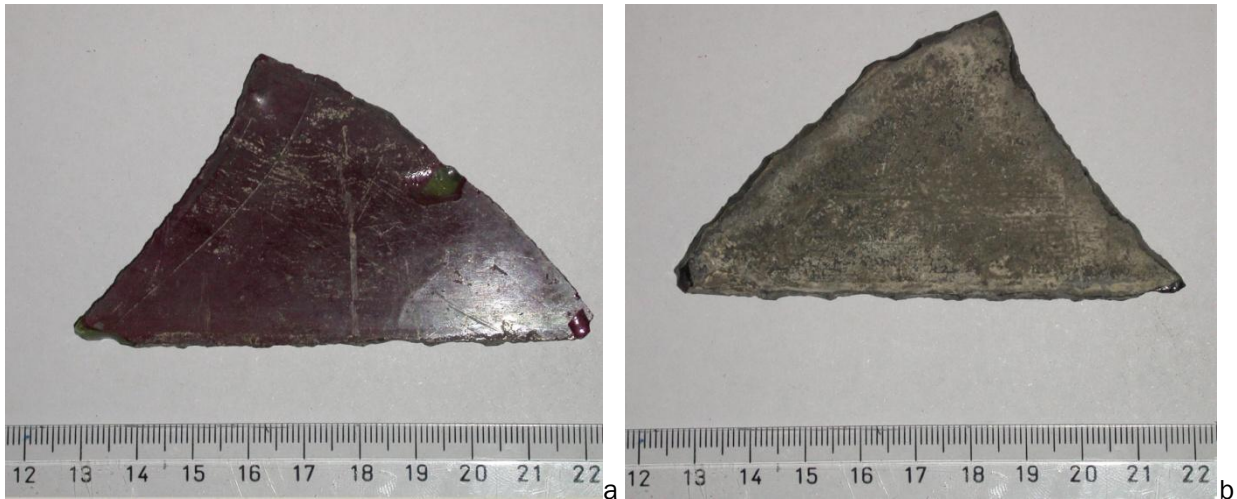


Figure 30 : Echantillon EV2, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchie

L'échantillon Ev3 est une pièce rectangulaire de 7 x 2 cm. C'est un verre transparent et recouvert en différents endroits sur sa face externe de jaune d'argent, de grisaille ou d'une coloration rouge (Figure 31). Des cratères sont visibles sur les deux faces. Une croûte beige opacifiante existe également sur la face externe.

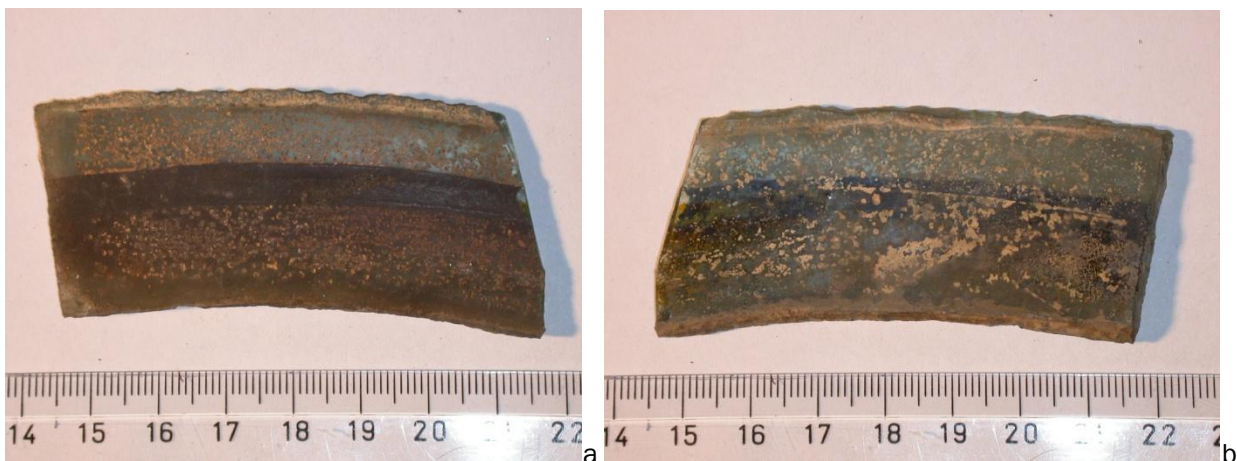


Figure 31 : Echantillon EV3, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchie

3.1.3. Eglise Saint-Pierre de Chartres

Une seule pièce (SP1) a pu être obtenue pour l'étude de Saint-Pierre de Chartres. Il s'agit d'un verre transparent de plus petite taille que les échantillons de Rouen ou d'Evreux, de 3 x 4 cm (Figure 32). De la grisaille est présente sur la face interne du verre. Celui-ci se caractérise également par des altérations qui semblent encore plus avancées que celles des précédents. Sur la face interne, on a pu mettre en évidence des indices d'une altération biologique avec un recouvrement de microorganismes (vraisemblablement des algues) sur les grisailles et le verre. Il semble que la présence de ces organismes soit due à des phénomènes de condensation en surface des vitraux dus à une humidité relative très élevée dans l'édifice. La face externe

présente, quant à elle, une surface très irrégulière, pulvérulente, avec des traces de cratères mais également la présence d'une croûte superficielle blanchâtre.

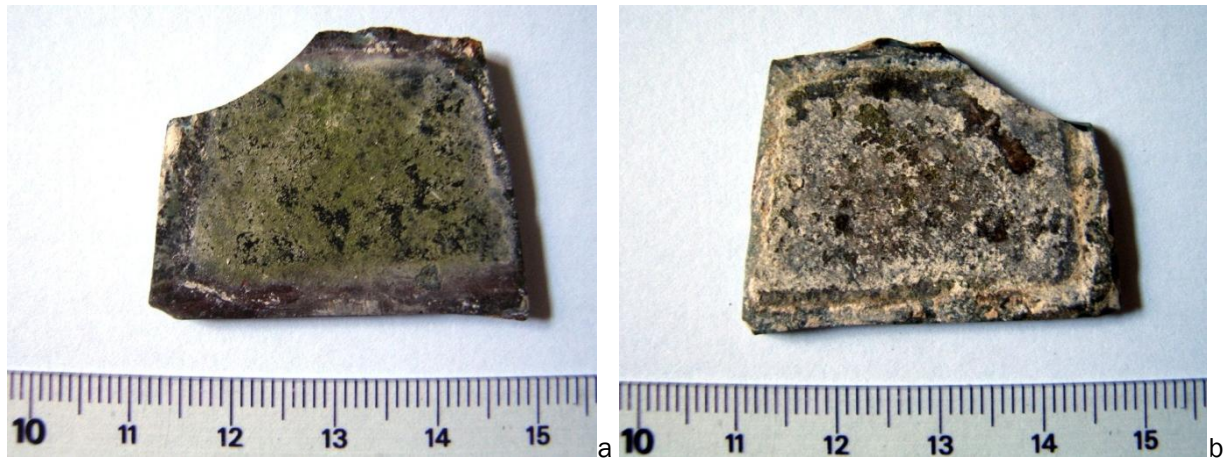


Figure 32 : Echantillon SP1, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchie

3.1.4. Conclusion de l'étude macroscopique

Ces premières observations ont permis de montrer que les échantillons présentent des formes d'altérations similaires. On retrouve, d'une part, à leur surface des traces de cratères de corrosion, signes d'une dissolution de la matrice vitreuse. D'autre part, sur chacun d'entre eux, on retrouve également une croûte opacifiante en surface qui résulte du dépôt atmosphérique. Suite à ces observations, il est possible d'effectuer des regroupements de plusieurs de ces verres aux vues de leurs caractéristiques optiques de départ et de leur faciès d'altération.

Un premier regroupement peut être effectué pour les échantillons possédant sur leurs faces des éléments colorés ; c'est le cas d'Ev2 et d'Ev3. Pour ces verres, il est important d'échantillonner uniquement dans la partie ou sur la face incolore, de façon à avoir une information comparable à celle du reste du corpus. Le second regroupement est constitué des pièces présentant des traces de grisaille en surface ; ce sont les échantillons Ou4, Ou5, Ev1 et SP1. Pour ce second groupe d'échantillons, on devra tenir compte de la présence de Pb en surface qui pourra avoir un impact sur le type et degré d'altération ainsi que sur la composition des couches modifiées. D'autre part, l'échantillon SP1 présente une altération plus complexe et plus avancée que les autres échantillons du second groupe et pourra donc être éventuellement distingué du reste des échantillons.

Finalement, le corpus contient deux derniers échantillons Ou1 et Ou2 que l'on peut regrouper. Ils sont en effet de même transparence, ne présentent pas de traces de couleur ou dessin en surface, et enfin montrent des altérations très similaires.

3.2. Observation microscopique des échantillons de verres de vitraux médiévaux

Des analyses microscopiques au MEB-EDS ont été réalisées afin d'étudier les faciès d'altération présents en profondeur, au cœur des échantillons. A cet effet, des coupes transversales ont été réalisées. Pour chaque échantillon du corpus, deux aliquotes de verres ont été prélevés, inclus dans la résine et enfin polis afin d'observer le plan perpendiculaire à la surface (§2.1.2.). Ces analyses ont pour objectifs :

- d'étudier la composition du verre sain (à cœur) et également celle des couches superficielles altérées et des dépôts. Pour cela, une série de spectres est effectuée à la sonde EDS au sein de chaque zone d'intérêt.
- de mesurer l'épaisseur d'altération des verres de vitraux anciens et de décrire les morphologies des couches d'altération. Pour cela, une série de clichés (aire d'analyse totale variant entre 0,7 et 2,5 cm en largeur avec des clichés de 600 à 300µm de large) de la couche altérée a été prise, en mode électrons rétrodiffusés, afin de permettre l'observation des contrastes de phase au sein du verre. On procède ensuite à un traitement informatique de ces clichés via Adobe Photoshop® à l'analyse d'image grâce à Histolab®, Microvision afin d'établir l'épaisseur moyenne d'altération de l'échantillon (§2.2.4.3). La présence d'hétérogénéités à l'échelle micrométrique (zone non altérée, points de corrosion...), c'est à dire à l'échelle d'un cliché, n'est pas prise en compte par cette technique globale d'analyse. Il est donc nécessaire de procéder à une analyse détaillée de chaque échantillon pour renseigner également les épaisseurs minimales et maximales de la couche modifiée ainsi que la morphologie : homogène / hétérogène, continue / discontinue, perpendiculaire à la surface / concentrique / présentant des digitations... Il faut souligner ici, que les observations bidimensionnelles réalisées sur ces coupes transversales, peuvent être extrapolées dans les trois dimensions de l'espace, afin de décrire l'altération se déployant en sub-surface de l'échantillon.

Pour les échantillons, on dispose de deux coupes transversales identifiées par les initiales a et b. Les analyses ont été menées pour un total de 11 éprouvettes : Ou1a, Ou2a, Ou2b, Ou4b, Ou5a, Ou5b, Ev1a, Ev1b, Ev2a, Ev2b, Ev3b, SP1a et SP1b.

L'étude des compositions a été menée pour les verres Ou et Ev décrits dans les pages précédentes. Ces échantillons sont tous d'âges sensiblement similaires (XIV^{ème} siècle). Afin d'élargir l'intervalle temporel de l'étude, en vue d'observer l'évolution des morphologies et des épaisseurs d'altération, des verres plus anciens ont été ajoutés au corpus d'analyse. Il s'agit des échantillons (a et b) issus du verre SP1, datés du XIII^{ème} siècle.

3.2.1. Etude des compositions initiales

Les verres possèdent une capacité à résister à l'altération qui est directement dépendante de leur composition initiale, comme défini §1.3.2.1. On sait que plus la concentration en silice sera élevée plus la durabilité des verres sera grande. La présence de cations modificateurs et de cations de transition va influencer également la durabilité des verres de façon importante. Ainsi, afin de mieux comprendre la capacité des verres de vitraux échantillonnés à résister aux altérations, la mesure de la composition initiale des verres a été effectuée.

L'analyse est réalisée par MEB + EDS sur section polie de façon à analyser le cœur du verre dit « verre sain ». A cet effet, on considère que la partie centrale des échantillons, à plus de 1 mm de profondeur de la surface, n'a pas subi d'altération significative et possède encore une composition similaire à celle du verre au moment de sa mise en place (composition initiale). Entre 10 et 15 spectres ont été acquis au cœur du verre, afin d'obtenir une valeur significative tenant compte des hétérogénéités internes.

Les résultats (Tableau 11) montrent que tous les verres possèdent des teneurs en $\text{SiO}_2 \leq 60\%$. De même, pour toutes les éprouvettes, les deux cations modificateurs principaux sont le CaO et le K_2O . A l'exception de l'échantillon Ou1a, plus pauvre en K_2O (5,1%) et riche en CaO (21,5%), pour tous les verres anciens analysés, les concentrations de ces deux éléments sont similaires et comprises entre 10 et 20%. Les rapports K/Ca de ces échantillons, variant entre 0,8 et 1 pour Ou2 a, b, Ev2 a, b, et Ev3 a, b et entre 1,2 et 1,4 pour les autres (à l'exception de Ou1a dont le rapport est de 0,2).

Les compositions chimiques de ces verres anciens sont complexes car, outre les trois cations principaux, ils contiennent des quantités non négligeables d'autres éléments. On note surtout que les concentrations en MgO sont relativement importantes, supérieures à 3% dans tous les cas, et comprises au maximum entre 6,2 et 8,3% pour les échantillons Ou2 (a et b), Ou4b, Ou5 (a et b) et Ev1 (a et b). Les échantillons contiennent des concentrations non négligeables de Na_2O (1,5 à 3,6 %) et de P_2O_5 (2,3 à 4,9%), à l'exception d'Ev2 (a et b) pour lequel les valeurs sont respectivement inférieures à 0,7 et 1,5%. Enfin, des plus faibles quantités d' Al_2O_3 (0,7 à 3,5%) et de MnO (0,5 à 1,6%) ont été détectées, ainsi que des traces de Fe_2O_3 et SO_3 (<1%).

Si les échantillons provenant des mêmes vitraux, pièces « a et b », possèdent des compositions proches, on note toutefois des variations non-négligeables. Par exemple, dans le cas du verre Ev2 dont les pièces a et b possèdent des rapports K/Ca légèrement différents, respectivement 1 et 0,9, ces différences montrent qu'il existe une hétérogénéité de composition au sein des vitraux eux-mêmes.

Tableau 11 : Composition chimique élémentaire du verre sain, moyenne (μ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes obtenue par MEB-EDS et paramètres qualitatifs de durabilité NBO/T et ΔG (en kcal.mol⁻¹)

| | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | NBO/T | ΔG |
|------|----------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------|-----|--------------------------------|------------|--------------|
| Ou1a | μ | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 60,0 | 2,3 | 0,3 | 5,1 | 21,5 | 0,8 | 0,6 | 0,8 | -8,5 |
| | σ | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | | |
| Ou2a | μ | 3,6 | 8,3 | 1,1 | 58,7 | 3,6 | 0,3 | 11,3 | 11,7 | 0,5 | 0,3 | 1,0 | -12,7 |
| | σ | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | | |
| Ou2b | μ | 2,5 | 6,8 | 1,0 | 57,8 | 3,6 | 0,2 | 12,8 | 13,8 | 0,7 | 0,6 | 1,1 | -13,2 |
| | σ | 0,2 | 0,5 | 0,2 | 2,6 | 0,3 | 0,1 | 1,2 | 0,9 | 0,1 | 0,2 | | |
| Ou4b | μ | 1,9 | 6,8 | 1,3 | 54,6 | 4,5 | 0,3 | 17,1 | 12,3 | 1,1 | | 1,1 | -16,1 |
| | σ | 0,3 | 0,6 | 0,1 | 2,4 | 0,2 | 0,2 | 1,0 | 0,6 | 0,1 | | | |
| Ou5a | μ | 2,6 | 7,0 | 1,3 | 53,9 | 4,5 | 0,3 | 16,8 | 11,8 | 1,0 | 0,8 | 1,2 | -16,3 |
| | σ | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 2,9 | 0,2 | 0,2 | 1,8 | 1,0 | 0,1 | 0,1 | | |
| Ou5b | μ | 2,4 | 6,2 | 1,3 | 55,7 | 4,2 | | 16,7 | 11,5 | 1,0 | 0,9 | 1,1 | -15,6 |
| | σ | 0,3 | 0,5 | 0,2 | 4,3 | 0,2 | | 2,6 | 1,5 | 0,2 | 0,2 | | |
| Ev1a | μ | 2,5 | 7,3 | 0,7 | 52,2 | 4,1 | 0,2 | 17,3 | 13,3 | 1,3 | 0,3 | 1,3 | -17,0 |
| | σ | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,2 | | |
| Ev1b | μ | 2,5 | 7,3 | 0,7 | 53,0 | 4,2 | 0,2 | 16,9 | 13,4 | 1,3 | 0,3 | 1,3 | -16,6 |
| | σ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | | |
| Ev2a | μ | 0,7 | 3,3 | 2,4 | 53,3 | 1,2 | 0,3 | 18,0 | 18,6 | 1,6 | 0,5 | 1,3 | -14,8 |
| | σ | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | | |
| Ev2b | μ | 0,3 | 3,8 | 2,7 | 52,5 | 1,5 | 0,3 | 18,5 | 20,4 | | | 1,3 | -15,3 |
| | σ | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 2,3 | 0,2 | 0,1 | 1,3 | 1,3 | | | | |
| Ev3a | μ | 1,9 | 5,2 | 0,8 | 54,9 | 4,5 | 0,2 | 13,6 | 16,7 | 0,8 | 0,5 | 1,1 | -14,5 |
| | σ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | | |
| Ev3b | μ | 1,5 | 4,9 | | 55,5 | 4,9 | 0,4 | 14,5 | 17,4 | 0,8 | 0,4 | 1,2 | -15,0 |
| | σ | 0,3 | 0,2 | | 0,9 | 0,5 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | | |

A partir des concentrations relevées, on a pu calculer deux paramètres rendant compte de la durabilité du verre : le rapport NBO/T (Eq.1 - §1.2.2) et la valeur d'énergies libres d'hydratation (ΔG) (Eq. 9 - §1.3.2.1) (Jantzen et Plodinec, 1984). Pour tous les verres, on obtient une valeur de NBO/T supérieure à 0,8, correspondant à des verres peu durables. A titre d'exemple, cette valeur est de 0,37 pour des verres à vitres modernes durables de composition silico-calco-sodique. On peut remarquer que la valeur de NBO/T des échantillons de Rouen (Ou) est plus faible que celle des échantillons d'Evreux (Ev sauf pour Ev3). Ces derniers sont donc identifiés par ce paramètre comme moins durables. Par ailleurs, les ΔG de ces verres sont comprises entre -8,5 et -17,0 kcal.mol⁻¹ ce qui confirme leur faible durabilité (la valeur de ΔG pour le verre à vitre moderne étant de -7,7 kcal.mol⁻¹).

Comme écrit précédemment, ces verres possèdent une composition complexe, aussi, afin de prendre en compte la totalité des données obtenues, pour mettre en évidence les relations existantes entre les différents éléments constitutifs et également effectuer une classification des échantillons, une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée (Figure 33) à l'aide du logiciel XLStats d'Addinsoft.

L'ACP confirme que les éléments les plus caractéristiques de ces verres sont K et Ca car K_2O et CaO possèdent tous deux les valeurs de corrélation les plus proches de 1 (valeur représentée par le cercle dans la Figure 33 a). Il existe une forte corrélation entre la concentration en CaO et celle en Al_2O_3 , ce qui semble indiquer que leur présence au sein du verre est interdépendante. D'autre part, une anticorrélation entre eux et les concentrations de MgO et de P_2O_5 a été mise en évidence. Ceci s'explique par le fait que le MgO pourrait remplacer le CaO (comme modificateur) et le P_2O_5 remplacer Al_2O_3 au sein du verre (en qualité de formateur). CaO et Al_2O_3 sont interdépendants pour les verres du corpus et on leur associe l'axe F1. L'axe F2 est pour sa part associé au K_2O et au SiO_2 dont les concentrations sont fortement dépendantes et anti-corrélées. La concentration en Na_2O semble fortement anti-corrélée au K_2O et CaO . Les oxydes métalliques tels que le MnO et le Fe_2O_3 sont associés à un troisième axe F3 (annexe D).

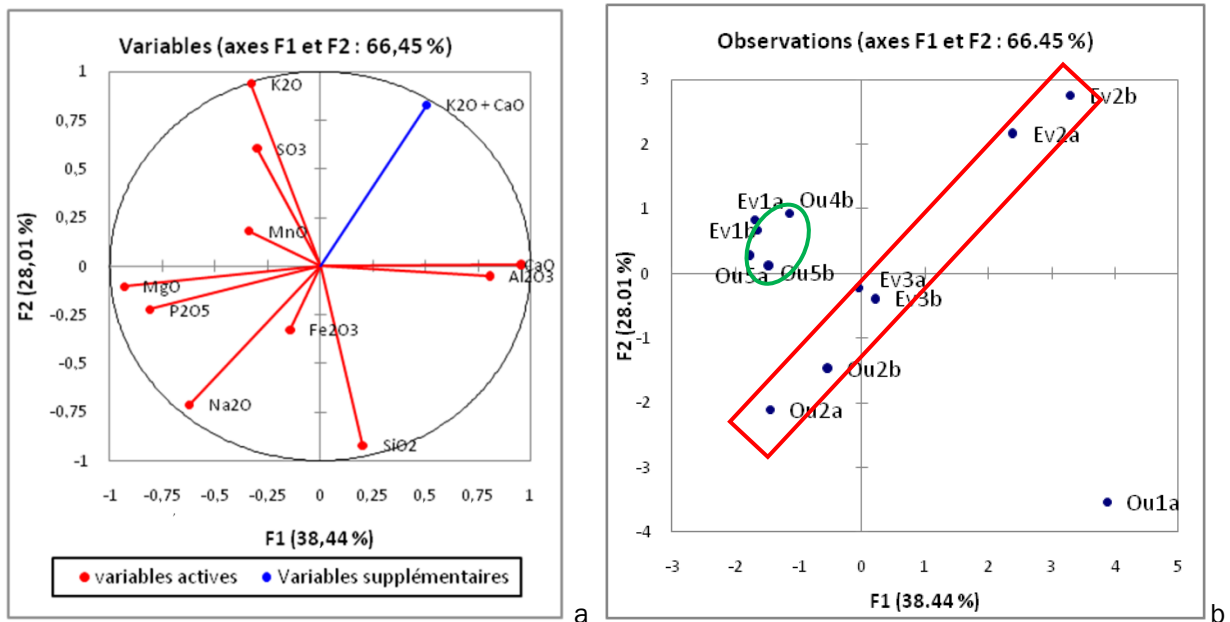


Figure 33 : Analyse en composante principale des compositions élémentaires des verres de vitraux, représentation des relations entre les éléments (a) et classification des échantillons (b). L'axe F1 correspond à la teneur des verres en CaO , tandis que F2 correspond aux teneurs en SiO_2 et K_2O .

L'ACP permet de classer les vitraux du corpus en trois catégories en fonction de leur composition (Figure 33 b) : des verres silico-calco-potassiques (Ou1) très enrichis en CaO et en SiO_2 , des verres silico-potasso-calciques (encadrés en vert) enrichis en K_2O et finalement des verres possédant des concentrations similaires pour CaO et K_2O (rectangle). Cette méthode analytique permet également de rassembler les échantillons provenant des mêmes vitraux (échantillons a et b) et met donc une meilleure discrimination des échantillons en montrant la variabilité de composition au sein d'un même verre. Par exemple, le verre Ou2 et le verre Ev2 présentent tous deux une forte variabilité des concentrations de K_2O et CaO conjointement, alors que Ev3 ne montre pas une telle variabilité.

En conclusion, comme dit précédemment, tous ces verres possèdent des similitudes au niveau morphologique et historique, ils sont tous transparents et d'âge et de localisation géographique proches. Ils possèdent également tous des compositions riches en K et Ca, caractéristiques de la composition des verres médiévaux du nord de la France. Toutefois, ils présentent une grande diversité et complexité de composition. Cette diversité a une influence sur la durabilité des verres et complique la compréhension des altérations observées. Il faudra donc tenir compte de ces complexités et diversités lors de comparaisons avec d'autres types de verres.

3.2.2. Caractérisation de la couche modifiée

On a vu qu'à partir de leur composition, il est possible de classer les vitraux du corpus dans la catégorie des verres peu durables. Leur composition les rend donc vulnérables aux stimuli environnementaux et ils sont enclins à subir le phénomène de lixiviation. On s'attend donc à observer sur les échantillons des traces de ce type d'altération.

Alors qu'on s'intéresse à l'impact de l'atmosphère extérieure sur l'altération des vitraux, seules les surfaces extérieures des échantillons ont été analysées par MEB, sur coupes transversales. L'analyse en mode électrons rétrodiffusés, a mis en évidence la présence d'une zone plus sombre en sub-surface des échantillons (Figure 34). Cette couche plus sombre possède une plus faible densité que le verre sain présent en profondeur de l'éprouvette. Il s'agit d'une **couche modifiée**. Cette couche présente des morphologies très hétérogènes d'un échantillon à l'autre et parfois même au sein d'un même échantillon. Ces hétérogénéités sont présentées § 3.2.2.1. Pour tous les échantillons présentés, l'interface entre la couche modifiée et le verre est très nette, à l'exception d'Ou1a et Ev2a pour lesquels elle est plus diffuse.

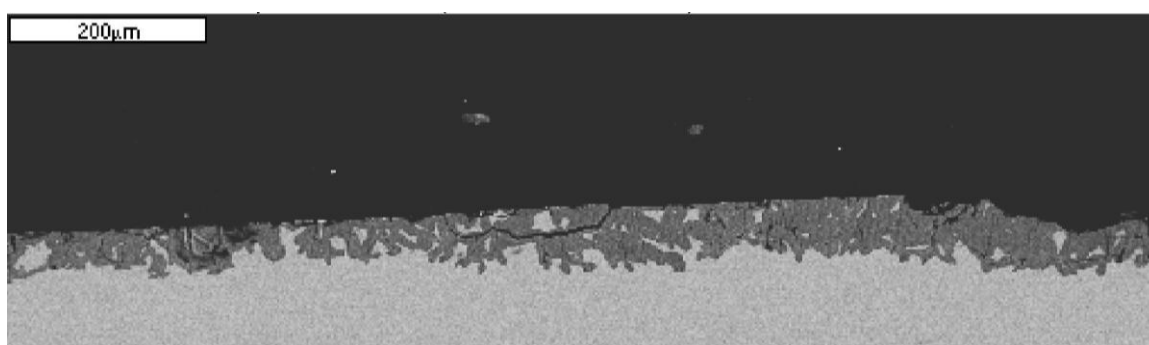


Figure 34 : Image MEB de la surface extérieure du verre OU4b, sur coupe transversale, en mode électrons rétrodiffusés

Des **dépôts** sont également présents à la surface des verres ; ils sont toutefois discontinus et ne recouvrent pas la totalité de la surface. Leur épaisseur est plus faible que celle de la couche modifiée, et s'élève à une dizaine de microns. Leur densité atomique est, en revanche, généralement supérieure à celle de la couche modifiée, en effet, ils présentent des teintes plus claires en contraste de phase. Ces structures, qu'on appellera par la suite « **couches de dépôt** », seront décrites en détail § 3.2.2.1.

3.2.2.1. Morphologie des couches de surfaces

a) Morphologie de la couche modifiée

Sur les coupes transversales effectuées sur ces verres, des clichés en mode électrons rétrodiffusés de la couche modifiée située sous la surface externe des vitraux ont été acquis par MEB + EDS pour chaque échantillon sur la totalité de leur largeur.

Au premier abord, comme pour les compositions, on observe des différences morphologiques entre les sites, entre les vitraux d'un même site et même pour un seul vitrail entre deux coupes transversales (Figure 35).

Certains vitraux présentent de très fortes variations d'épaisseurs au sein de la couche avec une alternance entre des zones montrant des couches altérées d'épaisseur élevée et des zones où le verre sain semble encore affleurer en surface. Il s'agit des échantillons : Ou1a, Ou2 a et b, Ou5b, Ev1a, Ev3 a et b et Ev2 a et b. D'autres, bien que montrant une certaine variabilité d'épaisseur (à l'échelle du micron), montrent des couches d'épaisseur plus homogène et continue sur toute la largeur de la coupe : Ou4b, Ou5a, Sp1 a et b, Ev1b et Ev2b. On doit également noter que pour certains échantillons, la couche modifiée est extrêmement faible en épaisseur : Ou1a et Ev2a. Ces échantillons ont pu au cours du temps être restaurés et il est possible qu'une partie de la couche altérée ait été retirée à ce moment afin de nettoyer le verre et de lui redonner de la transparence. Il faudra, donc être très prudent dans les interprétations.

De façon générale, on peut noter que pour tous les échantillons, les couches montrent des traces de digitations (de dimensions très variables). La présence de ces digitations suggère qu'au fil du temps, l'évolution de la couche s'effectue d'abord le long d'axes ou plans perpendiculaires à la surface du verre et non selon un plan parallèle à la surface. On peut déduire que la vitesse d'altération n'est donc pas identique en tout point du verre car les épaisseurs d'altération varient au sein d'un même échantillon bien que le temps d'exposition soit constant.

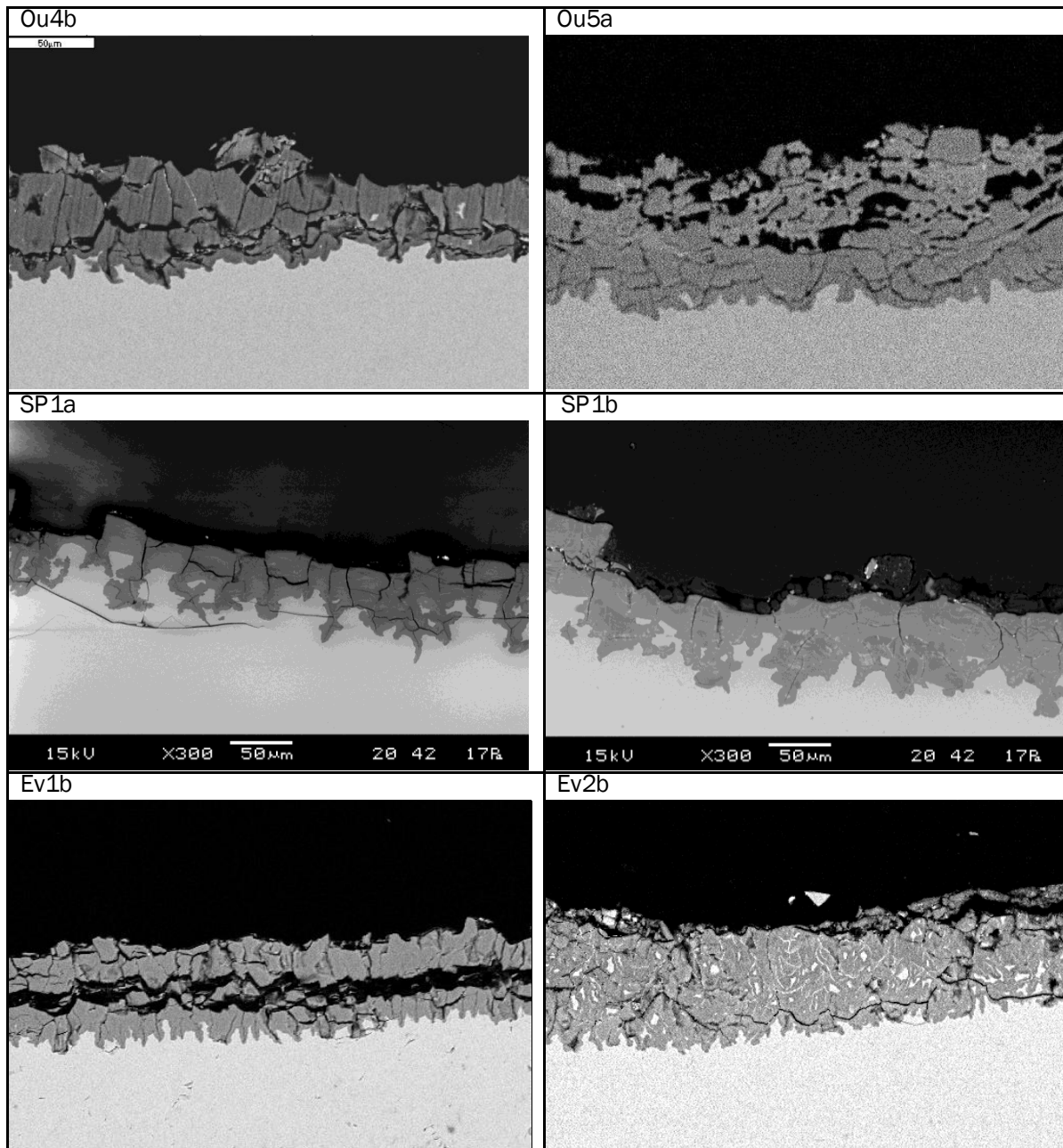


Figure 35 : Images MEB, en électrons rétrodiffusés, de la surface externe échantillons étudiés présentant une altération continue, obtenues sur des coupes transversales. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16.

Nonobstant leurs similitudes, une première subdivision des échantillons peut être avancée, selon deux groupes décrits ci-dessous.

Le premier groupe, montre une couche modifiée assez homogène, le contraste de phase au sein de la couche elle-même est faible. Il s'agit des échantillons Ou4b, Ou5a, Sp1 a et b et Ev1b (Figure 35), qui présentent également une épaisseur d'altération relativement homogène. On peut supposer que pour ces 5 échantillons, la vitesse d'altération soit similaire sur l'ensemble du verre bien qu'elle puisse varier légèrement en certains points (digitations). De plus, ces échantillons sont caractérisés par une couche plutôt épaisse et continue mais très fracturée. Seul l'échantillon Ev2b présente une morphologie similaire à celle de ces échantillons, bien qu'il

présente une forte hétérogénéité compositionnelle à l'intérieur de la couche. Au sein de la couche modifiée de tous ces échantillons, on observe deux séries distinctes de fissures (Figure 35). La première série perpendiculaire à la surface est associée à des digitations (Figure 35 - Ou4b). Lors du processus d'altération, la couche modifiée se fragilise, perd en densité et peut entraîner une perte de volume du verre. Cette fragilisation cause l'apparition de fissures, comparables à des fissures de retrait observées dans les sols, argiles ou encore bétons à l'intérieur desquelles l'eau et les éléments présents en surface s'infiltreront. C'est donc, grâce à celles-ci que le front d'altération se déplace vers l'intérieur du verre. La seconde série de fissures est, quant à elle, parallèle à la surface, et résulte également de la fragilisation du verre dans la couche modifiée. Différentes hypothèses peuvent être données pour leur mise en place :

(1) due à la présence de la première série de fissures. A l'intérieur de celles-ci, une nouvelle interface verre/milieu extérieur est créée. A mesure que l'altération progresse, des fractures de retrait peuvent également se mettre en place au niveau de ces nouvelles surfaces, perpendiculaires à la première série.

(2) liée au processus de lixiviation en lui-même. En effet, à mesure que les cations sont extraits du verre, un gradient de concentration se met en place. Conjointement, on observe la mise en place d'un gradient de densité. Lorsque la variation de volume sera significative (valeur seuil), les parties du verre possédant un volume trop différent par rapport aux volumes adjacents, se désolidariseront le long des discontinuités, sous l'effet d'un relâchement des contraintes accumulées dans le verre lors de la trempe (Sterpenich 1998). Les fissures créées sont dans le plan normal au gradient, donc parallèles à la surface. Les contraintes mécaniques peuvent être également liées à la dilatation thermique ainsi qu'à des phénomènes de compression/distension de verre sous le poids des verrières (Libourel et al. 1993, Sterpenich 1998).

Ces deux mécanismes ne sont pas mutuellement exclusifs et peuvent agir simultanément dans le verre.

La coexistence de ces deux directions de fissuration entraîne la formation de blocs au sein de la couche modifiée qui, dans le cas extrême, peuvent devenir totalement isolés du reste du verre, et former des écailles. Ces dernières auront tendance à se désolidariser du reste de l'échantillon et être éliminées au cours du temps. On observe très bien ce phénomène sur l'échantillon SP1a, caractérisé par une très forte perte de matière au niveau de la surface de l'échantillon (Figure 36). Plus généralement, pour tous ces échantillons, la surface initiale a été modifiée, totalement ou partiellement. Pour Ev1b et Ou4b, la surface originelle du verre a quasiment disparu. Pour Ou5b et les verres de Saint-Pierre, on retrouve sur les bords des échantillons, des vestiges de la surface initiale. Cependant, il est important de noter que, dans le cas des échantillons de Saint-Pierre, les verres ont subi plusieurs restaurations qui ont pu engendrer une régression de la surface initiale et une perte de matière non négligeable mais

difficilement quantifiable. Dans ce cas, les vestiges de surface initiale, pourraient permettre d'évaluer l'épaisseur de verre perdu.

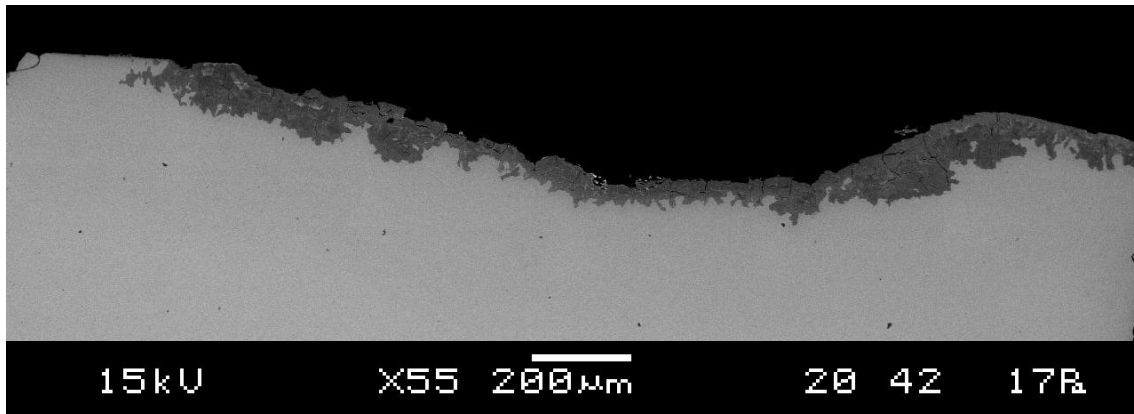


Figure 36 : Image MEB, en électrons rétrodiffusés, de la face externe de l'échantillon SP1a

Le deuxième groupe est formé par les échantillons Ou1a, Ou2a, Ou2b, Ou5b, Ev1a, Ev2a, Ev3a et Ev3b. Pour les verres Ou1a, Ou2a, Ou2b et Ev1a, on peut observer à l'inverse des couches montrant des hétérogénéités de phase importantes (Figure 37, Figure 38). Leur couche modifiée est composée par l'alternance des structures d'altération en demi-cercles. Contrairement aux échantillons du premier groupe, pour lesquels on peut envisager que la couche modifiée se soit mise en place de façon quasi-uniforme sur toute la surface et procède par avancée d'un front digitalisé de façon presque parallèle à la surface (plane), ici, elle se met en place de façon ponctuelle. L'altération se propage horizontalement et verticalement à partir de points localisés en surface et évolue de façon radiaire. Les échantillons Ou1a, Ou5b, Ev2a et Ev3 présentent des couches hétérogènes et discontinues (Figure 37), même si dans le cas d'Ev2a, celle-ci est extrêmement limitée. La fragilisation du verre due à l'altération entraîne, comme expliqué précédemment, la formation de fissures qui servent de voies d'acheminement des fluides atmosphériques vers le verre sain. Toutefois, pour ces verres, la zone modifiée autour de ces fissures et des digitations est d'étendue très limitée. En conséquence, des ilots de verre subsistent entre différentes branches de couche modifiée. Ces ilots interstitiels semblent posséder la composition du verre sain. On peut faire l'analogie entre ces couches et un système racinaire, elles présentent une structure arborescente.

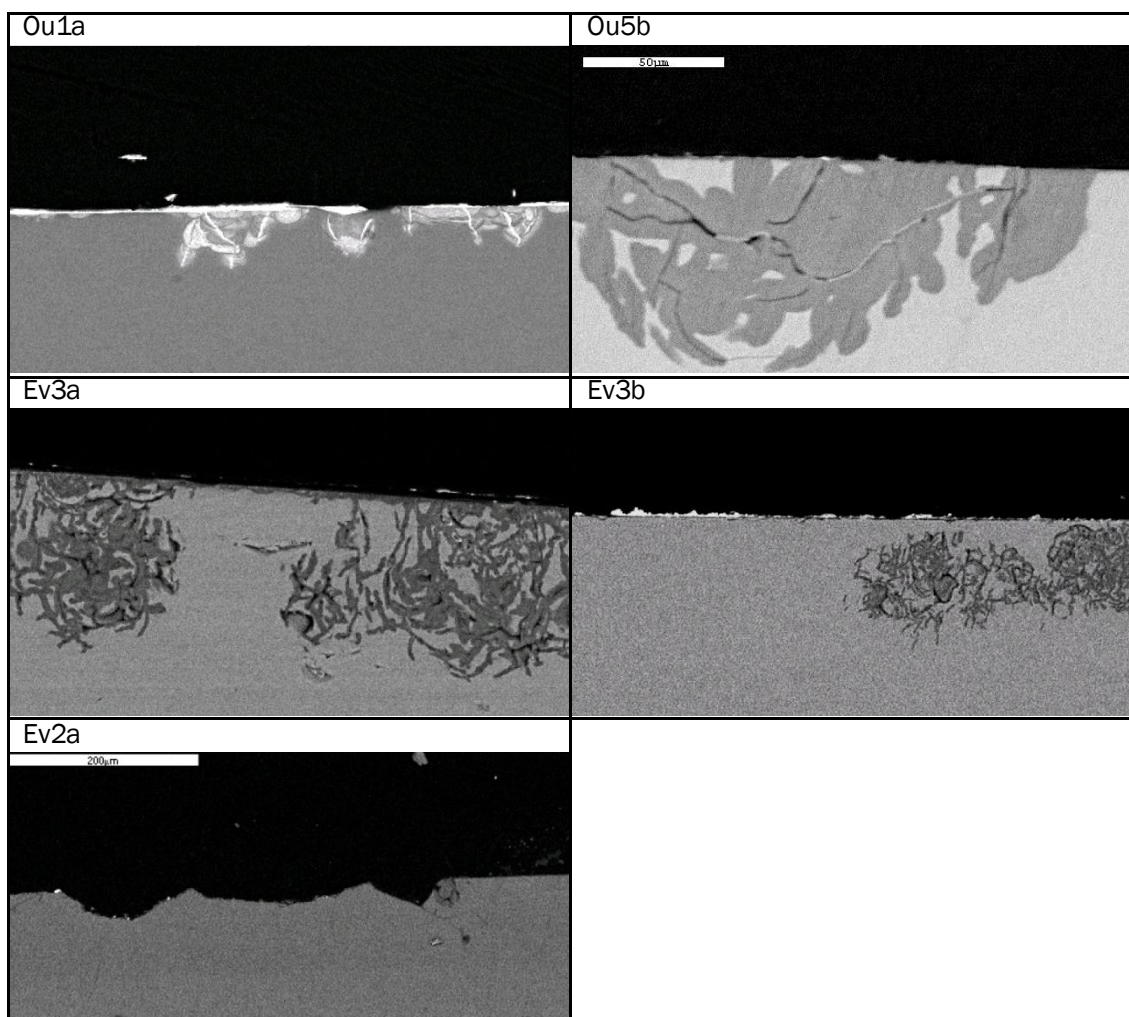


Figure 37 : Images MEB, en électrons rétrodiffusés, de la surface externe échantillons étudiés présentant une altération discontinue, obtenues sur des coupes transversales. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16.

Dans le cas des échantillons Ou2 et Ev1a, la zone modifiée autour des fissures est beaucoup plus large que pour les échantillons Ou1a, Ou5b, Ev2a et Ev3 et les ilots interstitiels ont quasiment disparu. Les structures circulaires observées au cœur de la couche modifiée sont stratifiées (Figure 38, Figure 39). On relève également la présence en surface de larges cratères, lacunes laissées par la perte d'une partie de la couche modifiée. Comme pour les échantillons présentant une couche homogène (Ou4b, Ou5a, Sp1 a et b, Ev1b et Ev2b), la fragilisation de la couche modifiée a entraîné la formation de fissures. Cependant, comme dit précédemment, l'évolution de l'altération se fait ici de façon radiaire et non par front. Ceci entraîne la formation d'un réseau circulaire et concentrique autour du point d'origine de l'altération situé en surface. Des blocs indépendants du reste du verre peuvent se former au sein de la couche modifiée et entraîner ici la formation de cratères ou de piqûres et non une récession plane de la surface. La structure radiaire de l'altération semble donc une étape préalable à la formation des cratères d'altération.

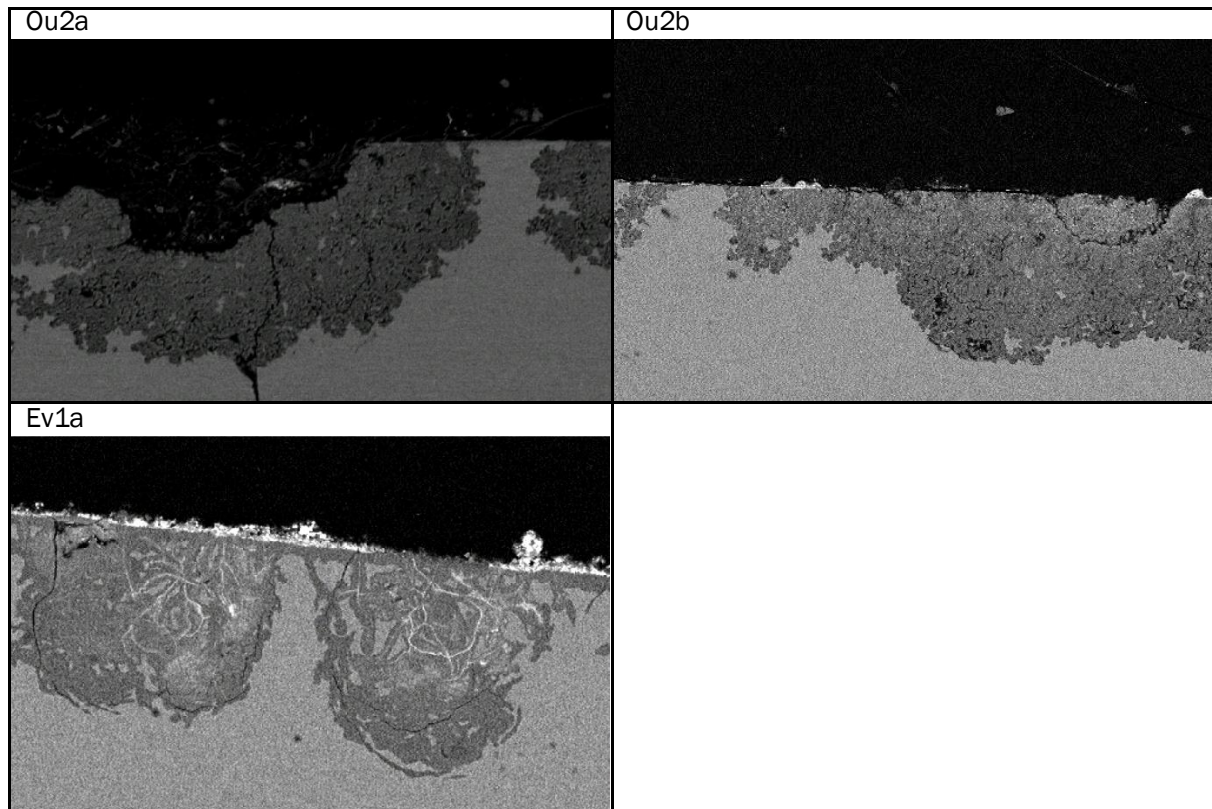


Figure 38: Images MEB, en électrons rétrodiffusés, de la surface externe échantillons étudiés présentant une altération discontinue compacte, obtenues sur des coupes transversales. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16

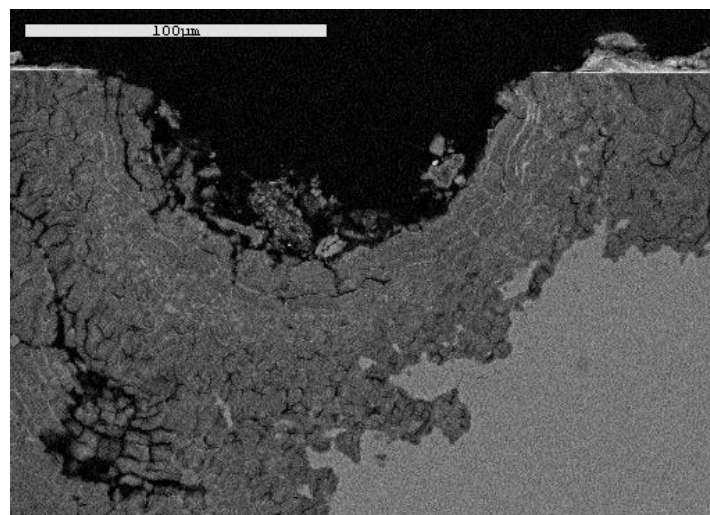


Figure 39 : Image MEB, en électrons rétrodiffusés, d'un détail de l'altération de la face externe de l'échantillon Ou2b, cratère et fissuration concentrique.

Dans le cas d'Ou1a, d'Ou2 et d'Ev1a, il existe dans la couche modifiée des zones plus claires, plus denses même que le verre sain (Figure 38 - Ev1a, Figure 39). Celles-ci sont situées le plus souvent au niveau des fissures. L'eau qui s'infiltré dans les fissures peut entraîner avec elle des éléments étrangers au verre et présents en surface. Certains éléments du verre peuvent également être entraînés dans ces fissures lors de leur lixiviation et s'y concentrer. Ces différents

éléments peuvent précipiter à l'intérieur des fissures une fois l'eau évaporée et former de nouvelles phases plus denses.

A partir de ces observations détaillées, une deuxième classification plus fine peut être réalisée. Ainsi on peut regrouper les échantillons selon différents critères caractérisant la *morphologie* de la couche modifiée (Tableau 12). Le premier critère est la continuité de la couche. Quand la couche est **continue** l'épaisseur d'altération est relativement homogène et suit un plan parallèle à la surface. Si la couche est **discontinue**, l'épaisseur d'altération varie fortement, l'altération évolue de façon radiaire à partir de points d'origine en surface. La morphologie de la couche modifiée dépend également de sa composition interne, elle peut être **hétérogène** et présenter des variations de composition et de densité à l'échelle microscopique, ou être **homogène** et ne pas montrer de variation visible à l'échelle microscopique. Finalement, la morphologie de la couche dépend du *rapport verre modifié/verre sain* entre la surface et la base de la couche modifiée. Si le rapport est faible, la morphologie de la couche aura tendance à présenter une structure arborescente. S'il est élevé, la couche présentera un aspect compact.

Tableau 12 : Classification des échantillons à partir des morphologies de la couche modifiée.

| | | arborescente | intermédiaire | compacte |
|-----------------------------|------------|--------------|---------------|------------------------------|
| Discontinue Concentrique | homogène | Ev3a, Ev3b | Ou5b | |
| | hétérogène | Ou1a, Ev2a | Ev1a | Ou2a, Ou2b |
| Continue Plane | homogène | | | Ou4b, Ou5a, Ev1b, SP1a, SP1b |
| | hétérogène | | Ev2b | |

En conclusion, les résultats montrent que si les échantillons présentent une couche modifiée continue sur toute la surface, elle sera également de composition homogène et compacte. L'exception est l'échantillon Ev2b qui possède une couche modifiée continue mais hétérogène en composition et présentant des îlots interstitiels (verre peu ou pas altéré). Pour les échantillons présentant des couches modifiées discontinues, les résultats sont un peu plus variés. Si les échantillons Ou2 a et b présentent des couches hétérogènes en composition et compactes, les échantillons Ev3 a et b et Ou5b présentent des couches de composition homogène et des morphologies respectivement arborescentes et intermédiaires. De la même façon, les échantillons à couches modifiées discontinues et de composition hétérogène : Ou1a, Ev2a et Ev1a présentent respectivement des morphologies arborescentes et intermédiaires.

b) Morphologie des dépôts de surface

Des dépôts discontinus sont présents en surface des échantillons Ou1a, Ou2b, Ev1a et Ev3. On peut séparer ces dépôts en deux types (Figure 40). Le premier est observé sur Ou2b et Ev1a, il s'agit d'une pellicule d'altération plus ou moins compacte d'épaisseurs très variables (10 à 20 μm). La base de cette couche est généralement plus dense et il existe une forte variabilité de densité atomique au sein de la couche elle-même. Le second type présent Ou1a, et Ev3 est

d'épaisseur plus faible (de 10 μm) et plus homogène. Cette couche est de très forte densité atomique. Ces observations MEB associées à la caractérisation chimique de la couche ont permis également de mettre en évidence la présence de grisaille sous les dépôts en surface des échantillons Ou2, non identifiable à l'échelle macroscopique.

Pour les échantillons Ou4b, Ou5a, Sp1 a et b et Ev1b, il n'est pas possible d'observer de dépôts ni de savoir s'ils ont été présents à leur surface à un temps antérieur car la surface originelle n'est que très partiellement ou plus du tout visible.

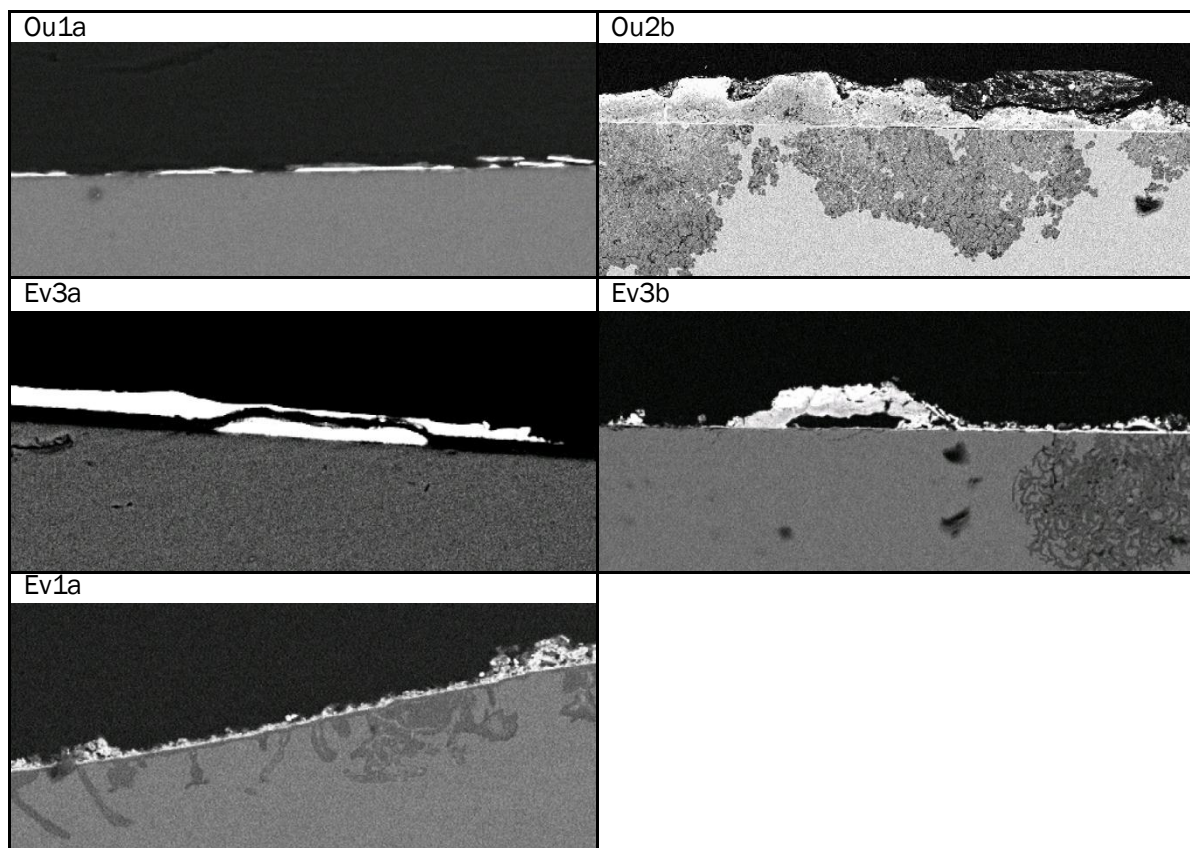


Figure 40 : Images MEB, en électrons rétrodiffusés, des dépôts en surface des échantillons étudiés. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16.

3.2.2.2. Compositions des couches de surface

Comme pour l'étude des compositions initiales des verres (§3.2.1), les mesures de composition des couches de surface ont été menées sur les échantillons de Rouen (Ou) et les échantillons d'Evreux (Ev) exclusivement.

a) Composition de la couche modifiée

Des analyses EDS ont été réalisées dans cette couche modifiée pour les 11 éprouvettes de verres de vitraux (Tableau 13). Il faut noter, que les analyses présentées sont des estimations semi-quantitatives de la composition de la couche. Les informations relatives aux éléments légers comme l'hydrogène, le carbone ou l'azote manquent.

Au premier abord, pour tous les verres étudiés, les analyses montrent une couche modifiée ayant des concentrations plus faibles en cations modificateurs que pour le verre sain. Les concentrations vont de 0,8 à 8,8% pour K_2O et de 2,2 à 11,4% pour CaO . Ceci entraîne une augmentation relative de la concentration en SiO_2 (dont les concentrations varient de 66,3 à 88,3%). L'indice de déalcalinisation des verres est calculé afin d'évaluer la perte des cations modificateurs majeurs. Cet indice correspond au rapport entre le pourcentage en poids d'oxyde du K_2O et CaO dans la couche modifiée et le pourcentage en poids d'oxyde du SiO_2 dans le verre initial. Pour l'obtenir, on utilise les valeurs moyennes des pourcentages relatifs dans la couche modifiée calculés sans les éléments exogènes (valeurs reportées en annexe E).

On observe aussi, pour les échantillons Ou1a, Ou2b, Ev1a, Ev3a et Ev3b, l'apparition de nouveaux éléments (exogènes) : PbO (0,5 à 27,6 %) et SO_3 (0,8 à 6,1%). Pour le verre Ou1a, l'augmentation en PbO (27,6 %) est telle qu'elle entraîne la diminution de la concentration en SiO_2 (49,7% de silice). D'autre part, il faut noter que la concentration de certains éléments présente une forte variabilité au sein de la couche, ce dont témoignent les écarts-types élevés.

Tableau 13 : Composition chimique élémentaire, moyenne (μ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes et indice de dé-alcalinisation (I. Dé-Alc.) de la couche de verre modifiée.

| | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | PbO | I. Dé-Alc. |
|------|----------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------|-----|--------------------------------|------|------------|
| Ou1a | μ | 1,3 | 0,8 | 4,4 | 49,7 | 5,8 | 2,7 | 0,8 | 4,4 | 0,1 | 1,1 | 27,6 | 0,13 |
| | σ | 0,5 | 0,5 | 0,9 | 13,7 | 2,6 | 1,6 | 0,9 | 3,4 | 0,2 | 1,1 | 13,0 | |
| Ou2a | μ | 1,6 | 2,4 | 2,2 | 80,8 | 3,0 | 0,8 | 2,5 | 5,2 | 0,7 | 0,5 | | 0,13 |
| | σ | 0,6 | 1,9 | 0,4 | 7,0 | 1,7 | 0,7 | 2,7 | 2,5 | 0,4 | 0,2 | | |
| Ou2b | μ | 1,0 | 1,1 | 1,7 | 74,1 | 2,9 | 0,9 | 1,4 | 11,4 | 2,3 | 1,0 | 2,3 | 0,29 |
| | σ | 0,2 | 0,7 | 0,3 | 7,3 | 1,6 | 0,4 | 1,1 | 5,1 | 2,3 | 0,2 | 2,1 | |
| Ou4b | μ | 0,7 | 1,9 | 2,0 | 82,3 | 3,9 | 2,5 | 3,6 | 2,2 | 1,0 | | | 0,11 |
| | σ | 0,3 | 0,6 | 0,1 | 5,0 | 1,6 | 0,7 | 2,2 | 2,0 | 0,4 | | | |
| Ou5a | μ | 1,0 | 1,8 | 2,0 | 78,1 | 4,2 | 5,1 | 1,8 | 4,1 | 0,8 | 1,1 | | 0,12 |
| | σ | 0,3 | 0,9 | 0,3 | 15,3 | 1,3 | 10,1 | 1,8 | 6,6 | 0,5 | 0,2 | | |
| Ou5b | μ | 1,1 | 2,6 | 1,9 | 78,3 | 5,3 | 1,7 | 3,5 | 3,4 | 1,0 | 1,1 | | 0,13 |
| | σ | 0,4 | 1,0 | 0,3 | 5,4 | 1,1 | 0,7 | 2,7 | 2,0 | 0,3 | 0,2 | | |
| Ev1a | μ | 1,2 | 2,5 | 0,8 | 66,3 | 5,7 | 6,1 | 3,3 | 6,0 | 2,1 | 0,3 | 5,1 | 0,20 |
| | σ | 0,5 | 3,8 | 0,5 | 29,2 | 7,5 | 11,8 | 6,3 | 4,6 | 2,4 | 0,3 | 5,8 | |
| Ev1b | μ | 1,1 | 2,7 | 1,1 | 82,5 | 2,0 | 2,2 | 4,5 | 3,0 | 0,6 | 0,6 | | 0,14 |
| | σ | 0,7 | 2,1 | 0,3 | 14,6 | 1,1 | 1,0 | 6,3 | 5,4 | 0,5 | 0,3 | | |
| Ev2a | μ | 0,9 | 2,3 | 3,5 | 72,1 | 2,1 | 2,1 | 8,8 | 6,2 | 0,8 | 0,8 | | 0,29 |
| | σ | 0,2 | 0,8 | 0,5 | 7,1 | 0,4 | 1,3 | 3,4 | 4,3 | 0,4 | 0,2 | | |
| Ev2b | μ | 0,3 | 1,6 | 4,2 | 80,7 | 1,9 | 2,6 | 4,1 | 4,6 | | | | 0,17 |
| | σ | 0,1 | 0,6 | 0,4 | 4,7 | 0,3 | 1,3 | 2,4 | 2,9 | | | | |
| Ev3a | μ | 1,2 | 0,7 | 1,4 | 88,3 | 1,6 | 0,9 | 0,7 | 3,1 | 0,3 | 0,7 | 0,6 | 0,07 |
| | σ | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 3,9 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 2,3 | 0,2 | 0,3 | 0,9 | |
| Ev3b | μ | 1,2 | 1,5 | | 84,8 | 2,9 | 1,0 | 2,7 | 4,5 | 0,3 | 0,6 | 0,5 | 0,13 |
| | σ | 0,4 | 1,1 | | 7,5 | 1,4 | 0,8 | 2,6 | 3,3 | 0,2 | 0,4 | 0,9 | |

L'étude d'un profil de concentration des éléments dans la couche modifiée (Figure 41) permet de mettre en évidence que la diminution de la concentration en potassium et en calcium se fait de façon progressive du verre sain vers la surface. Ce gradient témoigne de la lixiviation des éléments qui diffusent vers la surface. Aussi, dans la couche modifiée, entre 900 et 110 μm

sur le profil, un fort gradient de concentration est observé pour les éléments modificateurs majeurs K et Ca.

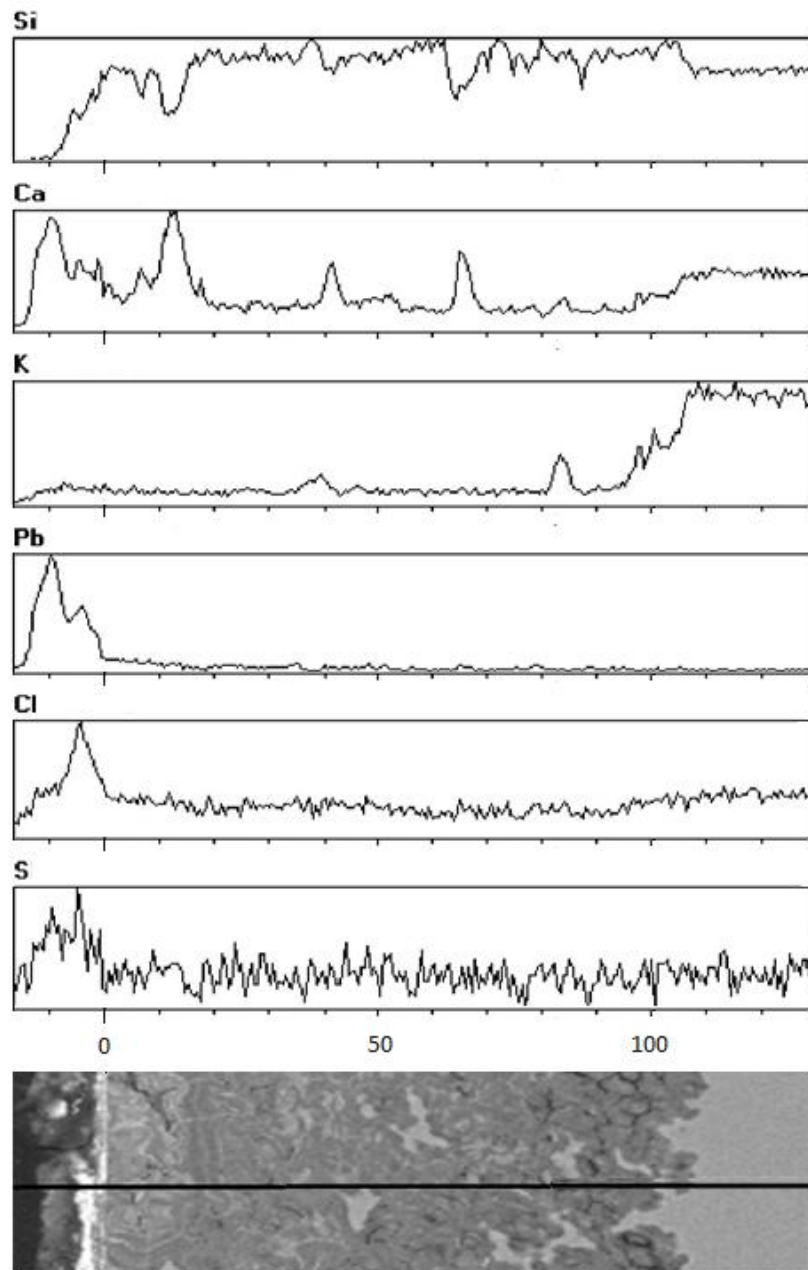


Figure 41 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la couche modifiée du verre OU2b et profils des concentrations relatives, obtenue au MEB EDS. Le zéro en abscisses correspond à la surface du verre.

Si l'on observe maintenant, le rapport entre les éléments présents dans le verre altéré et ceux présents dans le verre sain (Figure 42), on confirme la tendance généralisée d'un enrichissement relatif en SiO_2 (Figure 42 a) de 20 à 60% selon les échantillons. Les échantillons sont tous situés au dessus de la bissectrice, à l'exception de l'échantillon Ou1a, qui subit une perte de 20%. Toutefois, si l'on ne considère pas les éléments exogènes, cet échantillon montre également un enrichissement en SiO_2 (70%).

Un enrichissement est aussi observé pour Al_2O_3 et Fe_2O_3 (Figure 42 b), dont les concentrations augmentent d'environ 30%. Cet enrichissement laisse à penser qu'ils n'ont pas été extraits au cours de l'altération et se comportent donc comme des formateurs du réseau vitreux. Cette dernière observation permet de formuler l'hypothèse que le fer est présent dans les échantillons anciens sous la forme Fe (III) (formateur) et non sous la forme Fe (II) (modificateur). De plus, les concentrations de fer présentes dans ces échantillons sont telles que si le Fe serait sous forme de Fe(II), ceux-ci présenteraient une coloration (Newton et Davison 1989). Or, on sait que le corpus est ici constitué exclusivement d'échantillons transparents.

Parallèlement à ces enrichissements, cette couche est fortement appauvrie en K, Ca, Mg, Na (Figure 42 c et d) par rapport au verre sain (de-alkalinisation). L'appauvrissement en K_2O de l'ordre de 80% (en excluant OU5 pour lequel la perte est de 53%) alors que pour CaO il est de l'ordre de 75%, à l'exception d'OU2b qui semble conserver le calcium avec 15% de perte seulement. L'appauvrissement en Na_2O varie de 0% à 50% et en MgO de 50% à 80% en fonction du verre (Figure 42 d).

Pour MnO et le P_2O_5 , on n'observe pas de tendance généralisable à l'ensemble du corpus et chaque verre semble montrer des tendances différentes en son sein (échantillons a et b) ou par rapport aux autres verres (Figure 42 e). On observe des gains des deux éléments pour Ev1a et Ou5b ; un gain de phosphore uniquement pour Ou1a et les deux échantillons Ev2 ; un gain de manganèse pour les échantillons Ou2, Ou5a et Ev3b ; et enfin des pertes des deux éléments pour Ou4b, Ev1b et Ev3a. Le phosphore, au même titre que le fer ou l'aluminium, peut se comporter comme un formateur mais peut aussi, de par sa position structurale, jouer le rôle de modificateur. Ainsi, il semble exercer ces deux rôles différents pour les verres du corpus et incidemment, il se comporte différemment vis-à-vis de l'altération.

Comme dit précédemment, on retrouve, au sein des couches modifiées, des éléments très peu, ou pas du tout, présents dans le verre sain (Tableau 13, Figure 42 f). Par exemple, sur l'échantillon OU2b on note, une zone caractérisée par un enrichissement en calcium et en soufre (Figure 41). Celle-ci se localise à 12 μm de profondeur, dans une zone altérée comme l'indiquent les faibles concentrations en potassium.

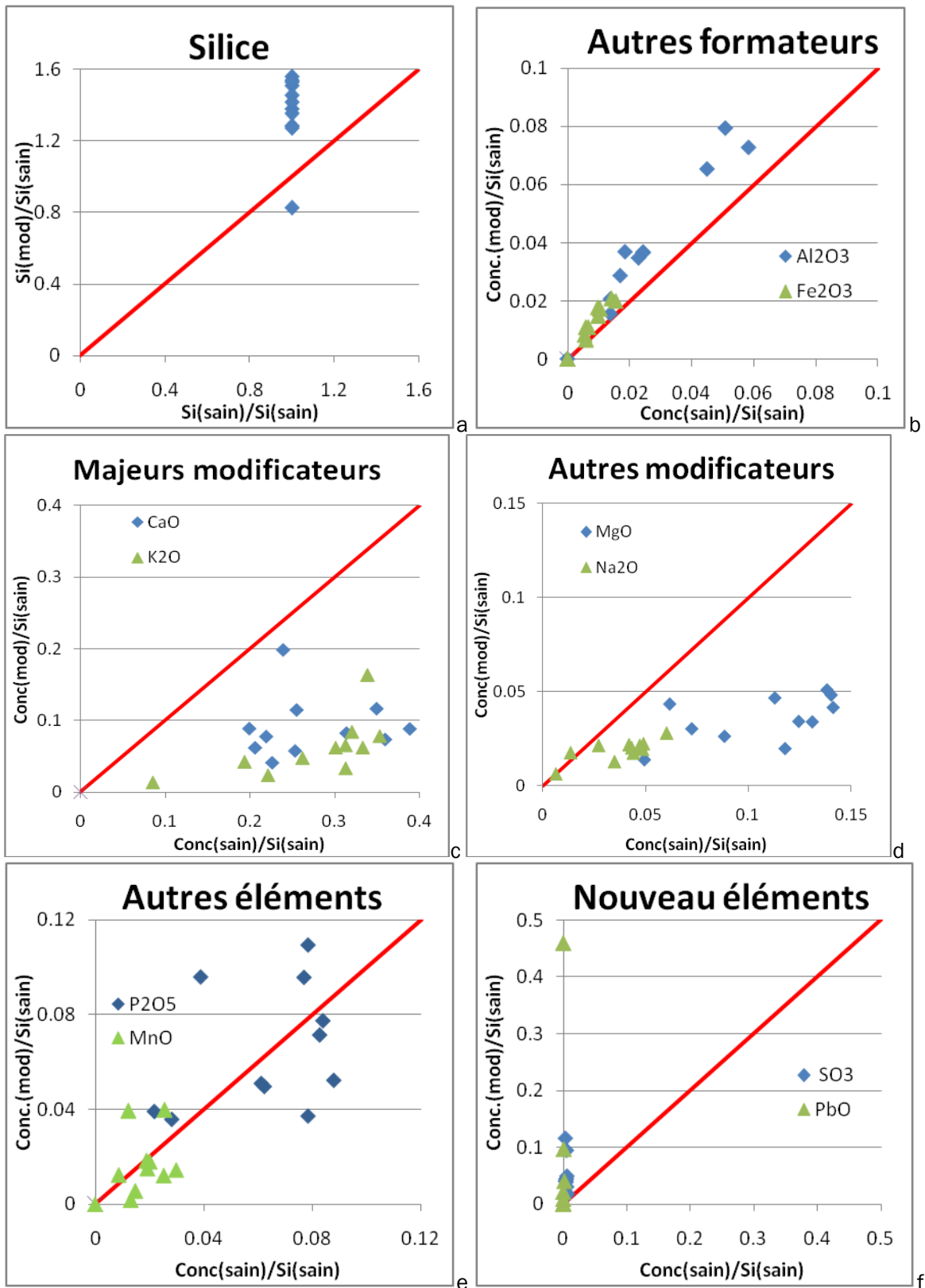


Figure 42 : Concentrations du verre modifié (mod) en fonction du verre sain, normalisées par la concentration initiale de silice dans les différents échantillons, pour Si (a), Fe et Al (b), K et Ca (c), Na et Mg (d), P et Mn (e), S et Pb (f). La bissectrice représente l'axe $y=x$, limite entre l'enrichissement (au dessus) et l'appauvrissement (en dessous).

Les échantillons Ou1a, Ev1a, Ou2b et dans une moindre proportion les deux échantillons provenant du vitrail Ev3, montrent la présence de PbO (Tableau 13, Figure 42 f). Pour les échantillons Ou1a, Ou2 a et b et Ev1a, cet élément forme des phases plus denses que le verre sain et situées au niveau des fissures (Figure 35, Figure 39). Sur le profil d'Ou2b (Figure 41), on observe ces zones de fort contraste, à 12 μm mais aussi à 58 μm et 81 μm de profondeur. La zone située à 12 μm a déjà pu être reliée à la présence de calcium et soufre. Le calcium est également présent dans les deux autres zones. Bien que l'enrichissement en plomb soit moins visible sur cet échantillon (dû aux très fortes concentrations de plomb en surface), sa présence est évidente car il est le seul élément présent à posséder une densité atomique suffisante pour expliquer le contraste observé.

Ces enrichissements sont dus à l'infiltration au sein de la couche modifiée de SO_3 et PbO (exogènes), amenés depuis la surface par l'eau dans les fissures. Le soufre a très probablement pour origine un apport de SO_2 atmosphérique via la diffusion de SO_2 gazeux ou la percolation d'eau enrichie en sulfates dissouts. Le plomb est, quant à lui, issu des joints de plomb entre les pièces du panneau et transporté par les fluides jusqu'aux fissures de la couche d'altération. PbO et SO_3 sont associés au niveau de ces zones d'enrichissement à CaO, qui est issu du verre lui-même. Au sein des fissures, ces éléments peuvent précipiter en phases cristallines: gypse et/ou anhydrite pour SO_3 et CaO et différents oxydes ou sels de plomb (sulfates, phosphates ou carbonate de Pb) en présence de ce dernier. Ces hypothèses, seront explorées par l'étude au MET des coupes ultraminces (§ 4.3.3.1).

Enfin, l'étude de la matrice des corrélations entre les différents éléments présents dans la couche lixiviée (Tableau 4) montre que SiO_2 est anti-corrélé à tous les autres éléments et principalement à Al_2O_3 , P_2O_5 et PbO. Pour PbO, l'anticorrélation s'explique facilement, car l'introduction du PbO dans la couche modifiée se traduit par une diminution fictive de SiO_2 , du fait de la méthode de quantification (semi-quantitative). En revanche, les anti-corrélations de SiO_2 avec Al_2O_3 , P_2O_5 sont plus difficiles à expliquer. Cependant, on peut les imputer à leur association préférentielle avec PbO. Il existe, en effet, une corrélation importante entre PbO et les formateurs Al_2O_3 et P_2O_5 , peut être expliquée soit par le fait que ces éléments sont associés dans la couche modifiée (produits néoformés), soit par une fausse corrélation induite par une dépendance à un élément tiers. P_2O_5 est également corrélé avec SO_3 , un exogène comme PbO, ce qui tend à confirmer sa présence dans les produits d'altération. Finalement, des corrélations existent entre CaO et MnO, qui peuvent occuper des positions structurales similaires, et entre K_2O et MgO, tous deux perdus préférentiellement par lixiviation.

Tableau 14: Matrice de proximité (Coefficient de corrélation de Pearson)

| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | PbO |
|--------------------------------|-------------------|-------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------|-------------|--------------------------------|--------------|
| Na ₂ O | 1 | 0,05 | -0,37 | -0,19 | 0,28 | -0,16 | -0,37 | 0,05 | 0,11 | 0,46 | 0,28 |
| MgO | 0,05 | 1 | -0,22 | 0,16 | 0,12 | 0,28 | 0,62 | -0,19 | 0,24 | -0,20 | -0,45 |
| Al ₂ O ₃ | -0,37 | -0,22 | 1 | -0,51 | 0,04 | 0,02 | 0,20 | 0,02 | -0,39 | 0,04 | 0,47 |
| SiO ₂ | -0,19 | 0,16 | -0,51 | 1 | -0,67 | -0,39 | 0,08 | -0,28 | -0,14 | -0,35 | -0,88 |
| P ₂ O ₅ | 0,28 | 0,12 | 0,04 | -0,67 | 1 | 0,55 | -0,29 | -0,05 | 0,31 | 0,28 | 0,56 |
| SO ₃ | -0,16 | 0,28 | 0,02 | -0,39 | 0,55 | 1 | 0,06 | -0,10 | 0,28 | -0,11 | 0,16 |
| K ₂ O | -0,37 | 0,62 | 0,20 | 0,08 | -0,29 | 0,06 | 1 | -0,03 | -0,01 | -0,24 | -0,37 |
| CaO | 0,05 | -0,19 | 0,02 | -0,28 | -0,05 | -0,10 | -0,03 | 1 | 0,66 | 0,26 | 0,04 |
| MnO | 0,11 | 0,24 | -0,39 | -0,14 | 0,31 | 0,28 | -0,01 | 0,66 | 1 | 0,08 | -0,18 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,46 | -0,20 | 0,04 | -0,35 | 0,28 | -0,11 | -0,24 | 0,26 | 0,08 | 1 | 0,33 |
| PbO | 0,28 | -0,45 | 0,47 | -0,88 | 0,56 | 0,16 | -0,37 | 0,04 | -0,18 | 0,33 | 1 |

b) Composition des dépôts de surface

Des spectres EDS ont été acquis dans les dépôts présents en surface du verre pour 5 éprouvettes de verre de vitraux (Tableau 15). La couche superficielle, formée par ces dépôts, est plus dense que le verre sain sous-jacent, bien qu'il puisse exister une forte variabilité de densité atomique à l'intérieur. En effet, ces dépôts sont de compositions très variables mais contiennent tous du plomb. Les dépôts de surface sur Ev3a en sont composés à plus de 90% et sur Ev3b environ 70% et s'accompagnent de 25% de soufre. Les compositions des dépôts de Ou1a et Ev1b sont plus diverses. Tous deux contiennent une part importante de plomb, 57% pour Ou1a et 43% pour Ev1b ; mais aussi des quantités non négligeables de silicium, respectivement 15% et 13% et de phosphore 11% et 17% ; en quantité plus faible, du calcium, 4% et 8% ; du soufre, 3% et 6% ; 3% de l'aluminium ; 1% à 2 % de fer ; puis 4% de magnésium et 2% de potassium pour Ev1a. Enfin, les dépôts de surface d'Ou2b sont les moins concentrés en plomb avec 10% seulement, également 10% de phosphore, 7% de soufre, majoritairement de la silice (40%) et du calcium (30%).

Les échantillons les plus riches en plomb (densité atomique forte) sont Ou1a, Ev3 a et b, qui présentent une couche de dépôts homogènes, d'épaisseur faible (§3.2.2.1). Les échantillons Ou2b et Ev1a, aux dépôts moins compacts, d'épaisseurs très diverses et possédant une forte variabilité de densité atomique, montrent quant à eux des compositions plus hétérogènes et des dépôts moins riches en plomb (§3.2.2.1). En effet, la complexité de la composition des dépôts est liée à la nature minéralogique de ceux-ci. A titre d'exemple, sur le profil de la Figure 41, on retrouve en surface de l'échantillon une couche de dépôts au sein de laquelle on peut identifier deux phases : la première contient du plomb et du calcium alors que dans la seconde, le plomb est associé au chlore. Ces minéraux différents posséderont des habitus cristallins différents et des volumes variés. Cette variabilité entraîne des modifications de la structure de la couche de dépôts et de l'agencement des minéraux les uns avec les autres. Il existe donc un lien entre la composition des dépôts et leur morphologie.

Tableau 15 : Composition chimique élémentaire, moyenne (μ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes des dépôts de surface

| | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | PbO |
|------|----------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------|-----|--------------------------------|------|
| Ou1a | μ | 0,8 | 0,6 | 3,0 | 14,9 | 10,9 | 2,9 | 0,5 | 4,0 | | 2,4 | 57,3 |
| | σ | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,2 | 0,3 | 0,5 | 0,1 | 0,3 | | 0,6 | 1,7 |
| Ou2b | μ | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 40,5 | 10,1 | 7,1 | 0,6 | 28,2 | 0,5 | 0,3 | 9,5 |
| | σ | 0,3 | 0,5 | 1,2 | 21,4 | 5,1 | 14,2 | 0,4 | 13,2 | 0,6 | 0,3 | 5,7 |
| Ev1a | μ | 1,4 | 3,6 | 2,3 | 12,9 | 16,5 | 5,7 | 2,0 | 7,6 | 1,4 | 1,3 | 42,8 |
| | σ | 0,3 | 1,6 | 1,9 | 5,4 | 3,0 | 0,8 | 0,6 | 1,5 | 0,6 | 0,8 | 5,5 |
| Ev3a | μ | 1,0 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | | 2,0 | | 1,1 | | 0,7 | 91,8 |
| | σ | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | | 0,3 | | 0,1 | | 0,2 | 1,7 |
| Ev3b | μ | 0,6 | 0,2 | 0,3 | 1,8 | | 24,2 | 1,3 | 1,6 | | 0,3 | 68,8 |
| | σ | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 1,6 | | 11,6 | 2,8 | 2,0 | | 0,5 | 13,5 |

Il existe une relation entre la composition/morphologie des dépôts de surface riche en plomb et la présence de cet élément dans la couche lixiviée. Les concentrations en plomb les plus faibles dans la couche modifiée (0,6 %) sont observées pour les échantillons Ev3 qui possèdent pourtant les dépôts de surface les plus concentrés en plomb. On peut supposer que pour les dépôts constitués quasi-exclusivement de plomb, il ne sera pas associé à d'autres éléments et sera donc probablement sous forme d'oxydes. Les échantillons Ou1a, Ou2b et Ev1a, possèdent des dépôts de surface moins riches en plomb de compositions plus complexes. Pour ces verres, on retrouve des concentrations importantes de plomb dans la couche altérée. Ces observations montrent bien que le plomb a pu être transporté à l'intérieur de l'échantillon beaucoup plus facilement dans le second cas. Les dépôts de surface de ces échantillons sont donc plus solubles et peuvent s'infiltrer par les fissures dans la couche modifiée.

3.2.2.3. Epaisseur de la couche modifiée

La quantification de l'épaisseur de la couche altérée a été réalisée sur tous les échantillons à disposition (Tableau 16). Celle-ci a été menée à partir des clichés de la couche modifiée acquis sur la totalité de chaque échantillon. Ainsi, en fonction de la longueur de la coupe transversale étudiée, 12 à 57 clichés ont été traités, afin d'établir le pourcentage surfacique d'altération de chaque zone analysée puis de tout l'échantillon (moyenne) (§ 2.2.4.3). On calcule une épaisseur moyenne en faisant l'hypothèse d'une couche rectangulaire régulière.

Cette méthode surfacique est plus représentative et plus fiable qu'une mesure ponctuelle de l'épaisseur des couches modifiées compactes car elle permet une analyse de toute la section transversale même dans une couche très fracturée. En revanche, elle atteint sa limite quand la couche modifiée présente des hétérogénéités à l'échelle micrométrique (zone non altérée, points de corrosion...). Dans ce cas, le volume de verre altéré par rapport à la surface est très limité. La méthode surfacique indiquera une valeur d'épaisseur très faible même si leur épaisseur maximale d'altération est non négligeable. Afin de se détacher de ce biais pour des échantillons à

couches très hétérogènes, discontinues à structure arborescente (Ou5b, EV1a et Ev3), les mesures ponctuelles des épaisseurs maximales et minimales sont effectuées.

Les mesures d'épaisseurs surfaciques moyennes, les épaisseurs minimales et maximales d'altération sont reportées dans le Tableau 16. Les valeurs moyennes sont très dispersées :

- Il existe une forte variabilité inter-échantillon pour un même édifice : pour l'église St-Ouen, elles vont de 1,8 μm à 83,2 μm , et pour la cathédrale d'Evreux, de 1,7 μm à 66,6 μm .
- Il existe une forte variabilité intra-échantillon; pour Ev2 les valeurs sont de 1,7 μm pour l'échantillon « a » et 50 μm pour l'échantillon « b ».

Si l'on compare les verres du XIII^{ème} siècle (SP) à ceux du XIV^{ème} siècle (Ou et Ev), on relève des valeurs moyennes supérieures pour certains de ces derniers, alors qu'on s'attendrait à des valeurs inférieures dans tous les cas. Du fait des morphologies d'altérations très différentes et des éventuelles pertes liées soit à l'altération soit à d'anciennes restaurations, il n'est pas possible de corrélérer directement l'épaisseur moyenne d'altération avec le temps d'exposition des verres ou leur composition initiale (qui détermine leur altérabilité). Il convient plutôt de comparer entre elles uniquement les épaisseurs pour les verres dont les couches modifiées possèdent des caractéristiques morphologiques similaires.

Tableau 16 : Largeur (en cm) des échantillons et épaisseur (en μm) des couches modifiées présentes en face externe des échantillons mesurées sur des coupes transversales. Valeurs des épaisseurs moyennes, min, max et écart type.

| Echantillon | Longueur de la coupe (en cm) | Largeur des champs d'analyse (en μm) | Epaisseur de la couche modifiée (en μm) | | | |
|-------------|------------------------------|--|---|-------------|-------|--------|
| | | | Min | Moy | Max | E-type |
| Ou1a | 0,43 | 285 | 0 | 1,8 | 41,6 | 2,1 |
| Ou2a | 1,20 | 570 | 0 | 43,3 | 126,5 | 36,9 |
| Ou2b | 1,98 | 570 | 0 | 83,2 | 228,2 | 51,0 |
| Ou4b | 0,69 | 285 | 18,8 | 36,3 | 52,9 | 10,2 |
| Ou5a | 0,78 | 285 | 10,7 | 46,7 | 83,8 | 20,5 |
| Ou5b | 0,36 | 190 | 0 | 21,8 | 111,2 | 29,1 |
| Ev1a | 0,42 | 420 | 0 | 11,9 | 192,9 | 10,6 |
| Ev1b | 0,55 | 570 | 41,8 | 66,6 | 125,9 | 15,4 |
| Ev2a | 1,03 | 570 | 0,0 | 1,7 | 9,6 | 2,7 |
| Ev2b | 0,77 | 285 | 30,9 | 50,0 | 68,2 | 10,3 |
| Ev3a | 0,51 | 285 | 0,0 | 12,3 | 142,0 | 19,9 |
| Ev3b | 0,46 | 570 | 0,0 | 8,0 | 136,8 | 9,6 |
| SP1a | 1,20 | 380 | 18,9 | 41,9 | 88,7 | 14,8 |
| SP1b | 1,15 | 380 | 24,1 | 49,0 | 80,2 | 14,3 |

Pour six échantillons, possédant une couche discontinue avec des morphologies arborescentes et intermédiaires (Ou1a, Ou5b, Ev2a, Ev3 a et b, Ev1a), les épaisseurs moyennes de couche modifiée sont faibles. Ou1a et Ev2a présentent des épaisseurs moyennes inférieures à 2 μm (1,8 et 1,7 μm respectivement). Leurs épaisseurs maximales sont plus élevées, avec une valeur 5 fois plus importante pour Ev2a (9,6 μm) et jusqu'à 20 fois plus élevée pour Ou1a (41,6 μm). Les échantillons Ou5b, Ev1a, Ev3a et Ev3b, possèdent des valeurs de couche

modifiée de l'ordre de 10 μm d'épaisseur avec des valeurs respectives 21,8 μm , 11,9 μm , 12,3 μm et 8 μm . Leurs épaisseurs maximales sont toutefois beaucoup plus importantes, supérieures à la centaine de microns avec 111 μm pour Ou5b, 193 μm pour Ev1a, 142 μm pour Ev3a et 137 μm pour Ev3b. Ces différences entre les valeurs moyennes et maximales pour ces échantillons s'expliquent par l'hétérogénéité compositionnelle et l'alternance de verre sain / verre altéré, due à la morphologie arborescente de la couche modifiée. En effet sur tous ces échantillons, la couche modifiée est très discontinue selon la longueur de la coupe. La valeur de moyenne faible rend compte de cette faible étendue de l'altération une fois reportée à toute la surface. Les valeurs maximales élevées pour Ev1a et Ev3a et b nous permettent en revanche d'évaluer l'altération en profondeur.

Les échantillons Ou2a et Ou2b, caractérisés par une couche discontinue intermédiaire ou compacte, montrent des épaisseurs moyennes plus grandes, 43,3 μm , 82,3 μm . Leurs épaisseurs maximales sont du même ordre que les échantillons précédents, supérieure à 100 μm . Les différences entre les valeurs moyennes et maximales pour ces échantillons sont moins marquées. On ne retrouve la couche modifiée que ponctuellement sous la longueur du verre mais celle-ci est beaucoup plus étendue et compacte. Il n'y a pas ou peu d'alternance de verre sain/verre altéré au sein de la couche en profondeur. Pour ces résultats, les valeurs moyennes peuvent être considérées conjointement aux valeurs maximales.

Enfin, on peut regrouper les échantillons restants dans une dernière catégorie. SP1a, SP1b, EV2b, Ev1b, Ou5a et Ou4b possèdent des morphologies de couches modifiées similaires, à savoir continue et intermédiaire à compacte (§ 3.2.2.1). Pour ces échantillons, les valeurs minimales sont supérieures à 10 μm . Les valeurs maximales sont plus faibles que pour les échantillons précédents, et seul Ev1b possède un maximum supérieur à 100 μm . Les valeurs moyennes donnent une information significative sur les épaisseurs d'altérations à elles-seules car, la couche modifiée est de géométrie plane et couvre la totalité de l'échantillon. Si l'on compare pour cette série seulement les verres du XIII^{ème} siècle (SP) à ceux du XIV^{ème} siècle (Ou et Ev), on relève toutefois des valeurs moyennes supérieures pour les échantillons Ev par rapport à SP. Or, on sait que ces échantillons ont non seulement subi la perte de leur surface originelle mais qu'ils ont également fait l'objet de restaurations, au cours desquelles une partie du verre a été retirée. Les valeurs d'épaisseur obtenues pour les verres ayant subi une restauration sont donc plus faibles que les épaisseurs réelles et ne peuvent donc pas être reliées au temps d'exposition des verres en soi.

3.2.3. Conclusions de l'étude à l'échelle microscopique

Un premier classement des échantillons a déjà été réalisé au § 3.2.2.3. Toutefois, cette première classification se base exclusivement sur des critères subjectifs, à savoir la morphologie de la couche. En introduisant aussi des valeurs numériques certaines, c'est-à-dire, l'épaisseur de

la couche modifiée, via l'analyse en composante principale (ACP) une nouvelle classification est mise en place. L'ACP (Figure 43 a) montre très clairement qu'il existe une forte corrélation entre l'épaisseur minimale de la couche et sa discontinuité, en effet, si la couche présente des minima très faibles, elle sera discontinue. Ces deux critères sont également corrélés à l'homogénéité de la couche, les compositions les plus homogènes auront tendance à être observées pour les couches continues. Il existe également une forte corrélation entre l'épaisseur moyenne de la couche et le critère de compacité de celle-ci. Si la couche n'est pas compacte et présente une morphologie arborescente, l'épaisseur moyenne chutera fortement. L'axe F1 est associé à tous ces critères et contribue à la description morphologique de la couche. L'axe F2 est, pour sa part, associé principalement à l'épaisseur maximale.

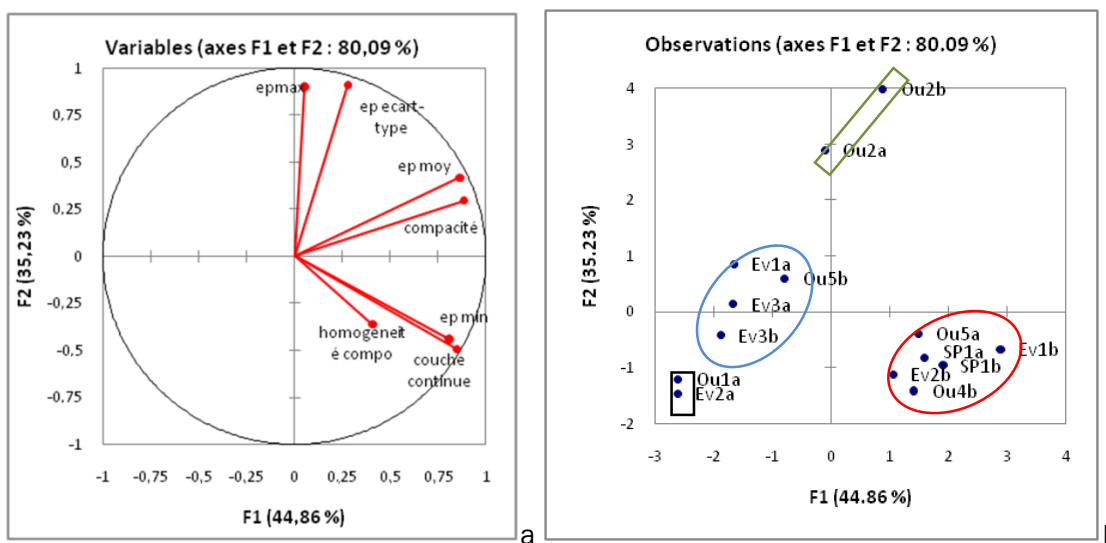


Figure 43: Analyse en composante principale des morphologies des couches modifiées des verres de vitraux, représentation des relations entre les différents critères (a) et classification des échantillons (b)

La Figure 43 b montre le résultat obtenu en appliquant cette nouvelle classification: les verres présentant une couche continue, homogène et compacte (encerclés en rouge) et montrent en outre des épaisseurs maximales restreintes. Les échantillons Ou1a et Ev2a pour lesquels l'altération est très faible (rectangle noir), possèdent des morphologies proches des échantillons Ev3, Ev1a et Ou5b (cercle bleu). Ces derniers possèdent des couches d'altération, discontinues, peu compactes (arborescente à intermédiaire, Tableau 12) et relativement hétérogènes. La faible compacité est toutefois associée à des épaisseurs maximales d'altération plus élevées que pour les couches continues. Enfin, on peut distinguer les échantillons Ou2 (rectangle vert), qui présentent une morphologie de couche modifiée qui leur est propre : compacte, hétérogène et discontinue, avec des valeurs maximales très grandes.

Grâce aux deux critères principaux (épaisseur maximale et continuité/compacité), qui ont permis de décrire les verres, on peut de façon relativement simple relier morphologie composition et altérabilité des verres (Figure 44). Pour quantifier l'altérabilité des verres, on a choisi le paramètre $-\Delta G$. En effet, il permet de prendre en compte tous les éléments présents

sans introduire de biais liés aux rôles supposés des éléments dans le verre (formateur/modificateur/stabilisateur), comme peut le faire NBO/T. Cette particularité du paramètre lui confère une meilleure sensibilité aux concentrations de phosphore, fer, manganèse... La morphologie est ici associée à l'altérabilité du verre, représenté par le critère $-\Delta G$, selon l'axe F1. Les verres les plus altérables présenteront donc les morphologies d'altération les plus compactes, homogènes et continues. La perte des cations modificateurs, représentée par l'indice de déalcalinisation (I. D-alc.), suit l'axe F2 et est corrélée à l'épaisseur maximale d'altération (Figure 44 a). Comme on pouvait le penser, les couches modifiées de grandes épaisseurs possèdent donc les compositions les plus dépourvues en cations modificateurs. Les couches compactes et présentes sur toute la surface ne sont pas nécessairement les plus lixiviées. A nouveau, une ségrégation s'opère entre les échantillons de verres présentant une couche continue, homogène et compacte (cercle rouge) et ceux possédant des couches d'altération discontinues (rectangle bleu) (Figure 44 b). On peut noter que pour les seconds, la compacité de couche n'est plus un critère discriminant puisque Ou2 est associé aux autres échantillons.

Pour les échantillons Ou2, Ev3 et SP1, on observe des comportements similaires entre les pièces a et b, ainsi des compositions initiales semblables. Toutefois, pour les échantillons Ou5, Ev1 et Ev2, les pièces a et b se comportent différemment avec, dans certains cas, une variabilité de compositions initiales tout à fait similaire à Ou2, Ev3 et SP1. L'hypothèse la plus évidente pour expliquer ces différences est donc la distance des deux pièces sur l'échantillon de départ, plus ils sont éloignés plus les différences de compositions peuvent être significatives. En effet, la taille et l'orientation du verre sur le panneau pourra dans certains cas favoriser l'altération des zones hautes ou basses, proches ou éloignées des éléments de la structure du panneau.

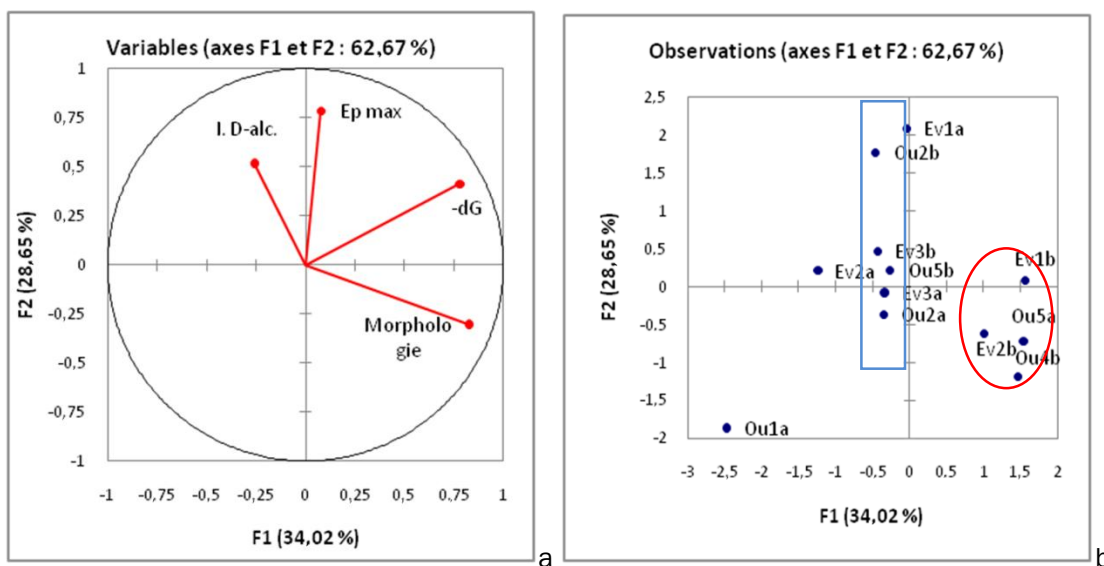


Figure 44: Analyse en composante principale des relations entre la composition du verre, de la couche modifiée et la morphologie de celle-ci, représentation des relations entre les différents critères (a) et classification des échantillons (b). « I.D-alc » est l'indice de dé-alcalinisation.

Dans la littérature (Sterpenich et Libourel 2001), les différentes morphologies d'altérations continues/discontinues sont considérées comme des étapes successives de l'altération et les différences expliquées par plusieurs stades mis en place au cours du temps (Figure 45). Ce cas de figure est vérifié pour l'échantillon Ou2, pour lequel on peut supposer en effet qu'avec le temps, les altérations ponctuelles (forme radiale) ont couvert toute la surface du verre. Cependant, le modèle proposé ne permet pas d'expliquer les très grandes différences de morphologie observées sur les autres échantillons du corpus et ayant subi un temps d'altération similaire. Les différences de morphologie de la couche modifiée sont, comme démontré précédemment, dépendantes de l'altérabilité du verre. Il est donc possible d'émettre des réserves quant à l'universalité des étapes proposées par ce modèle.

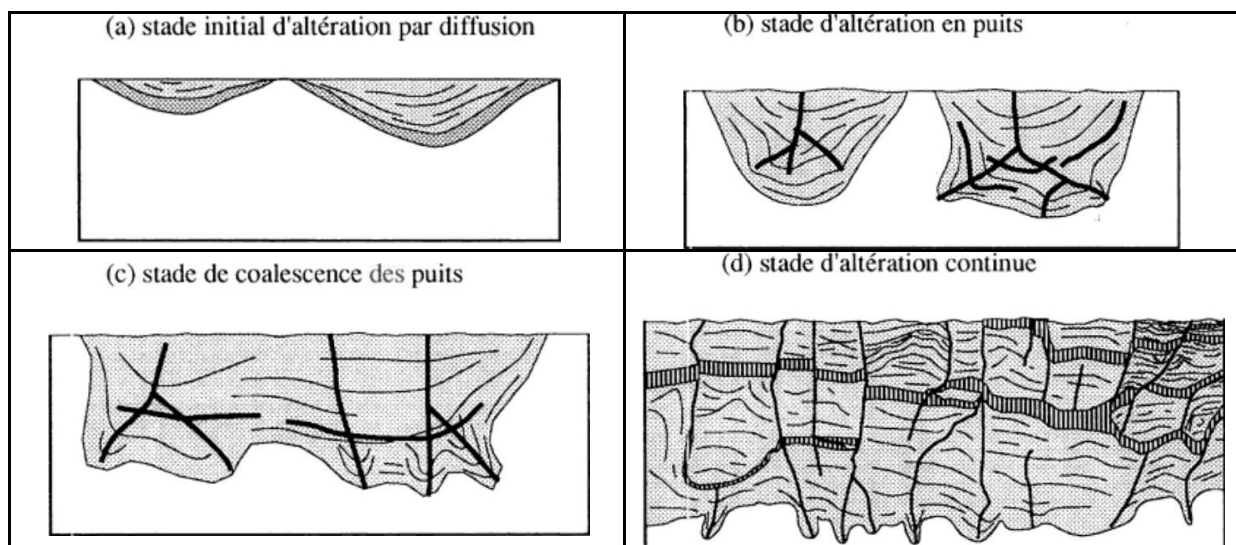


Figure 45: Schéma de développement de l'altération dans Sterpenich 1998.

Pour les verres les plus altérables, en effet, on n'observe pas la présence de puits d'altération (Figure 45 b) et le front d'altération semble être quasi parallèle à la surface. Les observations effectuées mènent à penser que pour un verre plus altérable, la couche modifiée se mettra en place plus rapidement et donc quasi simultanément sur tous les points de la surface du verre. Dans ce cas et pour une part non négligeable des verres de vitraux peu durables, les étapes (a), (b) et (c) du schéma de la Figure 45 sont confondues, et la couche sera donc plus uniforme, compacte et homogène. Pour ce type de verres, la vitesse à laquelle les mécanismes d'altération se mettent en place sera donc plus grande.

3.3. Observation des échantillons de verres de vitraux médiévaux à l'échelle nanométrique

L'étude à micro-échelle a permis de caractériser individuellement tous les vitraux du corpus et de les classer en fonction de leur morphologie. Cette approche traditionnelle de la caractérisation a permis de confirmer la mise en place de processus déjà identifiés dans la

littérature. Des questions subsistent quant à l'évolution de la couche altérée, notamment l'impact des disparités locales de composition sur l'altération, l'impact de l'altération sur la modification de la structure interne du verre ou encore la succession des processus au cours de l'évolution de la couche altérée (chronologie de mise en place des faciès). Afin d'y répondre, on a choisi de s'orienter vers une étude à la nanoéchelle. Pour certains verres, les couches d'altération possèdent des morphologies bien particulières (arborescentes et intermédiaires) et semblent se mettre en place dans des zones bien localisées. La création de ces zones d'altération préférentielles pourrait être due à une variabilité de composition préexistante dans le verre sain, qui est trop fine pour être identifiée à l'échelle micrométrique. L'étude nanoéchelle va permettre, entre autre, de mettre en évidence des hétérogénéités fines de composition initiale ou induites par l'altération et leur influence éventuelle sur l'altération préférentielle. Cette hypothèse pourra notamment être comparée avec l'influence de l'état de surface.

3.3.1. Structure des phases composant les couches superficielles

L'observation des couches d'altération (couches modifiées) à l'échelle nanométrique a été menée sur une partie des échantillons du corpus. L'analyse a été réalisée soit sur coupe transversale soit à la surface des échantillons intacts. Même si pour ces techniques, l'aire d'analyse est d'échelle micrométrique, on parle d'études à l'échelle nanométrique car elles renseignent sur la structure interne des composés, via les interactions rayonnement/matériaux. Les longueurs d'ondes utilisées sont de l'ordre de la centaine au dixième de nanomètre.

3.3.1.1. Etude de la minéralogie des dépôts de surface par μ DRX

Au cours de cette étude, quatre échantillons de verres anciens ont été analysés par μ DRX : Ou2b, Ev3, Ou5a, Ev1. Ces analyses ont été effectuées directement sur la surface externe des verres sans nécessiter de préparation préalable. Les analyses ont permis de mettre en évidence la présence de minéraux et de les identifier pour trois de ces échantillons (à l'exception d'Ou5) (Tableau 17). Ceci est cohérent avec les résultats du paragraphe précédent (§ 3.2.2) où les analyses microscopiques ne montraient pas la présence de dépôts en surface des échantillons issus d'Ou5. Les trois échantillons Ou2, Ev1 (Figure 46) et Ev3 présentent du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et les deux échantillons d'Evreux de la syngénite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Tableau 17: Minéraux mis en évidence en surface des vitraux μ DRX (en gris)

| | gypse | syngénite | silice indéterminée | anhydrite | quartz | stevensite |
|-----|-------|-----------|---------------------|-----------|--------|------------|
| Ou2 | | | | | | |
| Ev3 | | | | | | |
| Ev1 | | | | | | |
| Ou5 | | | | | | |

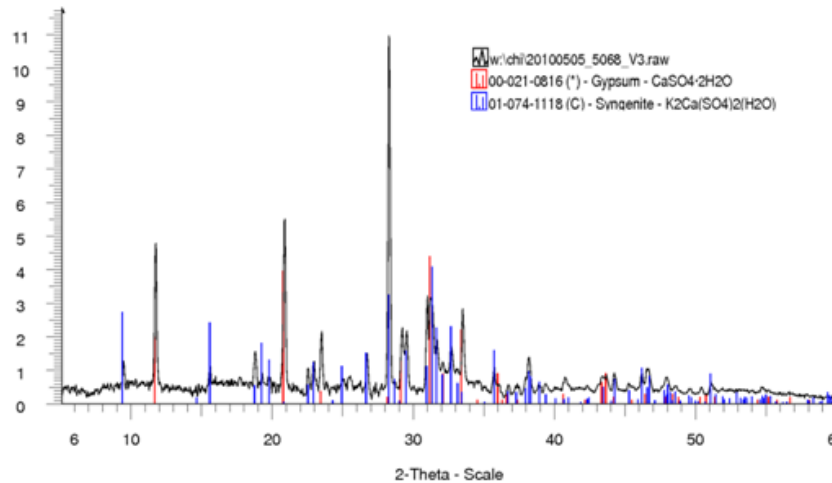


Figure 46: Diffractogramme de la surface de l'échantillon Ev1

On retrouve également en surface des échantillons Ou2 et Ev3 différents silicates, réciproquement la silice indéterminée, le quartz et la stevensite (phyllosilicate de la famille des smectites). L'échantillon Ev3 présente également des traces d'anhydrite (CaSO_4), à relier à la présence de gypse. Bien qu'aucun minéral riche en plomb n'ait été identifié en surface du verre comme on pourrait s'y attendre, les analyses μDRX ont permis d'observer des associations plus ou moins complexes de minéraux en surface des verres avec une prépondérance des sulfates de calcium et sulfates de calcium et potassium qui sont des produits d'altération connus pour les verres silico-calco-potassiques (Perez y Jorba, 1993). D'autre part, certaines argiles, dont les smectites ont été identifiées comme de possibles phases d'altération des verres, notamment en milieu confiné (Frugier 2006, Stroncik et Schmincke 2001, Crovisier 2003). Ces phases argileuses, peuvent également être issues du dépôt atmosphérique de particules d'origine terrigène, de même que les tectosilicates (quartz et silice indéterminée). Une discrimination de ces différentes origines n'est pas possible à ce stade.

3.3.1.2. Etude des dépôts et de la structure par spectroscopie RAMAN

Des analyses par spectroscopie RAMAN ont été menées pour tous les échantillons de verres anciens, soit sur des coupes transversales, soit sur la surface de l'échantillon massif. Il s'est avéré que, pour la plupart des analyses, les échantillons ont montré une très forte fluorescence, masquant complètement le signal correspondant à la composition du verre (§ 2.2.8.). Pour les échantillons Ou2, Ou4, Ou5 et Ev3, bien qu'une partie des analyses n'ait pas été exploitable, certains spectres ont montré une fluorescence moindre. Des informations importantes ont pu ainsi être recueillies dans ce cas.

Pour chaque spectre exploitable acquis (8 pour Ou2, 11 pour Ou4b, 5 pour Ou5 et 8 pour Ev3), deux zones spectrales ont été sélectionnées : la première entre 200 et 1400 cm^{-1} et la seconde autour de 3000 cm^{-1} . Les zones spectrales ont été choisies afin d'observer les

modifications de la structure du verre engendrées par l'altération (§2.2.8.), mais ont également permis d'identifier la présence de minéraux en surface du verre.

Pour chacun de ces quatre échantillons, les différents spectres obtenus entre 200 et 1400 cm^{-1} montrent un signal similaire. Les spectres caractéristiques de chaque échantillon sont présentés en Figure 47. L'étude de l'échantillon Ou4b permet d'observer plus précisément les modifications de structures liées à l'altération. En effet, sur cet échantillon, plusieurs spectres ont été acquis en fonction de la profondeur (figure 23 b). Les résultats sont comparés aux spectres obtenus au cœur du verre (verre sain) (Figure 48 a). On observe une disparition complète de la bande (4), semblant indiquer le départ de potassium. La bande (3), quant à elle, bien que plus faible, est toujours présente sur les spectres Ou4-3, 5, 8, 10 et 11, ce qui pourrait montrer que dans le verre altéré, le calcium est conservé préférentiellement au potassium. Ces deux modifications montrent donc une déalkalinisation au niveau de la sub-surface du verre.

On note également sur ces 5 spectres l'apparition d'une bande située entre 300 et 500 cm^{-1} (1). Celle-ci est associée aux vibrations de courbure de la structure polymérisée Q4, les liaisons Si-O-Si. Elle est absente au cœur de l'échantillon, mais présente en sub-surface alors que la bande (2) disparaît. Cette substitution semble l'indice de la disparition dans le verre altéré de silice dépolymérisé au profit de silice polymérisé. Le remplacement des Q2 et Q3 par des Q4 a pu déjà être interprété (Ledieu 2004, Robinet 2006) comme issu de la condensation des liaisons silanoles (Si-O-H). Une fois les modificateurs lixivés, le verre peut perdre ses protons (amenés par diffusion) et former de nouvelles liaisons Si-O-Si (nouveaux sites Q4). Cette modification indique donc une **recondensation de la matrice vitreuse**, et probablement la **formation d'un gel de silice**.

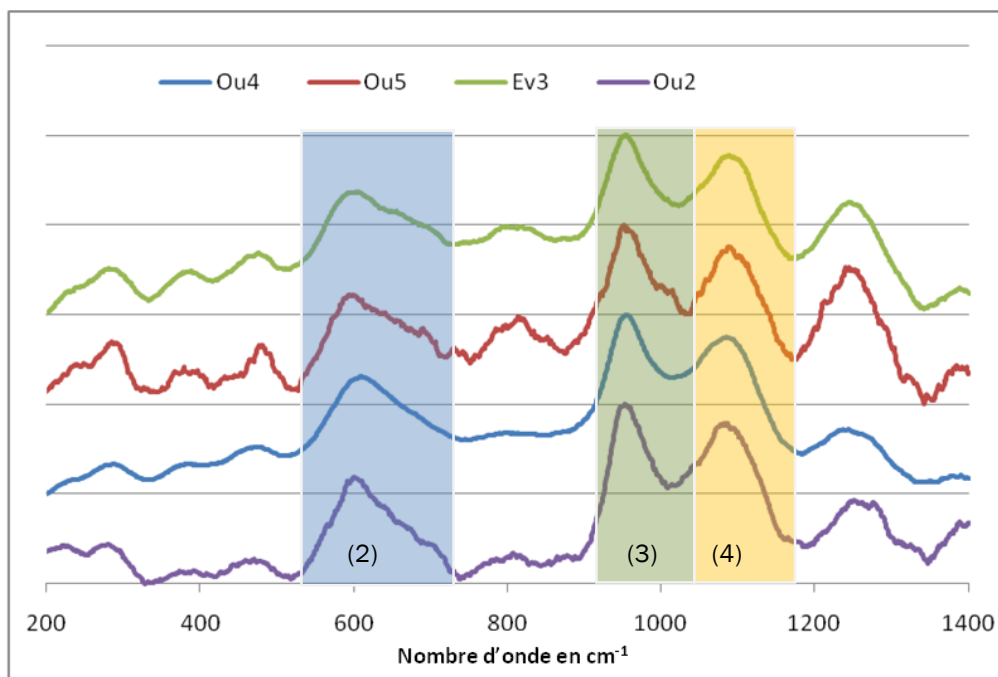


Figure 47: Spectres Raman obtenus pour les échantillons Ou2, Ou4, Ou5 et Ev3 entre 200 et 1400 cm^{-1}

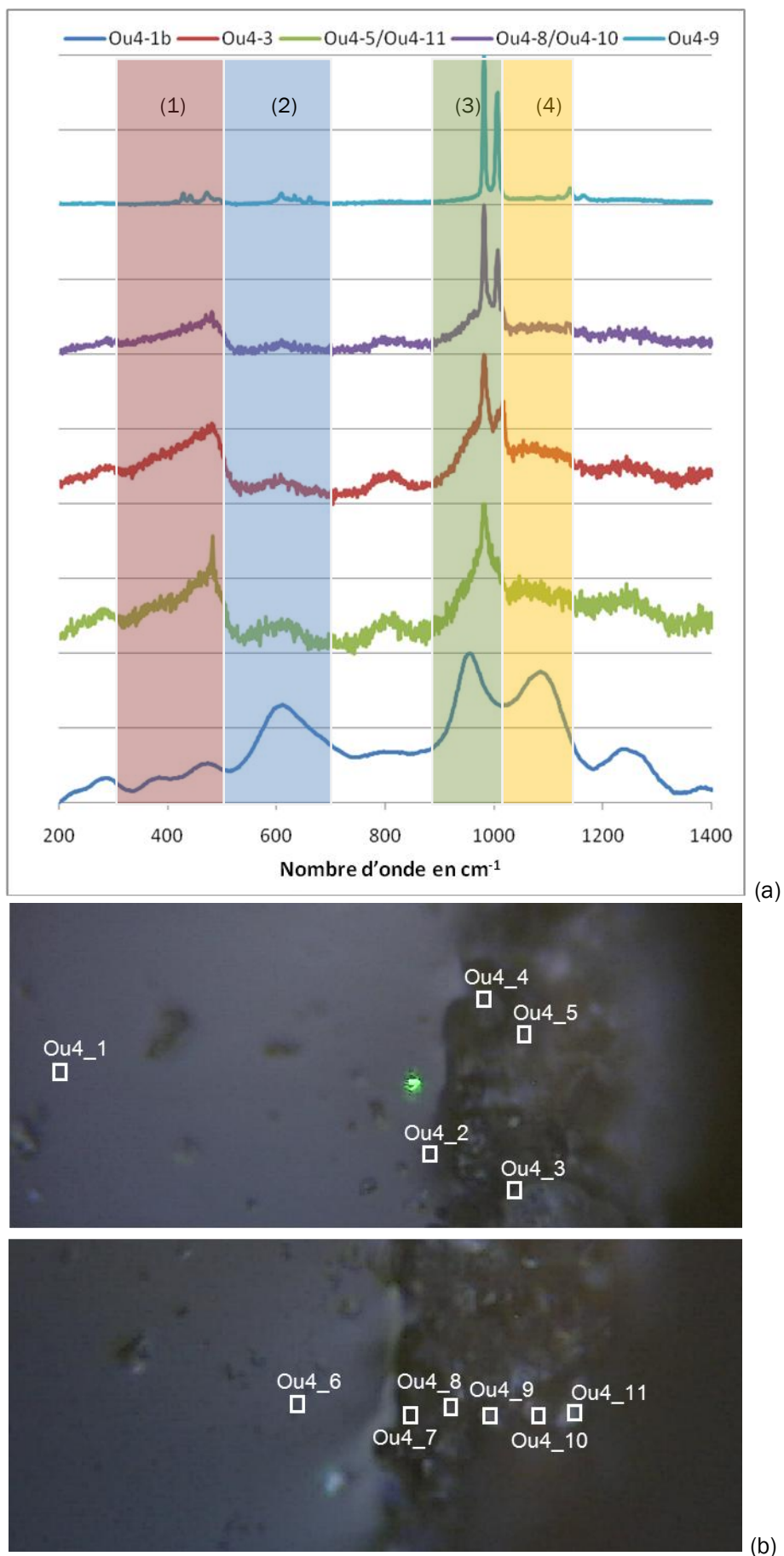


Figure 48: Spectres Raman obtenus pour l'échantillon Ou4 entre 200 et 1400 cm^{-1} (a) à différents points sur le verre (b) sain (à gauche) et altéré (droite)

Toujours pour l'échantillon Ou4b, les modifications de la bande spectrale située autour de 3000 cm^{-1} ont été étudiées. A ces longueurs d'onde, on peut observer l'hydratation du verre par la diffusion des cations H_3O^+ à l'intérieur de la matrice. Afin de mettre en évidence cette hydratation, le spectre obtenu au cœur de l'échantillon est soustrait des autres spectres effectués au sein de la couche modifiée. Les résultats (Figure 49) montrent clairement une croissance de la bande située entre 3220 et 3600 cm^{-1} , ce qui témoigne de l'**hydratation** du verre et donc de la lixiviation des zones de sub-surface.

Enfin, la Figure 48 permet de mettre en évidence la présence au sein de la couche lixiviée (pour Ou4- 5, 8, 9, 10 et 11), d'un minéral identifié comme de la syngénite (Annexe F).

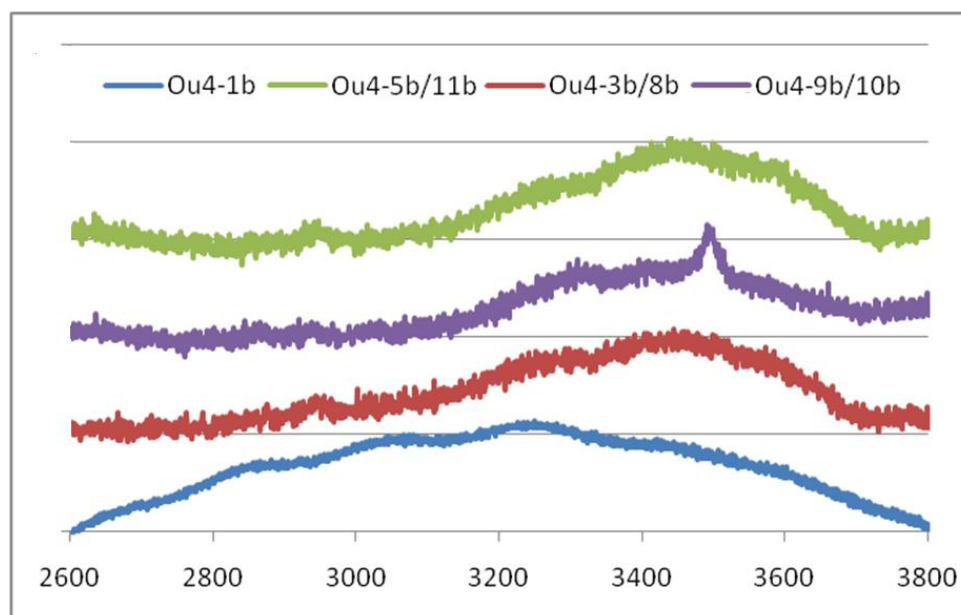


Figure 49: Spectres Raman obtenus pour l'échantillon Ou4 entre 2600 et 3800 cm^{-1} à différents points au sein de la couche modifiée (Figure 48)

Il faut noter que pour les autres échantillons, on observe également la présence de minéraux au sein de la couche modifiée. Notamment le gypse (Annexe F) a été identifié dans les spectres Ev3-2, Ou2-4, 5 et 6 (Figure 50). En revanche, une autre phase présente sur l'échantillon Ou2, n'a pas pu être identifiée avec certitude, il pourrait s'agir d'un pic associé à la présence d'anneaux de silice contenant quatre atomes de silicium (Robinet, 2006). Dans ce cas, ce pic peut être associé à la **recondensation de la matrice vitreuse**.

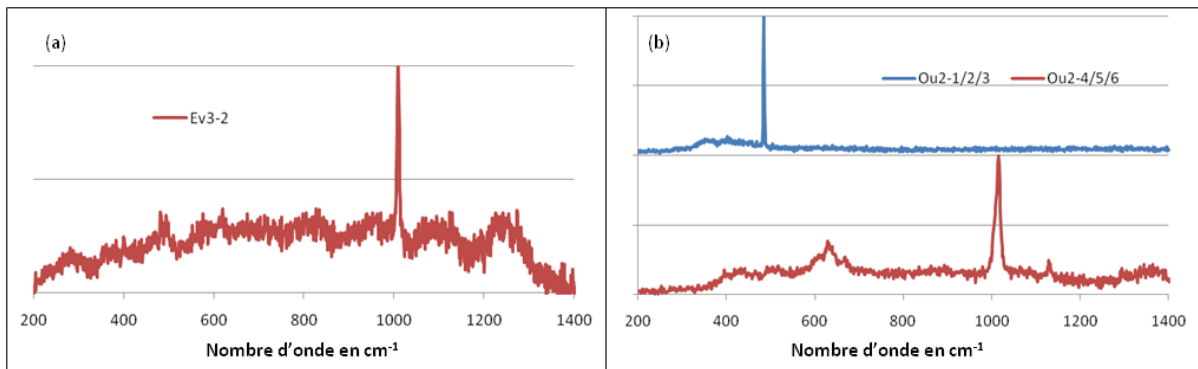


Figure 50 : Spectres Raman obtenus pour les échantillons Ev3 et Ou2 entre 200 et 1400 cm^{-1} au sein de la couche modifiée.

3.3.2. Etude de la couche modifiée, composition et structure, par MET

3.3.2.1. Choix et préparation des échantillons

Deux échantillons de verres anciens ont été sélectionnés pour effectuer ces analyses : OU2b et EV1b en raison de l'épaisseur de leur couches modifiées, suffisamment étendues et épaisses pour permettre la réalisation de coupes FIB. D'autre part, ces deux échantillons se caractérisent par une altérabilité différente, leur ΔG sont respectivement de -13 et $-17 \text{ kcal.mol}^{-1}$. De ce fait la morphologie de leurs couches d'altération est très différente. Ou2b possède une couche modifiée très hétérogène en composition, compacte, discontinue (Figure 38, Tableau 12), présentant une morphologie d'altération radiaire. On peut toujours observer une partie de sa surface originale, au-dessus de laquelle on retrouve une couche de dépôts discontinue. L'échantillon Ev1b présente, en revanche, une couche de composition homogène (à l'échelle micrométrique) traversée par un intense réseau de fissures qui en interrompent la continuité en formant des « blocs » à son sein (Figure 35, Tableau 12). La surface originale a été perdue sur la quasi-totalité de la coupe à cause de l'écaillage et en conséquence, on n'observe aucun dépôt. Dans les deux cas, l'interface entre la couche modifiée et le verre sain (front d'altération) présente une limite franche à l'échelle de l'analyse micrométrique. Pour chaque échantillon, trois lames FIB ont été réalisées : une première à l'intérieur de la couche modifiée, une seconde à l'interface entre le verre sain et la couche de façon à étudier le gradient de diffusion éventuellement présent au niveau du front d'altération (Figure 51) et enfin une troisième coupe à cœur afin de connaître la variabilité de composition du verre d'origine. Il est à noter que ces lames constituent des instantanées 2D de la couche d'altération ; mais dans les discussions qui suivent, on décrira souvent des figures tridimensionnelles. Pour ceci on effectue une extrapolation 3D des résultats : les lignes observées deviennent des plans et les aires deviennent des volumes.

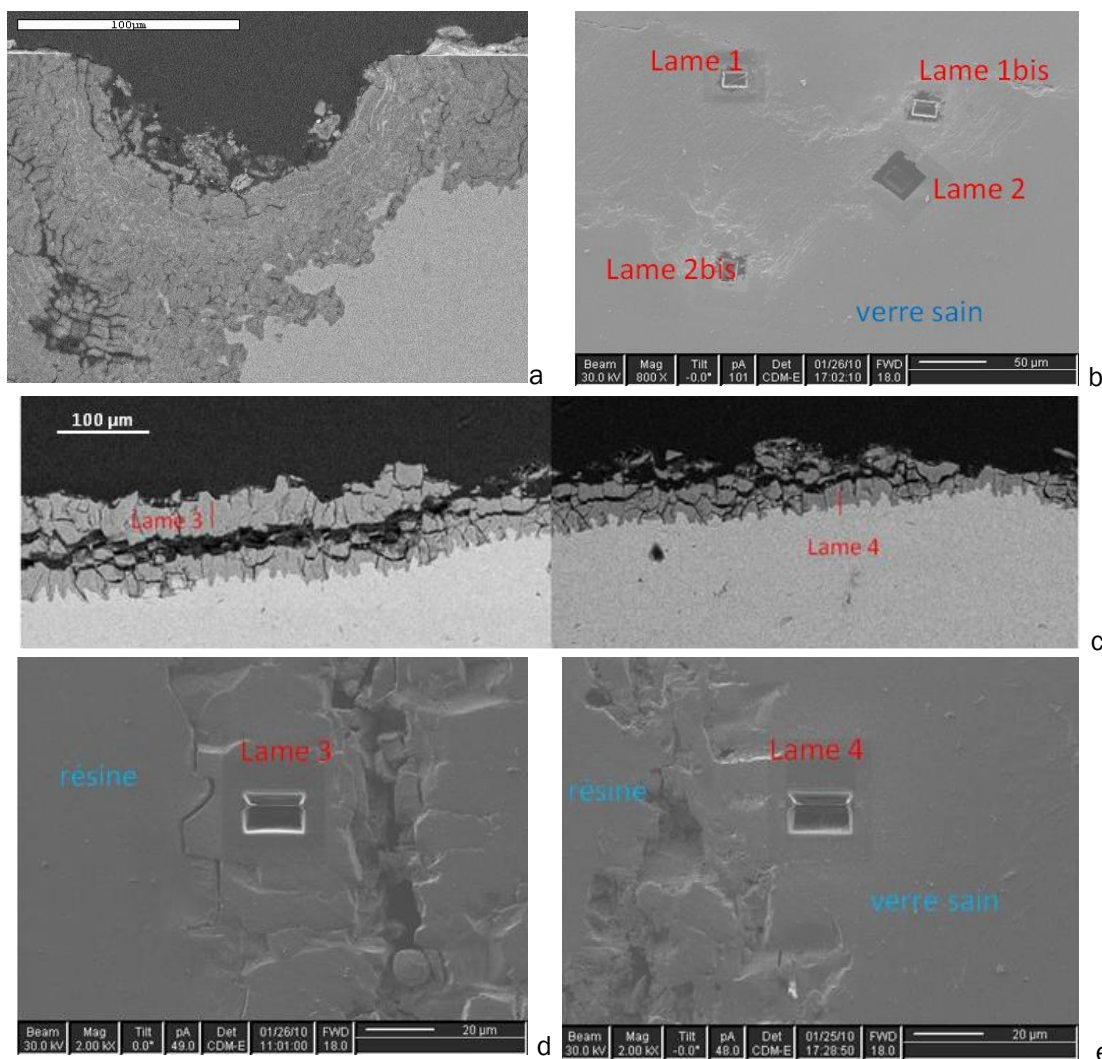


Figure 51: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une partie de la couche altérée : de l'échantillon Ou2b (a) et Ev1b (c). Localisation des lames FIB (image en mode électron secondaire (b) ; lame 1 (verre altéré) et lame 2 (à l'interface). 1bis et 2bis sont des essais de coupe FIB non aboutis. Localisation des lames FIB (images en mode électron secondaire) dans Ev1b pour la lame 3 de verre altéré (d) et la lame 4 à l'interface (e).

3.3.2.2. Observation des morphologies d'altération à nanoéchelle

L'observation très générale des coupes (Figure 52) permet très bien de différencier le verre altéré Ou2b, qui possède un très grand nombre de fissures et de veines de taille très variée, du verre altéré Ev1b pour lequel les altérations sont moins visibles. Les deux échantillons possèdent des faciès d'altération différents.

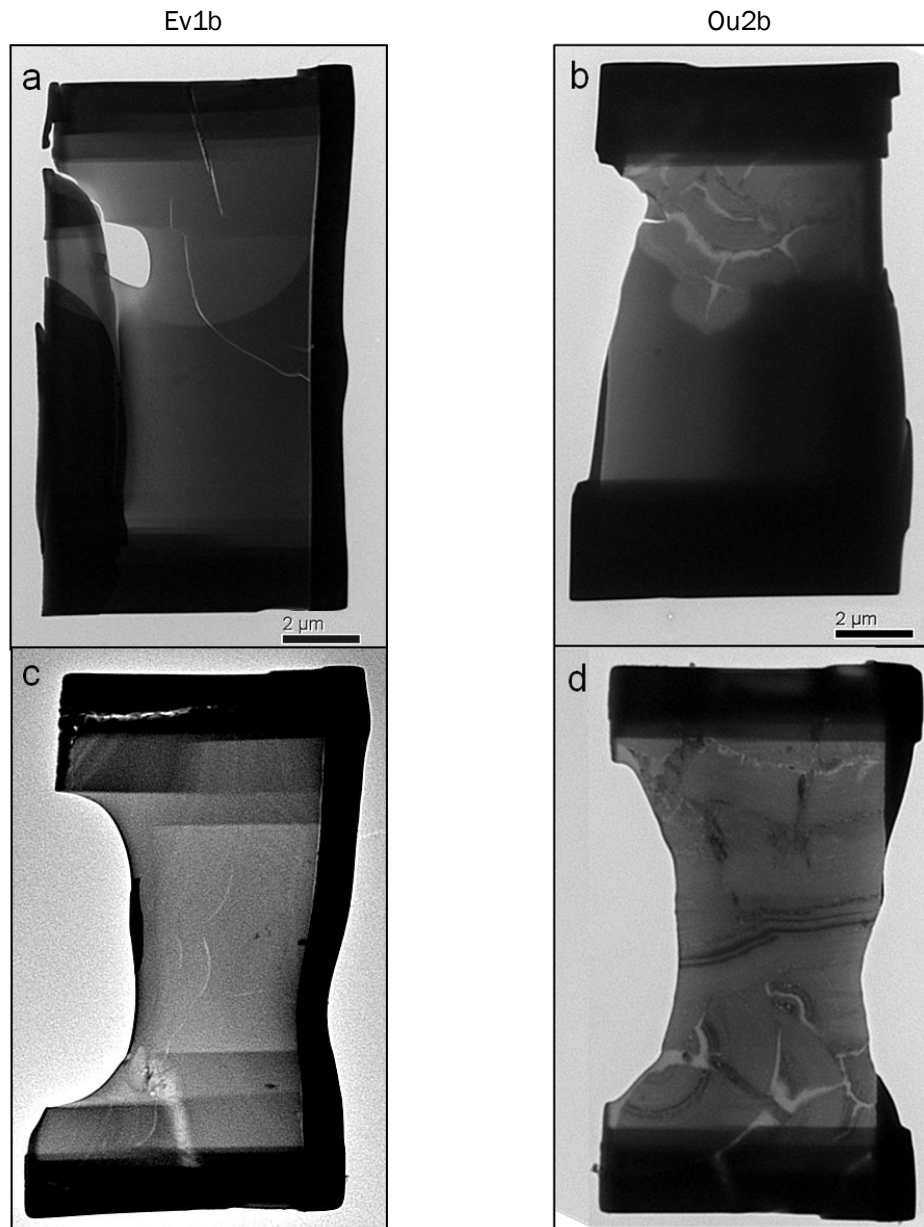


Figure 52: Clichés MET en mode champ clair des coupes FIB des coupes réalisées pour Ev1b et Ou2b à l'interface (a et b) et dans la couche altérée (c et d). Les lames sont orientées, de gauche à droite, selon un axe parallèle à la surface et, de haut en bas, de la surface vers le cœur du verre.

Si l'on observe à fort grossissement (Figure 53 et Figure 54), les deux échantillons présentent des morphologies d'altération concentriques et montrent une hétérogénéité compositionnelle qui se caractérise par l'alternance de bandes claires et sombres (à forte densité atomique). Ces hétérogénéités concentriques pourraient constituer des **phases de démixtion** induites par l'altération, puisque non observées dans le verre sain. Lors de l'altération, les différents éléments mobiles du verre vont pouvoir migrer au sein de la couche, cependant, afin que celle-ci conserve un équilibre structural, on peut supposer que certaines phases vont se reconcentrer dans des zones précises, par exemple au niveau de l'interface verre sain/verre altéré. Ainsi, les zones claires, qu'on appellera **lamines**, pourraient être des traces d'anciens fronts d'altération mis en place lorsque le verre retrouve un équilibre.

Au sein de cette couche, on note que les lamines présentent différentes orientations. Différents groupes de lamines peuvent se rencontrer. Ainsi il se formera soit une interphase « en discordance », soit une figure d'altération en V. Cette dernière résulte de la fusion des deux groupes de lamines (Figure 53 – quart gauche bas). On appellera, des groupes de lamines ayant la même direction : des **laminations**. On note que au sein d'une lamination, l'épaisseur des lamines est constante. Les laminations correspondent à des sous unités de diffusion au sein de la couche d'altération. Dans certains cas, la limite entre deux laminations est définie par des fissures qui vont forcer la mise en place de zones de diffusion physiquement indépendantes ; parfois ces fissures sont remplies de phases cristallisées. Ces figures montrent donc que l'avancée du front d'altération se fait de façon ponctuelle et radiaire.

Dans le cas d'Ou2b, plusieurs générations de laminations sont visibles (Figure 53). Les laminations sont généralement d'épaisseur variable allant de 1 à 4 μm . Au sein de ces laminations, on peut distinguer des lamines, dont l'épaisseur varie de 20 à 50 nm.

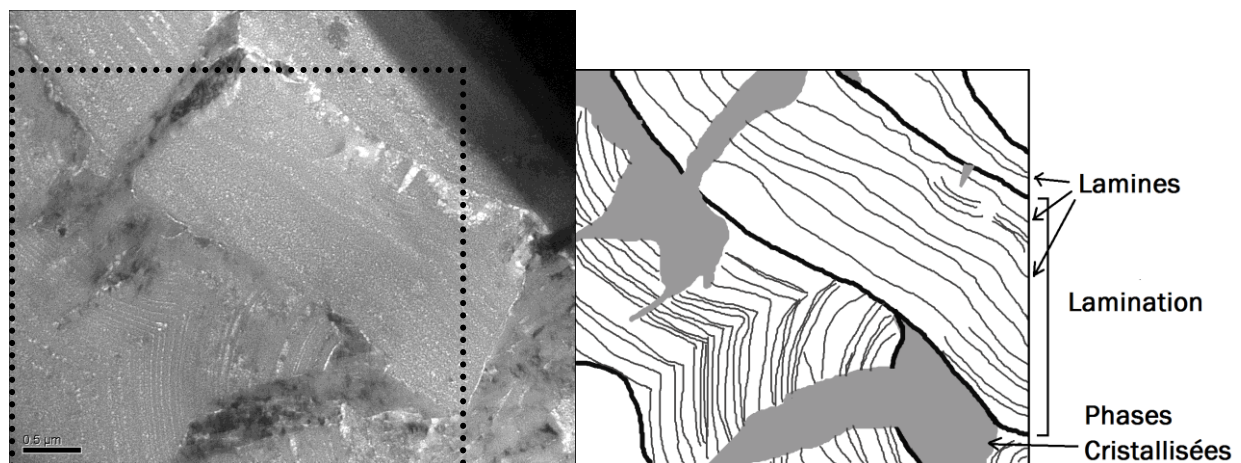


Figure 53: Image et schémas des laminations et lamines observées sur l'échantillon OU2b

L'échantillon Ev1b présente également des hétérogénéités (Figure 54) bien que les lamines semblent mises en place moins systématiquement que pour l'échantillon Ou2b. L'épaisseur des laminations est plus faible, de quelques centaines de nm jusqu'à 1 μm , et les lamines d'épaisseur moyenne comparables aux plus fines observées sur Ou2b, de l'ordre de 20 nm. Du fait de leur finesse et comme elles sont présentes en nombre plus réduit sur l'échantillon Ev1b, ces lamines n'étaient pas observables à l'échelle micrométrique. Cependant, leur présence sur Ev1b tend à montrer que ce verre présente aussi des hétérogénéités de composition et de structure au sein de sa couche altérée. A nanoéchelle, on ne peut plus parler de couche homogène pour ce verre.

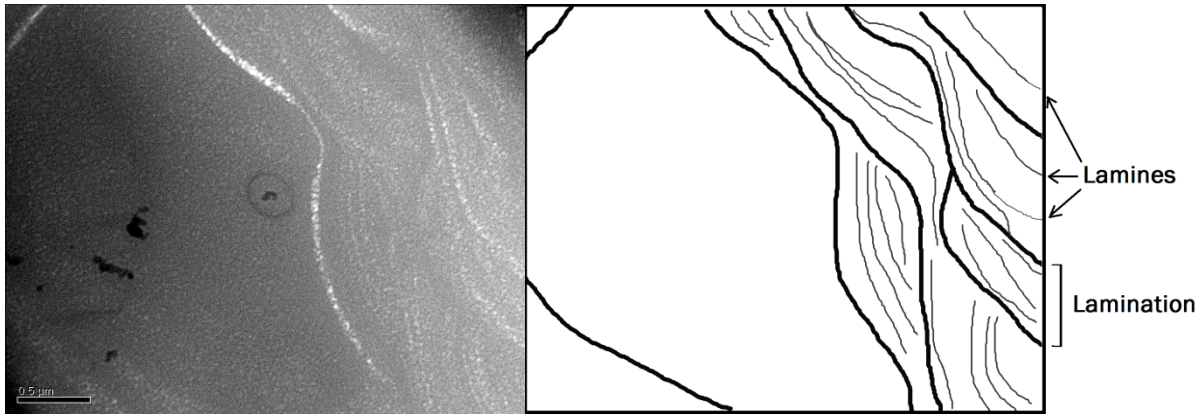


Figure 54: Image et schéma des laminations et lamines observées sur l'échantillon Ev1b

A partir de ces observations on peut effectuer un rapprochement des morphologies d'altérations des deux verres, différentes à micro-échelle, puisque des systèmes similaires de lamines/laminations sont observés sur les deux échantillons à nano-échelle. Ces lamines et laminations, étant des traces de précédent front d'altération du verre, démontrent que l'évolution de la couche modifiée ne se fait pas de façon linéaire. Si tel est le cas, le fort espacement des lamines dans le cas de Ev1b tend à montrer que le déplacement du front d'altération est plus constant que pour Ou2b. Pour ce dernier, en effet, les laminations plus nombreuses, témoigneraient de plusieurs cycles de diffusion. Cela pourrait être dû à des différences dans la vitesse de croissance de la couche altérée comme suggéré au chapitre 3.2.3.

Une étude des compositions de ces zones de diffusion, a été menée par STEM-EDS. En analysant deux laminations adjacentes dans le verre OU2b (Figure 55) on observe que les concentrations des alcalins et alcalino-terreux sont similaires dans les deux zones (haut et bas de la cartographie), de même que celle d'aluminium et de fer. La lamination basse est toutefois enrichie en silicium, oxygène et fluor et appauvri en carbone, plomb, soufre et phosphore, ce qui suggère un degré d'altération différent entre les deux laminations. Il semble que la lamination du haut (plus ancienne) présente une structure vitreuse enrichie en éléments exogènes et appauvrie en silice.

A l'échelle inférieure, l'étude des systèmes lamines/zone sombres montre une variabilité de composition (Figure 56, verre OU2b). Certains éléments sont présents dans les mêmes proportions très faibles dans les phases sombres et dans les lamines; c'est le cas du fer, du potassium, de l'aluminium, du sodium, du calcium et du magnésium. En correspondance des phases sombres parallèles aux lamines, localisées sur le profil autour de 65 et 85 nm de profondeur, on détecte des phases cristallisées riches en plomb et manganèse. En revanche, dans les phases situées autour de 110 nm, on observe du calcium associé au soufre ou au phosphore. Entre 100 et 120 nm, une plage, qui s'est révélée être cristallisée, montre des concentrations très élevées en calcium, associé non seulement au soufre et au phosphore en faible quantité, mais aussi à de fortes concentrations de carbone (non reporté sur le profil Figure

56). Ces zones correspondent aux fissures concordantes identifiées remplies de produits néoformés. Enfin, des nombreuses lamines (situées avant 20 nm, vers 50nm et 155 nm sur le profil) sont des foyers de concentration du phosphore et du soufre et sont appauvries en silicium par rapport aux phases sombres. Il en est de même sur l'échantillon Ev1b, où les lamines montrent un enrichissement systématique en phosphore et parfois en soufre (Annexe G). Ces concentrations élevées en phosphore semblent indiquer que cet élément se localise préférentiellement au niveau du front d'avancée de l'altération.

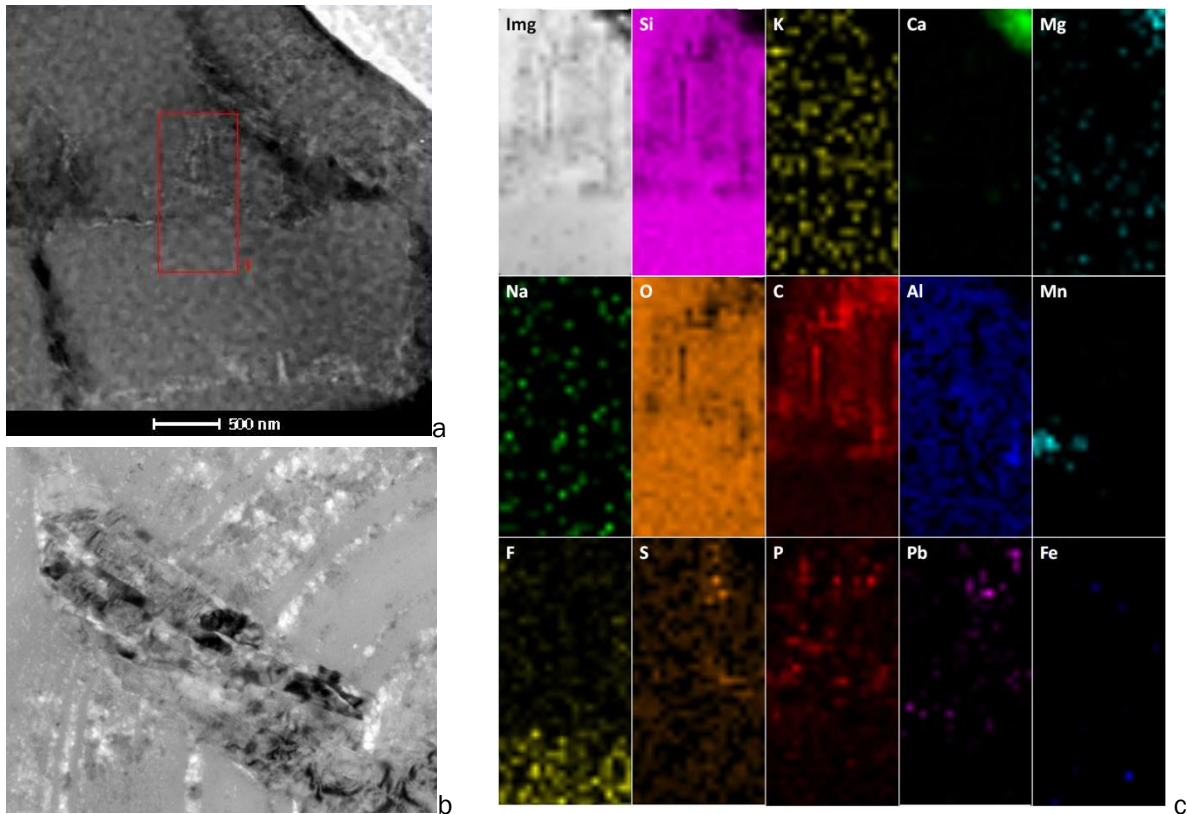


Figure 55: Image de la lame Ou2b (a), cartographie de la zone de l'image a encadrée en rouge (c) et détail de la zone cristallisée (b) (1 pixel = 25 nm)

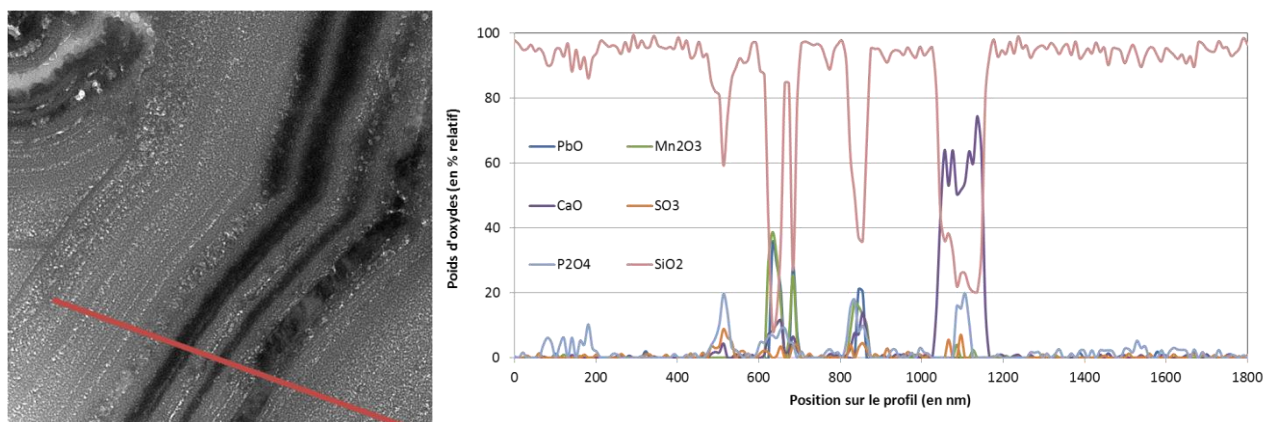


Figure 56: Profil des concentrations relatives (pourcentages d'oxydes) réalisée au niveau de laminations sur la lame Ou2b repéré à l'image par la ligne rouge (largeur de l'image 200 nm)

Comme à l'échelle micrométrique, des **fissures** sont présentes dans la couche d'altération. Une première série correspond à des fissures sécantes aux plans des lamines et laminations. L'orientation de ces dernières de part et d'autre de la fissure reste la même : ces fissures sont donc postérieures aux lamines et laminations. La lixiviation entraîne une fragilisation du verre via la création de nouvelles contraintes et l'exacerbation de celles préexistantes (fissures d'origine) dans la couche qui vont faciliter la rupture de celle-ci. Ces fissures s'apparentent aux **fissures de retraits**, comme celles perpendiculaires à la surface observées au MEB. Ces fissures permettent la migration des fluides atmosphériques plus en profondeur dans le verre et favorisent donc l'avancée du front d'altération par une accélération ou une reprise des processus d'altération.

La deuxième série présente une orientation parallèle aux laminations et dans certains cas elle en constitue les limites. Les fissures semblent se mettre en place par perte de cohésion du verre induite par la lixiviation. De la même façon que pour la première série, la lixiviation va faciliter la rupture de la couche selon les plans (structure continue) formés par les fronts d'altération (ou par les lamines). Ces fissures peuvent également se mettre en place aux interfaces discordantes. On retrouve donc deux types de fissures concentriques au front d'altération. Le premier type est formé à la limite des laminations, probablement antérieurs aux lamines et peut créer une nouvelle surface d'altération accessible aux fluides, et ainsi faciliter la mise en place de nouveau point d'origine pour l'avancée du front d'altération et l'accélération ou la reprise des processus. Il s'agit de **fissures discordantes**. Il n'est pas possible de déterminer si leur mise en place conduit à des changements d'orientation des lamines ou si le changement d'orientation contribue à la fragilisation du verre et à la formation de fissures. Le second type de fissures parallèles, localisé à l'intérieur des laminations, se forme le long d'une lamine particulièrement fragile et n'entraîne pas de changement d'orientation de celle-ci. Ces **fissures concordantes** sont donc formées postérieurement à la mise en place des lamines et laminations.

Toutes les fissures peuvent donc favoriser la séparation des séries de lamine et entraîner la formation des laminations. Toutefois, ces observations ne permettent pas de déterminer le facteur d'hétérogénéité pouvant conduire aux changements d'orientation des lamines. Une hypothèse pour expliquer ces différences est la variabilité de composition originelle du verre, celle-ci sera abordée dans le paragraphe suivant.

3.3.2.3. Etude de la variabilité de composition dans le verre sain

Pour certains verres, les couches d'altération possèdent des morphologies bien particulières (arborescentes et intermédiaires) et semblent se mettre en place dans des zones bien localisées. La création de ces zones d'altération préférentielles pourrait être due à une variabilité de composition préexistante dans le verre sain, qui est trop fine pour être identifiée à l'échelle micrométrique. L'étude nanoéchelle va permettre, entre autre, de mettre en évidence

des hétérogénéités fines de composition initiale ou induites par l'altération et leur influence éventuelle sur l'altération préférentielle. Cette hypothèse pourra notamment être comparée avec l'influence de l'état de surface.

L'étude en mode STEM a été réalisée sur les lames prélevées au cœur des verres. Chaque pointé englobe une zone d'analyse de 10 nm de diamètre. Les pointés sont espacés en moyenne de 15 nm et orientés dans 2 directions afin d'observer d'éventuels gradients de concentration (Figure 57). Pour l'échantillon Ou2b, 25 points ont été mesurés sur une zone de 300 nm par 300 nm, tandis que pour Ev1b, 15 points ont été mesurés sur deux zones de 50 nm par 50 nm et 50 nm par 150 nm.

Sur toutes ces zones, des écarts de composition importants sont enregistrés. En effet, la composition moyenne se caractérise par des écart-types importants (Tableau 18). Les hétérogénéités de composition chimique du verre sain montrent, qu'au moins à l'échelle de l'observation, la répartition des éléments modificateurs (K, Mg, Na) et formateurs (Si et Al) n'était pas homogène dans le verre initial. La distribution des éléments semble être aléatoire. Des zones très localisées dépourvues en formateurs existent et pourraient être les points de départ de l'altération comme suggéré au § 3.3.2.2.

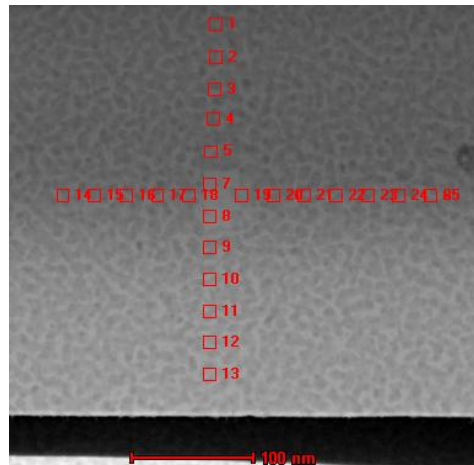


Figure 57 : Image MET en champ clair de la lame Ou2b à cœur et repères des pointés STEM. Les taches sombres circulaires sont des artéfacts (glace) créés par le refroidissement de l'échantillon.

Tableau 18 : Composition chimique élémentaire du verre sain, moyenne (μ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes obtenue par STEM-EDS.

| | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₄ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ |
|------|----------------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|------|-----|--------------------------------|
| Ou2b | μ (MET) | 2,3 | 7,1 | 1,3 | 61,4 | 3,9 | 0,3 | 9,8 | 12,7 | 0,6 | 0,5 |
| | σ (MET) | 0,7 | 0,9 | 0,5 | 4,2 | 1 | 0,3 | 1,2 | 1,6 | 0,4 | 0,4 |
| Ev1b | μ (MET) | 2,6 | 8,5 | 0,7 | 59,3 | 3,5 | 0,1 | 12 | 11,9 | 1,1 | 0,3 |
| | σ (MET) | 0,6 | 0,9 | 0,4 | 2,9 | 0,5 | 0,2 | 1,9 | 1,1 | 0,4 | 0,4 |

3.3.2.4. Etude de la zone d'interface

Une zone d'interface marque la limite entre une zone très altérée de faible densité atomique et une zone de plus forte densité, différences induites par la déalcalinisation du verre.

Pour l'échantillon OU2b, près de l'interface, on observe dans le verre altéré le même type de lamines et laminations que celles observées auparavant. Néanmoins, celles-ci semblent moins marquées et montrent moins de discontinuités que plus près de la surface du verre. En revanche, l'observation de ces lamines pour l'échantillon Ev1 est plus controversée. Contrairement aux observations MEB, à cette échelle, on remarque que l'interface entre le verre sain et le verre altéré est peu nette (zone diffuse) pour l'échantillon Ou2b, (Figure 58 a). A l'inverse pour l'échantillon Ev1b, l'interface entre les deux zones semble très nette (Figure 58 b).

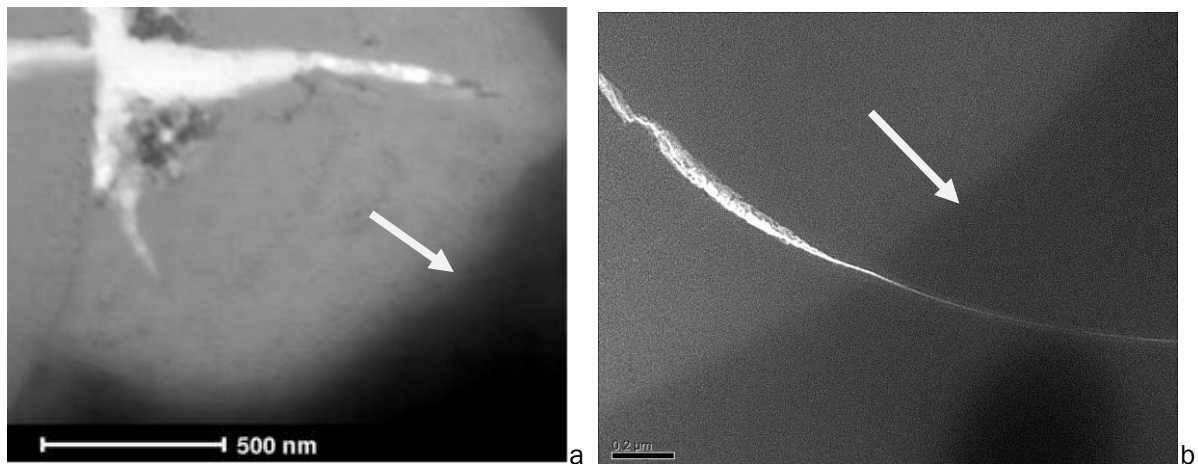


Figure 58 : Image de l'interface en mode champ clair pour l'échantillon Ou2b (a) et l'échantillon Ev1b

Une cartographie et des profils (Figure 59 et Figure 60) de répartition des éléments chimiques ont permis de montrer un gradient de concentration au sein de la couche altérée, près de l'interface. Pour les deux verres, on note une augmentation des concentrations de Ca, Mg, Na et K entre le verre de la couche lixiviée avant et après l'interface. Les concentrations de ces éléments alcalins et alcalino-terreux ne retrouvent cependant pas les valeurs obtenues pour les verres à cœur (Tableau 18 § 3.3.2.3). De ce fait, on peut considérer que la zone située après l'interface n'est pas une zone de verre sain mais une zone de moindre altération. Il semblerait donc que la zone d'altération ne s'arrête pas au niveau du front visible sur la Figure 58. Pour les deux échantillons, les concentrations en calcium et en magnésium après l'interface sont toutefois plus proches des valeurs initiales que celles du potassium. Il semble donc exister une différence dans la profondeur d'extraction entre les alcalins et les alcalino-terreux. Ces différences au niveau des profondeurs d'extraction nous permettent d'affirmer que les éléments alcalins ont été extraits avant les alcalino-terreux dans la couche altérée. L'interface visible constitue en réalité une discontinuité chimique et rhéologique et non pas la limite inférieure du front d'altération. Enfin, on peut noter que Ev1b montre à l'interface une perte très nette des alcalino-terreux, alors que celle-ci semble beaucoup plus progressive pour Ou2b. Le contraste net ou diffus observé à l'image pour ces deux interfaces est lié à la présence de forts gradients de concentrations de calcium et magnésium, les stabilisateurs du réseau, dans ces zones. Ces observations semblent être en concordance avec les nano-morphologies décrites au § 3.3.2.2.

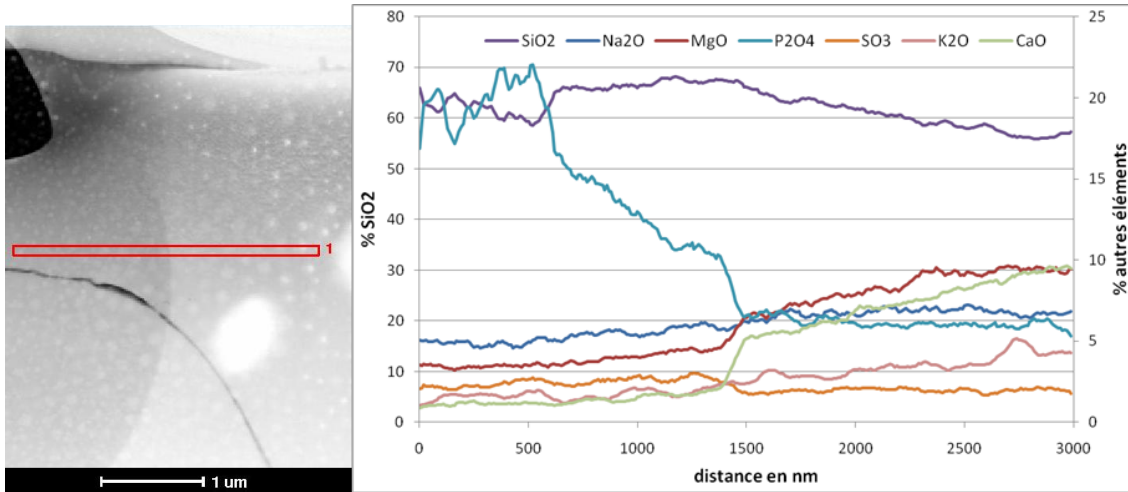


Figure 59 : Image en champ sombre et profil des concentrations relatives (pourcentages des éléments présents) réalisée à l'interface sur la lame Ev1b.

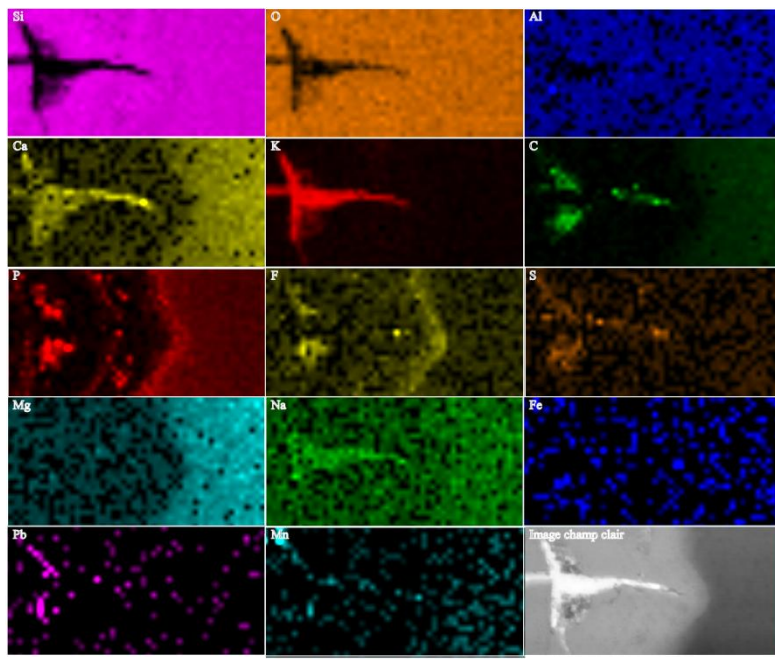
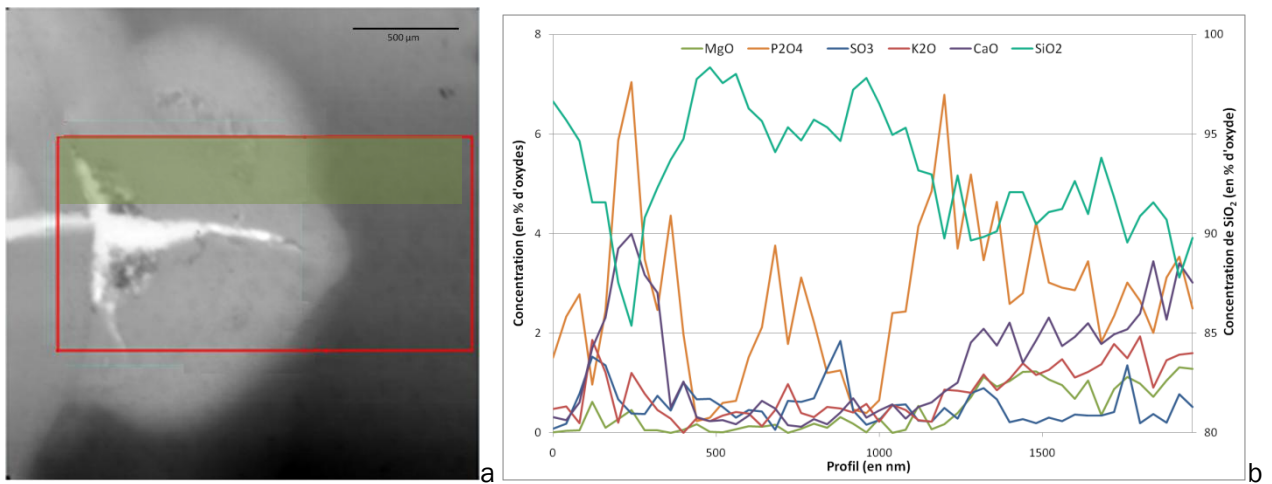


Figure 60 : Image en champ clair (a) à l'interface sur la lame 2 de l'échantillon OU2b, profil de concentration des éléments majeurs (b) (moyenné sur la bande verte) et cartographie de répartition des éléments (c) (dans le rectangle rouge); résolution : 1 pixel = 40 nm.

Un front d'altération diffus peut signifier une interface pour laquelle les phénomènes de diffusion sont lents et où la lixiviation complète du verre se fait bien après l'avancée de ce front. Cette diffusion plus lente peut être induite par une évolution discontinue de l'altération, comme c'est le cas pour l'échantillon Ou2b. En revanche un front net, témoignerait d'une évolution conjointe du front et de la lixiviation complète du verre, une évolution continue caractérisant plutôt l'échantillon Ev1b.

Sur les profils obtenus pour les échantillons Ev1b (Figure 59) et Ou2b (Figure 60 b), les concentrations sont présentées en termes de pourcentages relatifs d'oxydes alors que la cartographie donne des valeurs d'intensités indépendantes de la présence d'autres éléments. On remarque que la concentration relative en silicium diminue après l'interface alors que celles en éléments modificateurs et stabilisateurs augmente. Elle est également plus faible au sein même de la couche altérée avant l'interface alors que la concentration en phosphore est très élevée. Pour les deux verres, on remarque que cette concentration en phosphore augmente fortement à l'interface. Sur l'échantillon Ev1b (Figure 59), cette zone riche en phosphore s'étend sur une épaisseur importante, supérieure à 1,5 μm (limite haute visible dans l'Annexe G). Sur l'échantillon Ou2b (Figure 60), cette zone est plus restreinte, quelques centaines de nm d'épaisseur. Toutefois sur cet échantillon, d'autres fronts de concentrations élevées en phosphore sont visibles dans la couche altérée aux interfaces de chaque lamination (Figure 60 c), mais aussi au niveau des lamines (§3.3.2.1). Sa présence dans ces zones préférentielles sera discutée au chapitre 5.

Par ailleurs, l'échantillon Ev1b, montre des concentrations en soufre plus importantes dans la zone altérée avant l'interface.

Si l'on se concentre plus spécifiquement sur le cas de l'échantillon Ou2b-2 (Figure 60), le silicium est présent avec des intensités comparables dans le verre altéré comme dans la partie au-delà du front d'altération (Figure 60 c), ou juste très légèrement inférieure pour cette dernière. Toutefois, on a pu remarquer qu'il est moins présent au niveau de l'interface et de façon générale dans toutes les zones du verre où le phosphore est très présent (Figure 60 b et c). On note également que la concentration en fluor, bien qu'infime, suit celle de phosphore. L'oxygène, l'aluminium et le fer, les éléments constitutifs du réseau cristallin, sont présents de façon similaire dans toutes les zones du verre à l'exception de la fissure. Les intensités proches dans le verre avant et après l'interface pour tous les éléments formateurs tendent à indiquer que la structure de la matrice vitreuse reste inchangée dans cette zone. On a pu observer comme pour Ev1b que les alcalins et alcalino-terreux sont présents en quantité supérieure dans le verre après l'interface, il en est de même pour le manganèse. Les éléments exogènes (soufre, plomb) sont absents du verre de part et d'autre de l'interface, et on note que le carbone, exogène également, semblent suivre la concentration de Ca. A l'inverse des formateurs, le soufre, le sodium, le

potassium, le calcium et le carbone semblent se reconcentrer dans la fissure en forme de T. Le calcium, le carbone, le soufre, le fluor, le phosphore ou encore le plomb et le manganèse sont très présents dans les zones situées sous les ailes du T. Si le calcium, le fluor, le phosphore et le manganèse proviennent du verre, les autres éléments présents dans la fissure ont une origine exogène et ont été dissout puis amenés vers l'intérieur du verre par infiltration d'eau dans les fissures. Le soufre et le carbone proviennent vraisemblablement du dépôt sur le verre de gaz atmosphériques (SO_2 et CO_2), quant au plomb il a pour origine la grisaille présente en surface de l'échantillon Ou2b (§ 3.2.2.2.). La nature des phases présentes au sein de la fissure sera discutée § 3.3.2.5.

3.3.2.5. Caractérisations des phases néoformées.

Des phases néoformées de nature cristalline ont été observées, de façon préférentielle dans des zones que l'on suppose d'anciennes fissures (sécantes et parallèles) ouvertes. Leur localisation au sein même de la couche est plus rare et sera aussi discutée à la fin du paragraphe.

Ces phases cristallisées sont identifiables par un scintillement caractéristique et peuvent être simples, composé d'un seul minéral (Figure 61 a), ou polycristallines, constituées d'un enchevêtrement de cristaux de nature diverse (Figure 61 b). Ces dernières sont plus fréquentes.

En général, les analyses, ont permis d'observer que les fissures de Ou2b sont souvent des systèmes complexes et comblées de produits d'altération (Figure 53 b), tandis que les fissures observées sur Ev1b ont tendance à être vides (Figure 58 b).

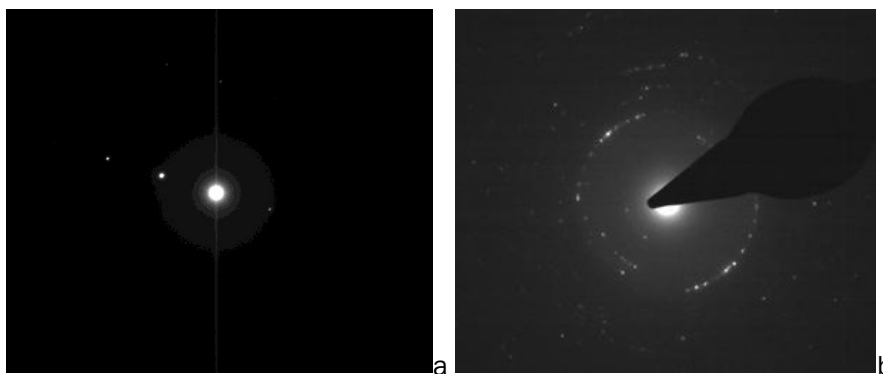


Figure 61 : Clichés de diffraction d'électrons d'un matériau monocristallin (a) d'un matériau polycristallin (b) sur la lame Ev1b.

Il faut noter qu'un grand nombre de clichés de diffraction a été recueilli, bien que les analyses chimiques aient été menées en parallèle, la correspondance entre le point de diffraction et d'analyse STEM n'est pas systématique car cette dernière nécessite d'incliner l'échantillon. En conséquence, la comparaison n'a pas été possible dans le cas des zones de faibles envergures ou pour des phases en faible concentration. Les résultats suivants sont donc donnés pour les phases de large étendue et de composition non équivoque.

Pour l'échantillon OU2b, une étude détaillée d'une zone de fissure en forme de T (Figure 60 - Figure 62), qui correspond à l'intersection de deux systèmes de fissure parallèle et séquent, a été menée. Dans cette zone on observe à l'intérieur de la fissure des cristaux globulaires de petite taille. Les analyses élémentaires montrent des concentrations préférentielles de certains éléments, notamment Ca, K, C, S et Na. Des figures de diffraction enregistrées (images de diffractions 1 et 2), témoignent de la présence de sulfates : anhydrite CaSO_4 (1) et $\text{K}_5(\text{HSO}_3)_3\text{S}_2\text{O}_5$ (nom imprécisé, 2). Sous les branches du T, parallèlement aux laminations, on observe également des possibles cristaux. Leur composition diffère légèrement puisque, en plus des éléments précédents, elle comporte ponctuellement P, Fe et Pb et Mn. Les images de diffractions 3 et 4 ont été acquises, La première correspond à la cerussite (PbCO_3) tandis que la seconde est plus complexe. Différentes phases peuvent correspondre aux pics identifiés : des carbonates tels que PbCO_3 (cerussite) et $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ikaite), mais aussi PbMnO_4 (permanganate de plomb), des sulfates $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et thiosulfates $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ainsi que des métaphosphates et phosphates $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Fe,Mg,Mn})_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Par ailleurs, à part les diffractions discutées, aucune autre n'a été enregistrée dans le reste de la fissure. Ceci laisse à penser que la forte concentration en potassium (Figure 60) est due à sa présence sous forme élémentaire.

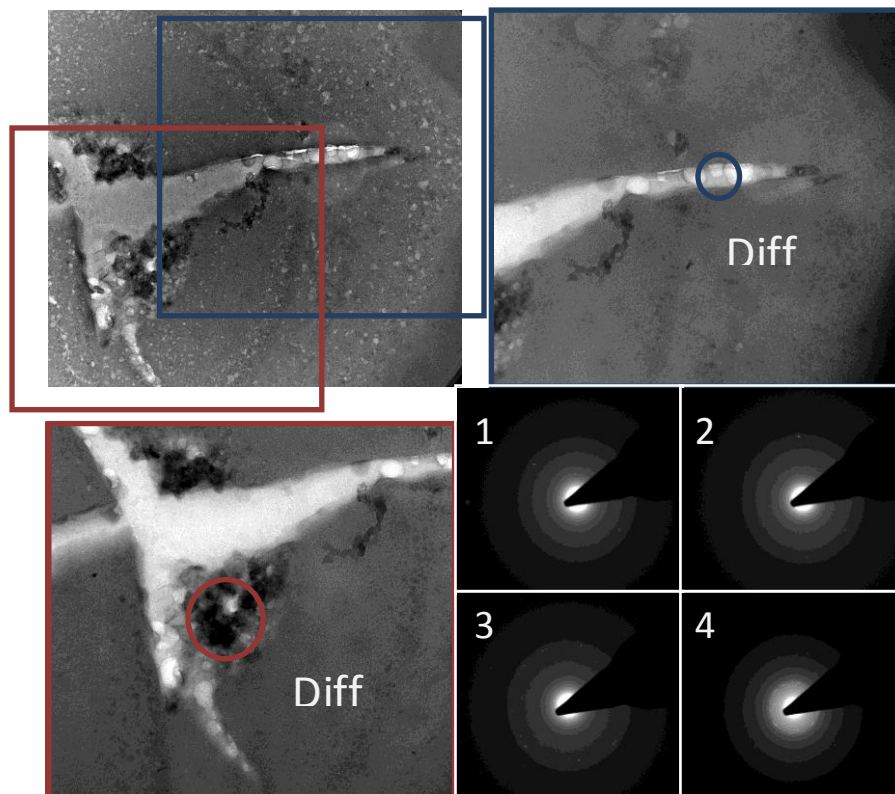


Figure 62 : Fissure au sein de la couche altérée, près de l'interface dans l'échantillon Ou2b et les images de diffractions associées

Une seconde zone, correspondant à l'interface entre deux laminations (fissures discordante), a été étudiée afin de caractériser les phases minérales qui la composent (Figure 63). Le premier cliché de diffraction relève la présence de phases contenant du plomb,

principalement PbMnO_4 mais également des traces probables de PbCO_3 et d'un autre carbonate proche de l'ankérite ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) ainsi que la présence d'un quatrième type de minéral, un sulfate hydraté contenant les modificateurs du réseau vitreux, la polyhalite ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sur le second cliché de diffraction, l'anhydrite (CaSO_4) est le principal composant, associé probablement à CaO mais aussi à un carbonate $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$.

D'autres phases étudiées sur la lame Ou2b, corroborent les résultats des analyses chimiques précédentes sur les fissures concordantes (Figure 63) et montrent au sein des fissures les phases riches en manganèse, PbMnO_4 et Mn_2O_3 , différents carbonates, tels que $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, K_2CO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, des phosphates ($\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) enfin des sulfates de calcium (gypse et anhydrite) et de la polyhalite.

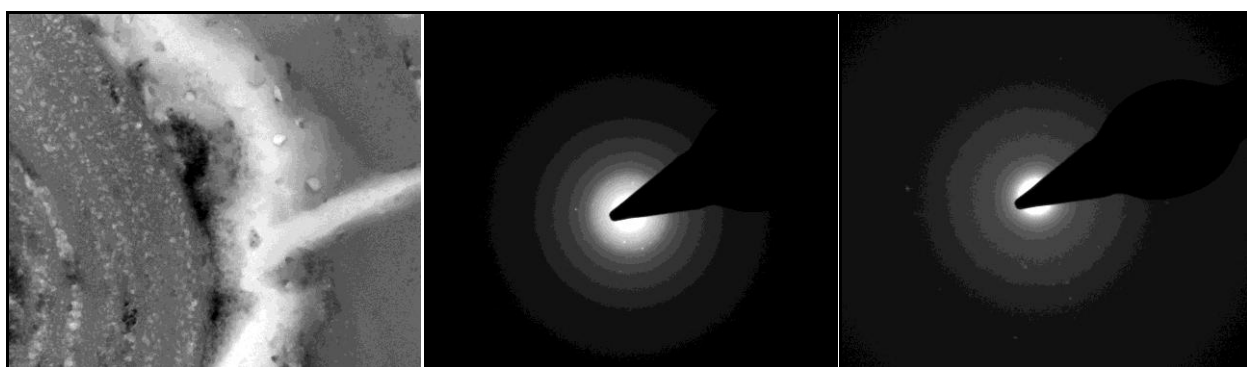


Figure 63 : Fissure au sein de la lame 2 de l'échantillon Ou2b et les images de diffractions associées à la bande de phase cristalline au centre de l'image

En plus des phases précédemment décrites, l'échantillon Ou2b, présente des phases cristallines de large étendue, formées dans des fissures perpendiculaires aux lamines et laminations. L'exemple présenté en Figure 64 (rectangle rouge) est une phase composée principalement de carbone, calcium, phosphore, soufre, plomb, magnésium et manganèse. La diffraction (Figure 64 d) met en évidence la présence de phosphates $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de sulfates de calcium (anhydrite et gypse), d'un carbonate, l'eitelite ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$) et de plomb métallique Pb.

La seconde zone cristallisée étudiée est située juste au-dessus de la précédente (Figure 55 - Figure 64 a (rectangle bleu)). Les images de diffraction obtenues montrent des figures caractéristiques du plomb métallique (Pb) ainsi que d'ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Bien que la présence de soufre en analyse chimique ne soit pas avérée, la diffraction indique du sulfate de magnésium ($\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Au centre de la zone (Figure 55), une phase riche en Mn et Pb est présente, bien qu'aucune figure de diffraction n'ait été acquise dans cette zone, il s'agit vraisemblablement de PbMnO_4 .

Enfin sur cette zone (Figure 64a), l'étude des laminations présentées en Figure 55 met en évidence de la calcite et du permanganate de plomb, mais les images de diffractions révèlent également la présence de Pb métallique, et de phosphate de calcium ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

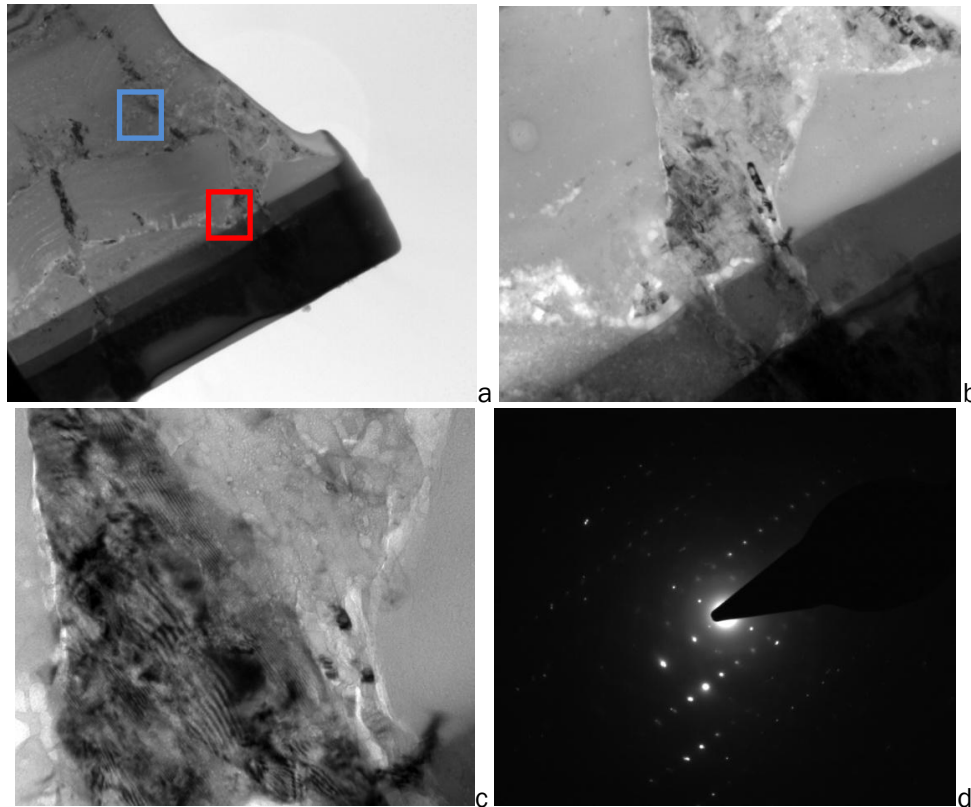


Figure 64 : Détail de la lame Ou2b, à différents grossissements (a, b et c), centré sur une zone cristalline et cliché de diffraction associé à cette zone (d) ; rectangle rouge. Le rectangle bleu correspond à la Figure 55 b

L'analyse de zone d'interface des laminations (Figure 55b) a permis de mettre en évidence la présence de phases cristallines situées dans la partie haute à droite de la cartographie. Elles sont composées de calcium, magnésium et carbone en grande majorité, ainsi que de plomb. Une autre zone, au centre de la cartographie, s'est révélée riche en Mn et Pb et bien qu'aucune figure de diffraction n'ait été acquise, il s'agit vraisemblablement de PbMnO_4 .

Sur la lame à l'interface Ou2b1, dans une zone cristallisée fortement concentrée en Pb, Mn, Ca et dans une moindre proportion P, S, Na et Fe (Figure 65 a), le plomb est également présent sous sa forme métallique (Pb) (Figure 65 b).

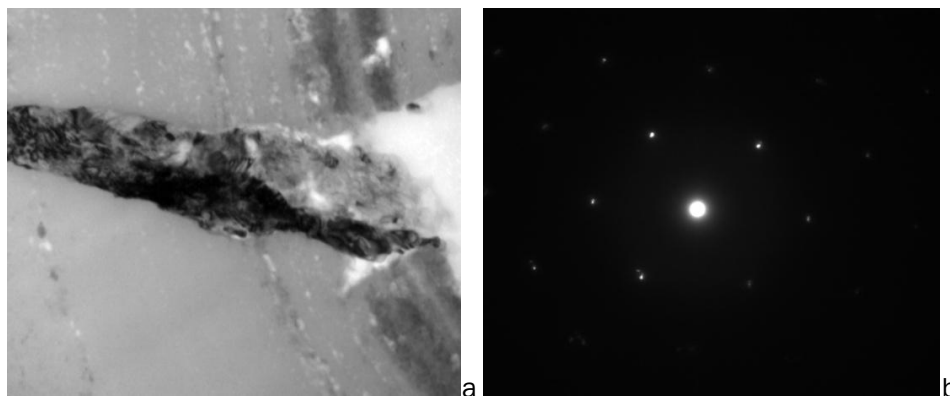


Figure 65: Zone cristalline sur la lame Ou2b (a) et le cliché de diffraction du plomb métallique (b).

Pour Ev1b, des analyses en mode diffraction ont également été réalisées sur des zones de fissures. Pour ce verre les phases cristallisées sont toutefois plus sporadiques que sur les lames d'Ou2b, ce qui contribue à l'aspect plus homogène de ce verre. Des clichés de diffraction ont montré la présence de matériaux polycristallins (Figure 66) forme de métaphosphates de potassium (comme $K_6P_6O_{12} \cdot 3H_2O$) ou de calcium et potassium ($K_2CaP_6O_{18} \cdot 6H_2O$), de même que la présence de carbonates : K_2CO_3 , ikaïte, eitelite ($Na_2Mg(CO_3)_2$) ou ankérite ; au sein d'une même fissure. Dans d'autres cas, les analyses chimiques STEM et les figures de diffraction concordent à montrer la présence d'oxyde de fer (hématite, Fe_2O_3) et de manganèse (Mn_2O_3) ainsi que de sulfate de potassium ($K_5(HSO_3)S_2O_5$) ou la polyhalite et de carbonate et sulfate de calcium (calcite $CaCO_3$ et anhydrite $CaSO_4$). Outre ces minéraux, l'analyse a permis de déterminer la présence de fortes concentrations de P et S à l'intérieur de ces fissures.

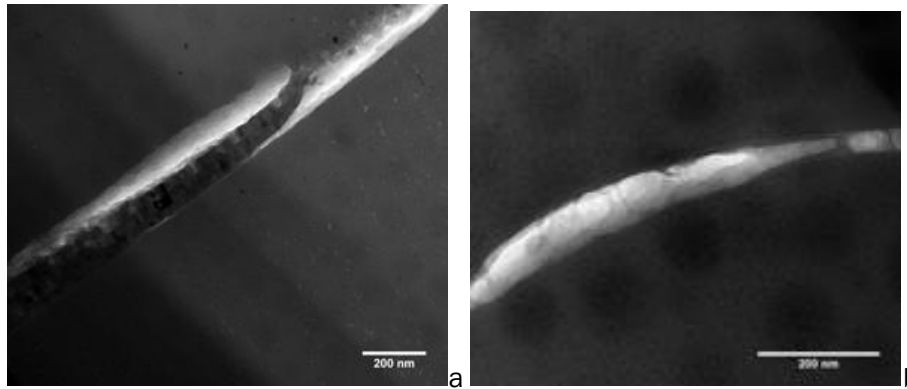


Figure 66 : Images en champ clair de fissures présentes à l'intérieur du verre altéré dans la lame Ev1b. Les pois ne sont que des cristaux de glace formés sous la lame.

Il faut noter que sur l'échantillon Ev1b, on retrouve des phases cristallines même en dehors des zones de fissuration claires (Figure 67). Il s'agit de zones ayant un aspect grumeleux au sein du verre, leurs compositions sont riches en C, P, S, Ca, Mn et en moindre mesure, Mg, Al et K. Les clichés de diffraction permettent d'identifier des sulfates et carbonates de calcium, de nombreux phosphates de compositions très diverses (majoritairement calco-potassiques) et de possibles traces de Mn_2O_3 . L'exemple de la Figure 67 est similaire en composition et minéralogie à d'autres phases observées sur ce même échantillon.

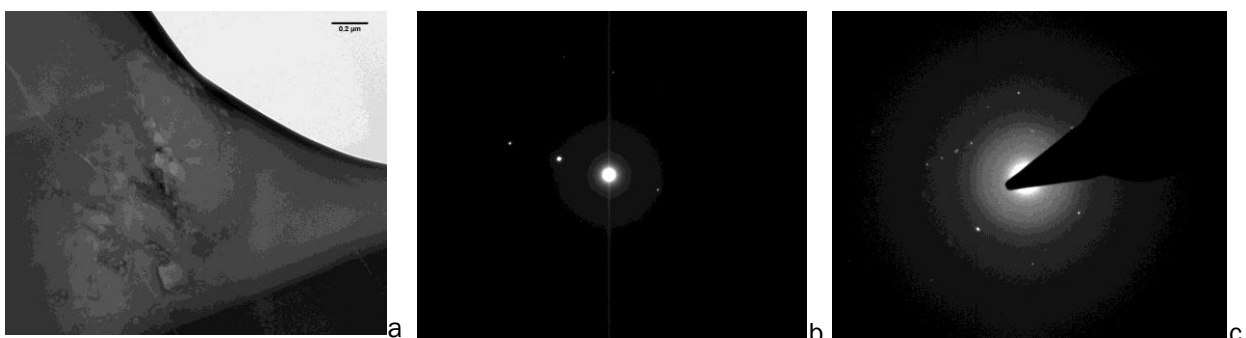


Figure 67: Zone cristalline sur la lame Ev1b (a) et clichés de diffraction associés (b et c).

Enfin, un cliché de diffraction obtenu à proximité immédiate d'une des lamines (près de la zone d'interface) a permis de mettre en évidence de la polyhalite ainsi que différents oxydes de Na_2O , Al_2O_3 , CaO et SiO_2 qui pourrait constituer des indices d'un début de démixtion du verre dans ces zones. En effet, la démixtion se caractérisant par une séparation de phase, ici le verre se séparerait sous la forme des différents oxydes qui le composent. A terme cette séparation de phase au sein du verre pourrait être à l'origine de la formation des lamines (§3.3.2.5).

3.4. Conclusions sur les verres anciens

L'étude à micro-échelle a permis de caractériser individuellement tous les vitraux du corpus et de montrer que leurs couches d'altération possèdent des morphologies qui leur sont propres (compactes, arborescentes et intermédiaires). Ainsi, à parité de durée d'exposition, les verres peuvent développer des **couches d'altération de morphologie très diverses**, du moins à l'échelle microscopique.

De plus, il a été mis en évidence une forte corrélation entre la composition des verres, qui régit leur altérabilité, et la morphologie des couches d'altération. L'indice de déalcalinisation et le ΔG peuvent être utilisés comme **indicateurs de l'altération**. Le premier rendra compte de l'épaisseur de verre altéré ; plus l'indice est élevé, plus l'épaisseur est importante. En revanche, différentes valeurs de $-\Delta G$ correspondent à différentes morphologies d'altération. En effet, $-\Delta G$ semble agir sur la vitesse de développement de la couche d'altération. Une forte valeur, correspondrait à une vitesse plus petite et résulterait de la mise en place d'une couche hétérogène.

Cette hétérogénéité pourrait également être liée à des **inhomogénéités intrinsèques de la composition** du verre d'origine. En effet, celles-ci ont été mises en évidence à nano-échelle aussi bien pour Ev1b que pour Ou2b. Des zones possédant une composition plus riche en modificateurs existent donc au sein du verre d'origine. Celles-ci, plus sensibles à l'altération, pourraient être les zones préférentielles d'altération. De ce fait, la morphologie des couches altérées, notamment lors de la mise en place de figures concentriques, sera liée à la présence de disparités locales de composition. La présence d'îlots de verre non altéré au niveau de la surface peut s'expliquer aussi par le même phénomène.

L'étude à nano-échelle montre que les verres anciens ont subi une altération structurelle importante, au sein de la couche altérée, avec une **hydratation** du verre associée à la **lixiviation** des modificateurs, mais surtout la formation d'un **gel de silice** résultant de la **recondensation d'une partie de la matrice vitreuse**. Cette couche modifiée possède une structure bien caractéristique, qui a été étudiée en détail sur coupe ultra-fine. Elle se subdivise en structures appelées **laminations**, caractérisées par une alternance de zones sombres et claires (appelées **lamines**). Ces zones sont fortement appauvries en cations modificateurs (potassium, calcium, magnésium ou sodium). Les lamines (zones claires) sont associées dans ces verres à des compositions riches en phosphore mais aussi en soufre. L'observation de ces phases identiques

dans les couches altérées des verres Ou2b et Ev1b montrent que les mécanismes de formation des couches d'altération sont similaires pour ces verres, même si les morphologies associées sont très différentes. Ces phases semblent témoigner d'un processus de **démixtion**. Dans le cas du verre Ev1b, la démixtion du verre altéré a pu être mise en évidence directement, par l'observation d'un cliché de diffraction, pris à proximité d'une lamine, montrant différents oxydes constitutifs du verre (Na_2O , Al_2O_3 , CaO et SiO_2). La présence de ces oxydes montre que le verre a subi une séparation de phases.

L'interface entre le verre sain et le verre altéré est plus diffuse que ne le laissent à penser les observations à micro-échelle. En effet, la zone limitrophe à l'interface présumée montre, par rapport à la couche altérée, une augmentation drastique des alcalino-terreux (Ca et Mg), mais un fort appauvrissement en potassium. Ainsi, cette zone, bien qu'elle soit caractérisée par un verre moins altéré, ne correspond pas au verre sain lui-même. Le front d'altération ne se situe donc pas à la limite inférieure de la couche modifiée. Ce qui témoigne d'une **extraction séquentielle et préférentielles des alcalins**. Pour les deux verres, on peut noter la présence d'une zone fortement concentrée en phosphore localisée avant cette interface présumée. Cette zone est toutefois d'épaisseur plus grande pour l'échantillon Ev1b, plus diffuse. Aussi bien pour Ou2b et Ev1b, certaines lames (traces de précédents fronts d'altération) sont des foyers de concentration en phosphore. Elles se forment par la mobilisation de cet élément (formateur du réseau) lors de la lixiviation et sa reconcentration dans les zones d'interphase où l'absence de modificateurs peut avoir laissé des places vacantes. La présence de plages riches en phosphore pourrait avoir un **impact limitant sur l'altération**. En effet, Newton et Davidson 1989 suggèrent qu'en surface des verres anciens, la précipitation de telles phases pourrait agir comme une barrière à la diffusion des alcalins.

Des fissures d'épaisseurs variables ($\varnothing \geq 30$ nm d'épaisseur) ont pu être observées sur les deux verres, bien que beaucoup plus nombreuses sur l'échantillon Ou2b. Elles forment généralement un réseau au sein de la couche altérée de fissures sécantes et parallèles aux lames et laminations. Ces fissures constituent des points d'accès préférentiels des eaux de ruissellement à l'intérieur du verre. Dans de nombreux cas, elles sont remplies de produits néoformés cristallisés (remplissage total ou partiel). Quelle que soit l'orientation des fissures par rapport aux lames, les compositions des produits néoformés sont similaires pour un même verre. On retrouve de nombreux carbonates (la calcite - CaCO_3 , l'ankérite - $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, l'eitelite - $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ou encore K_2CO_3) et sulfates (l'anhydrite - CaSO_4) et très souvent ces phases sont hydratées (la polyhalite - $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le gypse - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'ikaite - $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). De nombreuses phases cristallines riches en phosphore ont également pu être identifiées : pour Ev1b, des métaphosphates potassiques hydratés ($\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{CaP}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et pour Ou2b, des phosphates et métaphosphates pour la plupart hydratés ($\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Enfin, il semble que le potassium, soit également présent dans les fissures ouvertes en concentration non négligeable toutefois

vraisemblablement sous forme élémentaire. Il est important de noter la présence de différents oxydes : celle quasi universelle d'oxydes de manganèse (Mn_2O_3), associés au plomb issus de la grisaille dans les verres Ou2b (permanganate de plomb, $PbMnO_4$), ainsi celle d'oxydes de fer (Hématite, Fe_2O_3) dans le cas Ev1b. Ou2b est caractérisé également par la présence de plomb : sous forme métallique (Pb) mais aussi de cerussite ($PbCO_3$). On retrouve en surface de ces verres, des phases argileuses (stevenite en μDRX) qui sont connues comme étant des produits de l'altération de verres en milieu aqueux ou dans les sols. Ces minéraux néoformés sont composés des éléments issus du réseau cristallins, notamment les modificateurs du réseau (principalement K, Ca et dans une moindre proportion Mg et Na), associés entre autre au soufre ou au carbone, éléments exogènes issus du lessivage des dépôts en surface des verres, mais aussi au phosphore remobilisé. Les éléments constitutifs de ces phases sont transportés dans le réseau via la circulation d'eau interstitielle et précipitent plus facilement dans ces espaces vacants. Ces résultats montrent que le CO_2 et le SO_2 interagissent préférentiellement avec ces vitraux tout le long de leur exposition, ainsi les produits néoformés sont révélateurs de l'impact des facteurs climatiques et environnementaux sur la durabilité du verre. Enfin, la précipitation de phases néoformées dans les fissures, notamment des phases riches en phosphore, pourrait avoir un rôle régulateur sur la progression de l'altération, en agissant par exemple comme une barrière à la lixiviation.

A partir des informations recueillies par l'étude des faciès d'altération, un modèle décrivant la formation des couches d'altération et les processus en cause, sera présenté au chapitre 5.

Partie 4

4. L'altération à court terme des verres

L'utilisation des verres modèles permet de simuler l'altération subie par des verres de composition similaire à celle des verres de vitraux ou de verres à vitres, dans le but de connaître les différents processus mis en place dans les premiers temps d'altération et de les confronter aux altérations observées sur les verres des vitraux du moyen-âge. Ainsi, l'observation de l'évolution de la surface et de la sub-surface de ces verres permettra d'approfondir les connaissances des processus physico-chimiques à l'origine des altérations.

In situ, en raison de la présence d'éléments architecturaux protecteurs, les conditions d'exposition pour un même panneau de vitrail varient fortement. En conséquence, on peut retrouver sur celui-ci des zones abritées ou des zones soumises aux précipitations. L'exposition en site réel des verres modèles reproduisant ces deux conditions a donc permis d'observer les différentes réactions aux types d'expositions et aux multiples stimuli environnementaux.

Dans une première section, les conditions environnementales auxquelles ont été soumis les verres exposés à l'atmosphère urbaine seront caractérisées (§4.1.). L'influence des dépôts humides et des dépôts secs sur l'altération des verres seront ensuite étudiés respectivement dans les sections 4.2. et 4.3.

4.1. Suivi environnemental

Un suivi environnemental a été effectué au niveau du site d'exposition afin d'évaluer les conditions atmosphériques et de caractériser de façon fine les stimuli environnementaux auxquels sont soumis les verres (cf. § 2.1.3.1.).

On rappelle qu'en milieu atmosphériques ont différencié deux modes de dépôt : secs et humides (Steiger 2003). Les **dépôts secs** correspondent au dépôt direct de matière en surface des objets, par sédimentation, par impaction, par condensation,... Ils peuvent, dans ce cas, être de nature gazeuse ou particulaire : polluants gazeux, vapeur d'eau, particules (naturelles ou anthropiques). Afin de caractériser ces dépôts secs, un suivi des concentrations en gaz (polluants et vapeur d'eau, HR) et en particules a été effectué au site d'exposition. Le second type, les **dépôts humides** correspondent spécifiquement aux précipitations : l'eau ainsi que la matière qu'elle apporte par le lessivage de l'atmosphère. Afin de caractériser les dépôts humides, un suivi des précipitations, de même que la caractérisation de leur pH et de leur composition, a été mené sur le site d'exposition.

4.1.1. Suivi des polluants

La station de mesure d'Airparif située au pied du site d'exposition en zone citadine piétonne est caractéristique d'une *pollution urbaine de fond*. Parmi les mesures réalisées par cette station, les polluants les plus caractéristiques de la pollution de fond en milieu urbain ont été sélectionnés pour cette étude : NO_x (NO et NO₂), O₃, SO₂, PM₁₀ (particules de diamètre inférieur à 10 µm) et PM_{2,5} (particules de diamètre inférieur à 2,5 µm). Les moyennes des valeurs mensuelles enregistrées au cours des 4 années d'expositions sont reportées Figure 68.

Les concentrations des NO_x sont les plus élevées, comprises entre 30 et 75 µg/m³, les PM sont quant à eux compris dans un intervalle de concentrations entre 10 à 40 µg/m³ et les concentrations mesurées pour SO₂ sont, pour leur part, bien plus faibles, de 2 à 10 µg/m³.

Pour chaque polluant, on retrouve une cyclicité annuelle de l'évolution des concentrations. Les concentrations de polluants montrent une évolution conjointe, hormis pour l'ozone. Les pics de concentrations enregistrés chaque année, entre les mois d'octobre et de mars correspondent à de fortes émissions de produits de combustions pour la production d'énergie (chauffage ou électricité) durant les mois d'hiver. Ces périodes seront donc propices aux dépôts de SO₂, NO_x et de particules issues de la combustion (suies). Lors de cette période, plus humide, les dépôts sur les verres seront également facilités par la présence plus fréquente d'une couche d'eau adsorbée en surface.

Pour les deux premières années, des pics de PM₁₀ enregistrés en avril et en mai, correspondent très probablement à une période de mise en suspension de grande quantité de pollens dans l'atmosphère. Le dépôt de particules biogéniques sera donc favorisé à ces périodes.

Les concentrations en ozone sont les plus élevées durant les mois estivaux, car ces périodes sont plus ensoleillées et ainsi favorables à sa formation (photo-oxydation).

D'après les données de la littérature, on sait que la vitesse de dépôt de NO_x sur des surfaces du bâti est plus faible que celle de SO₂ (Hamilton 1995) et que la présence de nitrate sur ces surfaces est directement liée à la présence dans l'atmosphère d'acide nitrique (HNO₃) (Sikiotis et Kirkitsos 1994). Ferm (2005), proposent une formule afin de recalculer la concentration atmosphérique de HNO₃ à partir des concentrations de NO₂ pour une atmosphère typique d'un milieu urbain. Il s'agit de la formule suivante :

$$[\text{HNO}_3] = 0,015 \times \text{NO}_2 + 0,48 \quad \text{Eq.17}$$

Les valeurs attendues de HNO₃ au niveau du site d'exposition ont ainsi été calculées. Si, comme attendu, ils suivent l'évolution temporelle des NO_x, leur concentration est en revanche très faible, plus faible même que les concentrations de SO₂, de l'ordre de 1 µg/m³.

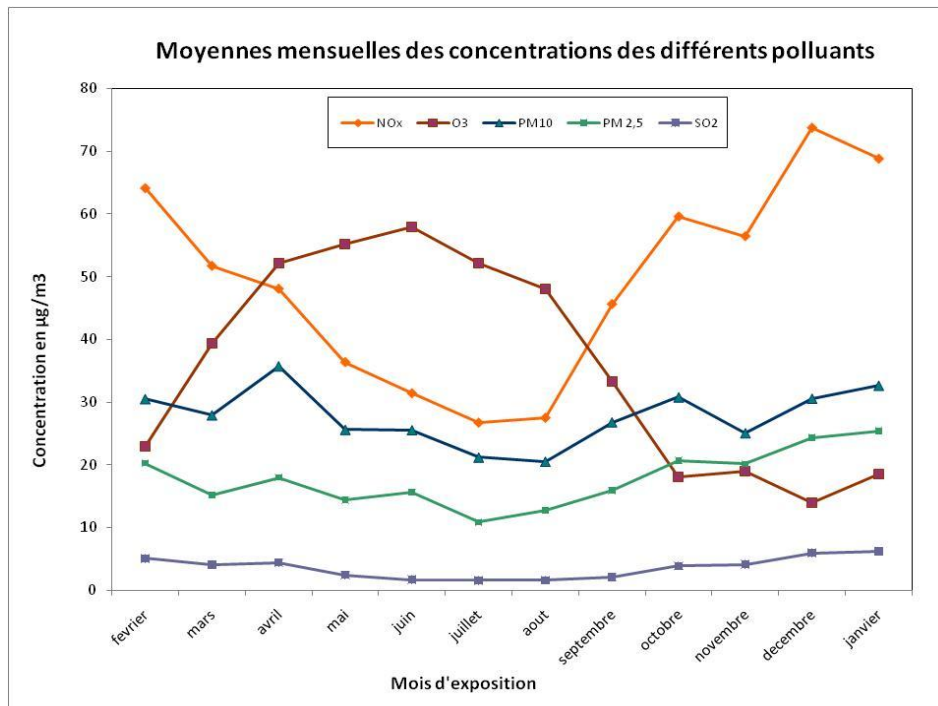


Figure 68 : Suivi de l'évolution temporelle des concentrations moyennes mensuelles sur 4 années d'expositions pour les principaux polluants atmosphériques à proximité du site d'exposition

A partir de ces mesures, il est possible d'estimer la concentration de polluants à laquelle ont été exposés les verres à partir des concentrations mensuelles des polluants. Si l'on fait l'hypothèse que la formation des dépôts est influencée directement par le dépôt sec de particules et gaz à la surface des verres, le flux de dépôt à un moment t doit être directement proportionnel à la concentration atmosphérique du polluant. Le dépôt total au temps t correspond au flux de dépôt intégré de t_0 à t . Cette dernière valeur est proportionnelle au cumul des concentrations enregistrées jusqu'à ce temps. La somme (cumul) des concentrations permettra donc de donner la tendance de l'évolution temporelle des dépôts à la surface des verres tout en tenant compte de la contribution plus importante de différentes périodes de forte pollution. Les résultats de ce calcul seront exposés et discutés §5.2. (Gentaz *et al.* 2010).

4.1.2. Suivi météorologique

Le suivi météorologique effectué sur le site d'exposition se concentre sur l'analyse des dépôts humides (précipitations): hauteur, fréquence, pH et composition (données de la campagne de mesures Pic-Matériaux effectuées sur le site même) afin d'expliquer l'altération des verres non abrités. Sur les verres exposés à l'abri les paramètres comme l'humidité relative et la température seront privilégiés, en particulier, afin d'évaluer l'état des dépôts salins hygroscopiques (cristallisés ou déliquescents, en fonction de l'humidité relative ambiante).

4.1.2.1. Suivi de la température

Les valeurs de température mesurées sur le site varient de façon saisonnière avec une valeur moyenne annuelle de 11 °C (Figure 69). Cette évolution cyclique se fait de façon similaire pour chacune des années d'exposition. La moyenne journalière est comprise entre -1 °C et 25 °C et des extrêmes de -8 °C et 40 °C ont été mesurés de façon ponctuelle au cours de la période d'exposition. Les valeurs maximales et minimales sont, bien sûr, enregistrées pour les mois d'été et d'hiver respectivement. La température a un impact sur les cinétiques de réactions et pourra ainsi influencer les réactions des gaz atmosphériques, notamment en favorisant la variation de l'humidité relative et également la condensation de l'eau à la surface du verre.

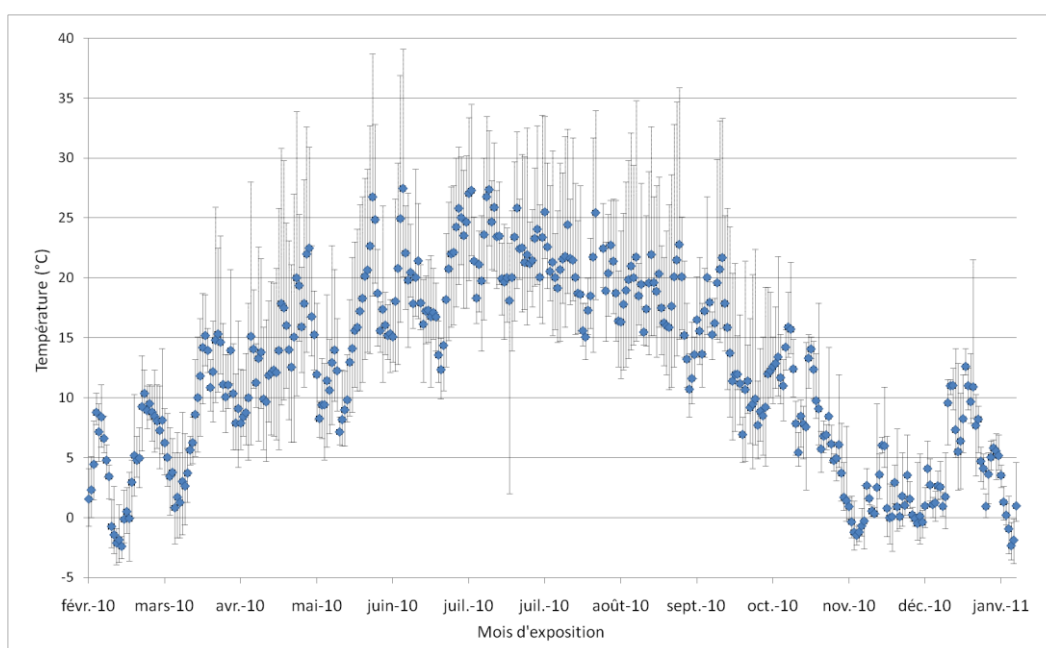


Figure 69 : Valeurs de température mesurées sur le site au cours de la 4ème année d'exposition, le symbole \blacklozenge représente la moyenne, les barres verticales correspondent aux valeurs maxima et minima enregistrées au cours d'une semaine.

4.1.2.2. Suivi de l'humidité relative

Les humidités relatives ont été mesurées de façon horaire au niveau du site d'exposition. Les valeurs ont été enregistrées par une station météorologique (« atmosphère libre ») pendant toute la durée d'exposition et, durant 5 mois, par un datalogger positionné à l'intérieur de la boîte d'exposition des échantillons (« atmosphère confinée »). Les valeurs mesurées sont en accord, l'écart maximal enregistré est inférieur à 4%.

La valeur moyenne d'humidité horaire enregistrée pour la durée de l'exposition est de 70.5%, avec une valeur minimum de 36% et un maximum de 98% (limite de détection de l'appareil). Au cours d'une même journée, les écarts d'humidités relatives peuvent être très élevés, donc compte tenu de la longueur de l'exposition (quatre ans au total), il est difficile de

dessiner des tendances. Ainsi, j'ai décidé de subdiviser les valeurs en 7 classes d'humidité relatives. Chaque classe représente l'intervalle d'humidité relative compris entre certaines valeurs seuil. Ces classes ont été choisies en fonction des 6 humidités relatives de déliquescence de 7 différents sels. La première classe montre l'intervalle de temps pendant lequel les valeurs d'humidité dépassent 32%, c'est-à-dire le point de déliquescence de la bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, humidité relative de déliquescence, HRD, à 20 °C). Pour les autres classes les valeurs de références sont les HRD du carbonate de potassium (K_2CO_3) (HRD 43 % à 20 °C), de la nitromagnésite ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (HRD 55 % à 20 °C), de la halite (NaCl) et la nitratine (NaNO_3) (HRD 75 % à 20 °C), de la sylvite (KCl) (HRD 86% à 20 °C) et enfin de l'arcanite (K_2SO_4) (HRD 97 % à 20 °C).

Les valeurs de HR ont montré une très forte variabilité temporelle, tout d'abord à l'échelle d'une année, ces variations cycliques sont caractérisées par des humidités relatives hautes durant les périodes d'hiver (moyenne hebdomadaire ~83% HR) et plus faibles durant les périodes estivales (moyenne hebdomadaire ~45% HR) Les résultats de Figure 70 montrent une semaine type. Ils montrent une cyclicité journalière de l'HR, avec des valeurs toujours plus faibles dans la journée, vers 12h. Comme on pouvait s'y attendre, à longue ou courte échéance, l'humidité relative est plus faible lorsque les températures sont les plus élevées (ensoleillement maximum). Une forte humidité facilitera également les dépôts par l'augmentation de l'épaisseur d'eau adsorbée en surface des verres ; on peut donc supposer que le dépôt de particules sera favorisé lors des mois d'hiver. Cet impact pourrait être d'autant plus intense qu'il s'agit des mois pour lesquels les concentrations de NO_x , SO_2 et PM sont les plus élevés (Figure 68).

Les valeurs seuils de 32 % et 97 % bornent très bien les valeurs d'humidités relatives enregistrées au cours du temps, en effet les HR sont très rarement enregistrées en dehors de ces limites (moins de 3% du temps) et elles ne sont jamais franchies lors de la semaine type. Ces observations permettront d'utiliser les deux sels déliquescents pour 32%, la bischofite, et 97 %, l'arcanite, afin de reproduire en laboratoire les HR limites rencontrées dans l'environnement urbain réel (§4.3.4.2.). En ce qui concerne les sels rencontrés sur les verres modèles, le pourcentage de temps hebdomadaire indique que les HR sont suffisamment importante pour que K_2CO_3 soit présent sous forme déliquescence 91 % du temps, la halite et la nitratine seront présentes sous forme soluble durant au moins 42% du temps, soit presque la moitié du temps d'exposition, et la sylvite durant 20 % du temps d'exposition, quant à l'arcanite elle ne serait solubilisée que durant 1% du temps d'exposition. Par ailleurs, si l'on considère que dans le cas d'un mélange de sels déliquescent, le HRD de l'ensemble est fortement diminué (Wexler et Seinfeld 1991, Tang et Munkelwitz 1993, Price et Brimblecombe 1994, Steiger et Dannecker 1995) ces valeurs doivent être revues à la hausse.

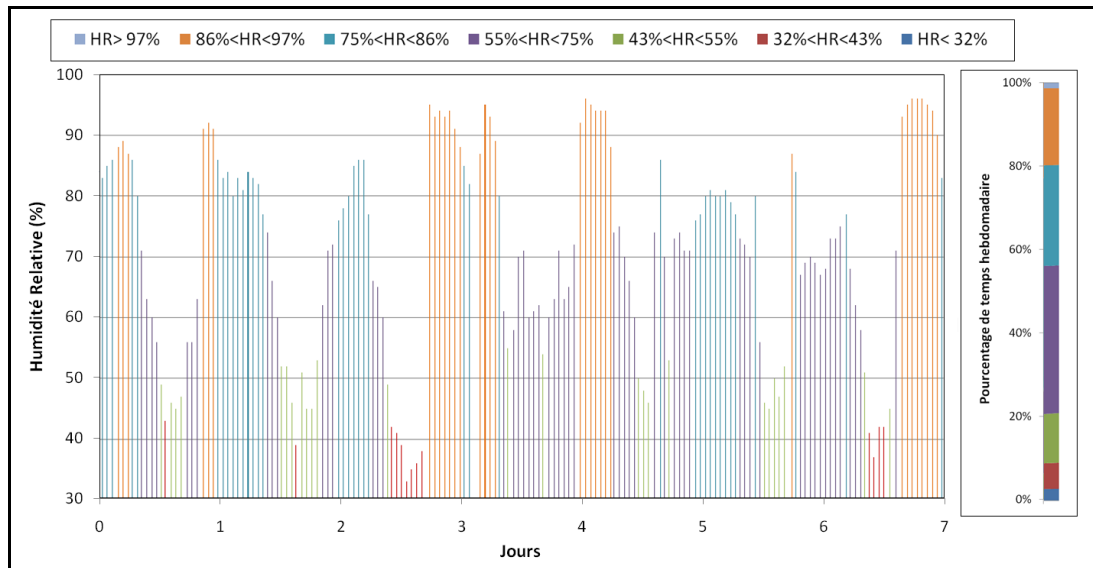


Figure 70 : Evolution horaire du pourcentage d'humidité relative au cours d'une semaine type (du 11 au 17 juin 2007) et pourcentage de temps hebdomadaire (moyenne sur les 4 années d'expositions) durant lesquels l'humidité relative enregistre des valeurs comprises dans les différents intervalles. Chaque journée commence à 00h.

4.1.2.3. Etude des précipitations

L'étude des précipitations est indispensable à la bonne caractérisation des dépôts par voie humide. Ainsi, un suivi continu de la quantité de précipitation a été effectué sur le site, et en parallèle, une caractérisation chimique des pluies a été réalisée grâce à des mesures régulières de leur pH mais aussi de leur composition.

Le suivi des précipitations a permis de déterminer la hauteur annuelle des pluies pour la période d'exposition : elle est en moyenne de 538,5 mm (par an sur quatre ans), et qui varie de 434 mm (3^{ème} année) à 611 mm (4^{ème} année) selon les années. La plupart des épisodes (enregistrement continu pour 24h) montrent des hauteurs de précipitations relativement faibles (Figure 71), d'environ 1,6 mm (médiane), avec un grand nombre d'épisodes de pluie très faibles (entre 0,2 mm et 0,4 mm). La hauteur journalière moyenne est de 3,3 mm en raison d'épisodes de pluie très violents. Au cours de la période d'exposition, une quarantaine d'épisodes de hauteur supérieure à 10 mm ont été enregistrés (principalement entre juin et octobre), dont deux de 44mm (en août 2008 et en juillet 2010). En moyenne, chaque année, on enregistre plus de 120 jours de pluie, dont 106 présentent des hauteurs de précipitations significatives (>0,4 mm). La récurrence de ces épisodes pluvieux assure un lessivage régulier de la surface des verres exposés aux pluies. Ces précipitations sont, bien sûr, suffisamment abondantes pour entraîner la lixiviation des éprouvettes de verres peu durables. En plus des pluies, le lessivage de la surface des verres exposés aux précipitations a pu être effectué par le dépôt de neige à plusieurs reprises au cours des mois d'hiver. La quantité exacte de neige n'a pas pu être mesurée ; toutefois, on a pu observer son dépôt pour toutes les années d'expositions.

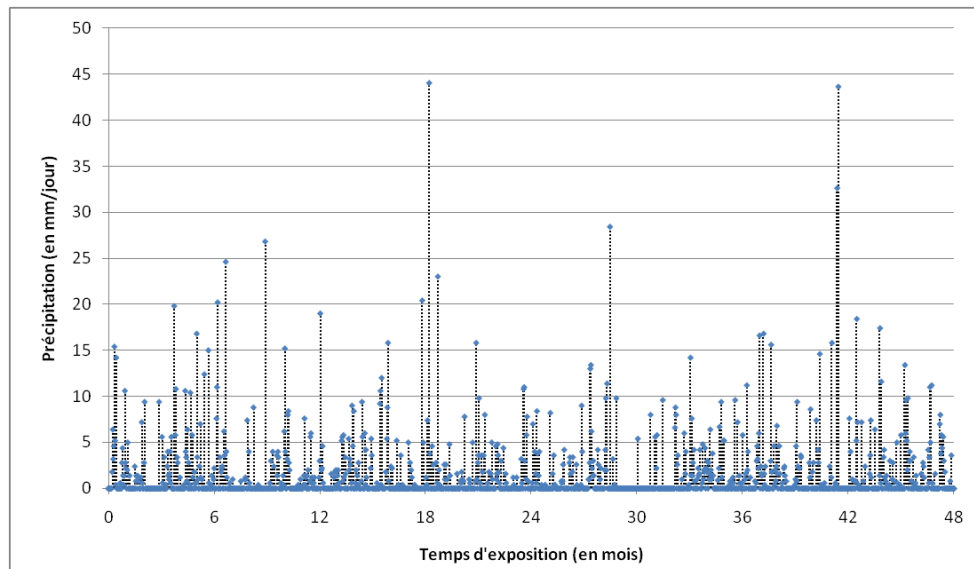


Figure 71 : Hauteur de précipitations journalières mesurées pour les 4 années d'exposition

En parallèle à la mesure en continu de la hauteur des précipitations, au cours de la première année d'exposition, le pH des précipitations a été mesuré in situ pour chaque épisode (Figure 72). Les valeurs sont situées en grande majorité dans l'intervalle de pH entre 5,5 et 6,5. Le pH de la pluie en équilibre avec CO_2 atmosphérique est de 5,6. Toutefois, quelques épisodes, principalement en début de l'expérience, dépassent la valeur du pH 7, aucun en revanche ne dépasse 7,5. Les pHs mesurés, relativement basiques pour une eau de pluie, sont généralement trop faibles pour favoriser le processus de dissolution congruente par rapport à la dissolution sélective (lixiviation des verres). Cependant, pour certains épisodes de précipitations, on n'exclut pas que la dissolution de la matrice vitreuse ait pu avoir lieu de façon ponctuelle.

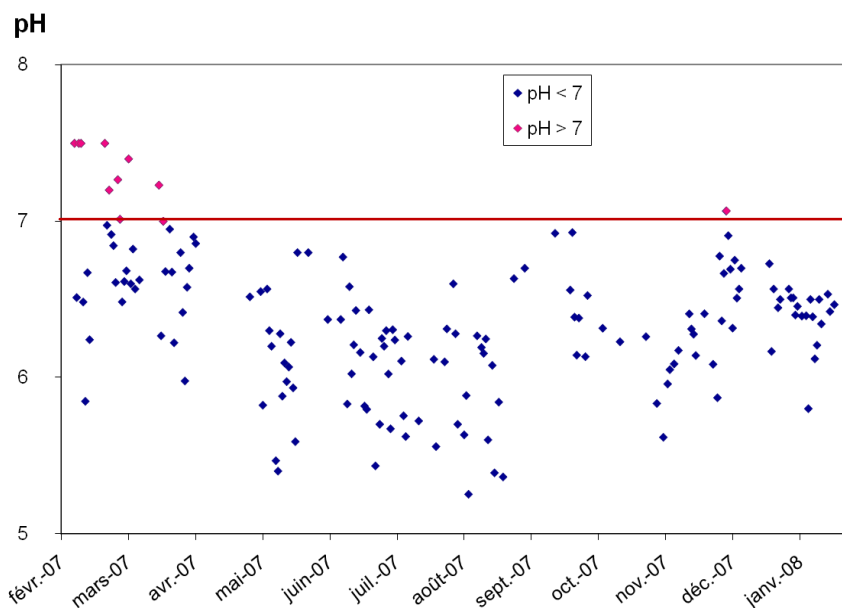


Figure 72 : Valeurs de pH des précipitations mesurées in situ au cours de la première année d'exposition des verres

A ces données concernant les précipitations, on peut ajouter l'étude de leur composition réalisée dans le cadre du programme Pic-Matériaux (campagne se déroulant sur le site de Saint Eustache). Il s'agit de prélèvements mensuels effectués d'octobre 2008 à octobre 2009 (Tableau 19) dont les concentrations mensuelles ont été reportées en annexe B. On observe une forte variabilité au niveau des concentrations, avec des eaux de pluies très riches en ions dissous en mars et durant les mois estivaux. On observe toutefois pour la quasi-totalité de ces échantillons, une prépondérance de certains ions au sein des dépôts liquides. Il s'agit, en ordre d'abondance décroissante, des ions ammonium, calcium, chlore, sodium, nitrate et sulfate.

Tableau 19: Compositions ioniques moyennes, minimale, médiane, maximale et écart-type des eaux de pluies récoltées mensuellement sur le site pour l'année 2008-2009 (programme PIC-MAT)

| $\mu\text{mol/L}$ | F | Cl | Br | NO ₃ | PO ₄ | SO ₄ | HCO ₃ | Na | NH ₄ | K | Ca | Mg |
|-------------------|-------|-------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-------|-----------------|------|-------|------|
| Moyenne | 11,0 | 88,8 | 1,8 | 73,5 | 2,9 | 43,6 | 12,1 | 85,1 | 126,0 | 11,4 | 107,8 | 11,6 |
| Ecart-type | 29,4 | 59,9 | 0,6 | 52,5 | 1,6 | 21,7 | 14,8 | 54,5 | 104,9 | 8,7 | 68,8 | 7,4 |
| Min | 0,0 | 19,3 | 1,0 | 23,8 | 1,1 | 17,3 | 1,6 | 20,3 | 23,5 | 2,5 | 50,0 | 3,4 |
| Médiane | 0,1 | 82,3 | 1,7 | 70,1 | 2,5 | 39,5 | 4,8 | 79,3 | 82,5 | 7,7 | 68,7 | 8,7 |
| Max | 106,2 | 216,7 | 3,2 | 227,9 | 6,9 | 90,1 | 50,1 | 194,9 | 391,1 | 34,2 | 268,0 | 25,9 |

4.2. Etude de l'impact des dépôts humides

Les eaux de ruissellement jouent un rôle prédominant sur l'altération des verres peu durables en entraînant le lessivage de la surface, la lixiviation et la dissolution du verre. Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu en milieu atmosphérique, les verres exposés à l'impact des précipitations ont été tout particulièrement étudiés.

4.2.1. Quantification globale de l'altération des verres exposés aux précipitations

Une estimation semi-quantitative de la mesure de l'hydratation des verres a été réalisée par IRTF. Les mesures du paramètre ΔE (§ 2.2.7.) qui caractérise l'hydratation des verres Si-K-Ca et Si-Na-Ca sont reportées dans la Figure 73. En général, pour les verres peu durables on observe une forte augmentation de la valeur de ΔE dans les premiers mois d'exposition, suivi d'une stabilisation pour les durées plus longues (supérieures à 8 mois). Pour les verres exposés aux précipitations, il est difficile de qualifier cette saturation car on atteint la limite de la technique. Du fait de leur durabilité, l'hydratation des verres Si-Na-Ca est beaucoup plus faible. Des irisations de surface, liées à l'hydratation, ont d'ailleurs pu être observées sur les verres peu durables dès le tout début des expositions, après seulement 15 jours, (Figure 74 a et b), alors que sur le verre durable, aucune irisation n'a été observée.

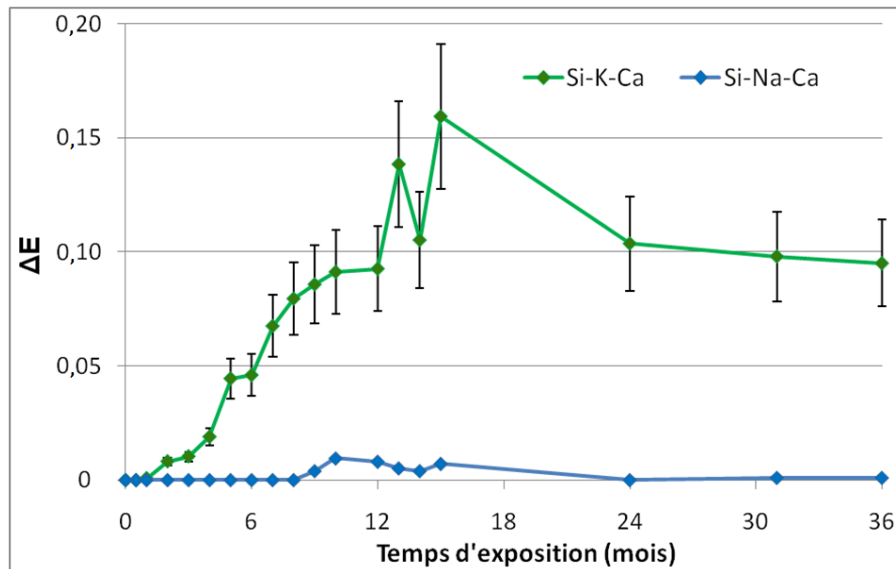


Figure 73 : Evolution de l'hydratation des verres modèles, exposés à la pluie, représentée par la valeur de ΔE calculée à partir des spectres FTIR en transmission.

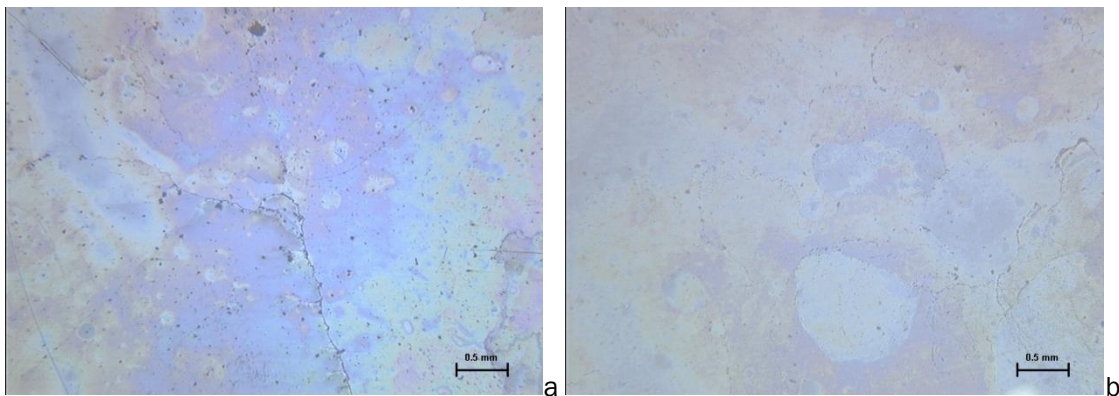


Figure 74 : Images des surfaces des échantillons de verre modèle Si-K-Ca (a) et Si-Na-Sr (b) exposés 15 jours aux précipitations.

L'hydratation observée et mesurée sur ces verres modèles peu durables permet d'identifier la présence de protons hydratés au sein du verre. La diffusion de ces cations dans la matrice vitreuse est la première étape de la lixiviation du verre. Pour les verres peu durables, leur lixiviation débute donc quasi immédiatement après leur exposition aux précipitations.

La mesure la plus universelle et facile à suivre quand on cherche à quantifier l'impact de l'altération sur le verre est la variation de la masse.

Pour les échantillons exposés au direct contact des précipitations (Figure 75), on note une différence nette de comportement entre les verres durables et peu durables.

Les premiers ne subissent que des modifications infimes de leur masse au cours du temps, et ne montrent pas de réelle tendance mais des gains ou pertes ponctuels de masse. Cette particularité découle de la compétition entre les petites quantités de dépôt principalement insoluble présent en surface du verre et le lessivage du verre par l'eau, qui pourra induire une légère perte, et qui tous deux influencent la masse dans des proportions similaires (faibles). En revanche, la masse des échantillons peu durables (Si-K-Ca et Si-Na-Sr) diminue de façon

drastique au cours du temps. Cette perte de masse est liée à l'altération chimique des échantillons et en particulier à la perte de cations modificateurs par lixiviation.

On note que la variation de masse est plus intense pour Si-K-Ca que pour Si-Na-Sr. Pour le second verre, on observe, de plus, un ralentissement de la lixiviation du verre à partir de 2 années d'exposition (changement de pente). En revanche sur les verres Si-K-Ca, l'évolution de la perte de matière semble linéaire et aucun ralentissement n'est formellement visible jusqu'à 4 ans.

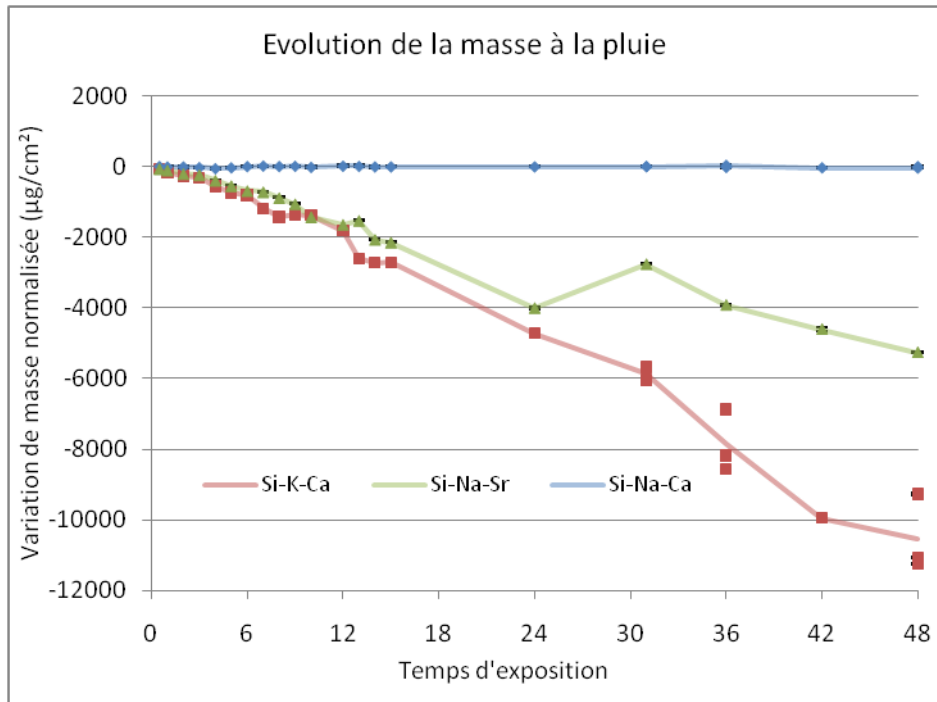


Figure 75 : Variation de masse des échantillons de verre modèle exposés en condition non abritée des précipitations. Les variations individuelles des échantillons sont représentées par les points et les moyennes par les lignes.

4.2.2. Caractérisation de l'état de surface

En ce qui concerne le verre durable Si-Na-Ca, la seule altération de la surface visible est la présence de dépôts non lessivés par les eaux de ruissellement (majoritairement des insolubles). La caractérisation (morphologie, composition élémentaire) par MEB de ces dépôts a permis notamment d'identifier des sulfates de calcium, des particules riches en fer (sous forme métallique ou d'oxyde) ainsi que des suies issues du processus de combustion (Figure 76). Ces dépôts, d'origine anthropique, sont similaires quel que soit le type de verre et ainsi indépendants de la composition du matériau.

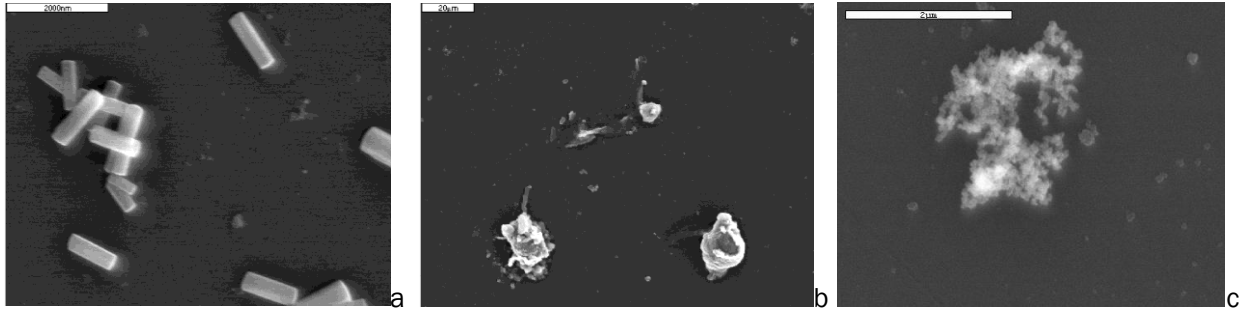


Figure 76 : Image MEB en mode électrons secondaires de sulfates de calcium (a) et de débris riches en Fe (b) sur un verre Si-Na-Ca exposé 6 mois à la pluie et d'un amas de suies (c) à la surface du verre Si-K-Ca exposé à 2 mois à la pluie.

Des fissures ont pu être mises en évidence dès le second mois d'exposition en surface des verres Si-K-Ca et Si-Na-Sr (Figure 77). Comme pour les fissures rencontrées sur les verres anciens (§3.2.2.1.), elles résultent des stress mécaniques à la surface du verre induits par les modifications de sa structure lors de la lixiviation. Par ailleurs, aucune fissuration n'est observée sur les verres Si-Na-Ca soumis aux précipitations, même après 4 ans d'exposition.

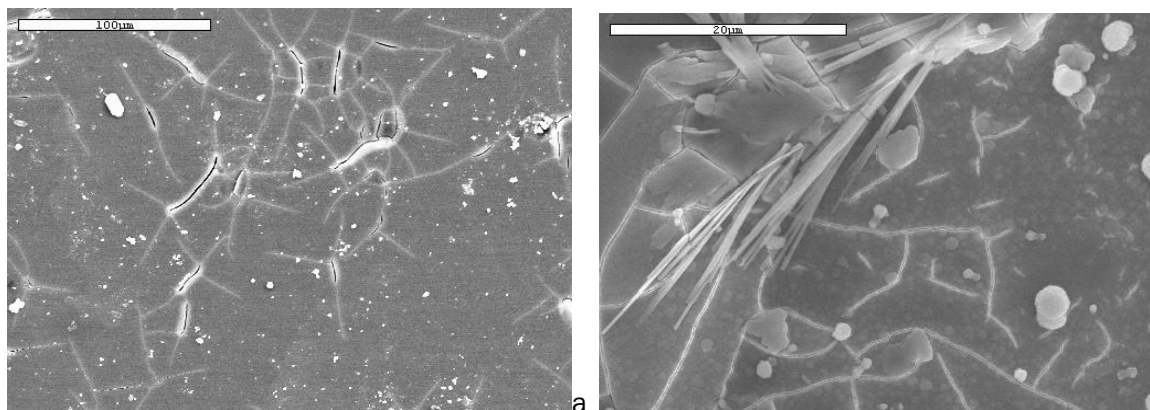


Figure 77 : Images MEB en mode électrons secondaires de fissures en surface des échantillons Si-K-Ca (a) et Si-Na-Sr (b) exposés 2 mois à la pluie

L'observation systématique des surfaces des échantillons permet de montrer que ces fissurations, d'abord indépendantes et ponctuelles, s'amplifient au cours du temps et s'interconnectent en un réseau en trois dimensions se développant sous la surface, induisant la formation d'écailles. Ces dernières, isolées du reste du verre par les fissures qui les bordent, peuvent être peu à peu éliminées par gravité ou emportées par les eaux de ruissellement.

Dès 10 mois pour Si-K-Ca et 12 mois pour Si-Na-Sr, toute la surface des échantillons est recouverte d'écailles, à l'exception d'îlots, correspondant à la surface initiale (Figure 78 a et c). Les écailles observées sur Si-K-Ca sont de tailles relativement hétérogènes, inférieures à 100 µm de diamètre. Sur le verre Si-Na-Sr, les écailles sont également hétérogènes et de taille légèrement supérieure, d'une dizaine à une centaine de µm de diamètre. A 12 mois, sur l'échantillon Si-K-Ca (Figure 78 b), on observe de larges zones pour lesquelles les écailles sont déjà perdues et qui montrent une seconde série d'écailles, plus homogènes et de plus petite taille. Sur ces zones on observe par endroit une coloration blanche qui engendre une perte de

transparence. Après 36 mois d'exposition, les différences entre les deux échantillons sont accentuées. Sur le verre Si-K-Ca, on observe plusieurs générations d'écailles présentes simultanément sur la surface, avec des surfaces du verre mises au jour à trois profondeurs différentes en dessous de la surface initiale (que l'on observe en correspondance d'îlots non écaillés). On note également la présence d'une zone opacifiée très nettement visible en haut à droite de l'image. A l'inverse pour le verre Si-Na-Sr, on n'observe pas cette succession de différentes générations d'écailles, la profondeur de la surface mise au jour est similaire sur toute la zone étudiée. Ce verre ne présente pas non plus de plage opacifiée.

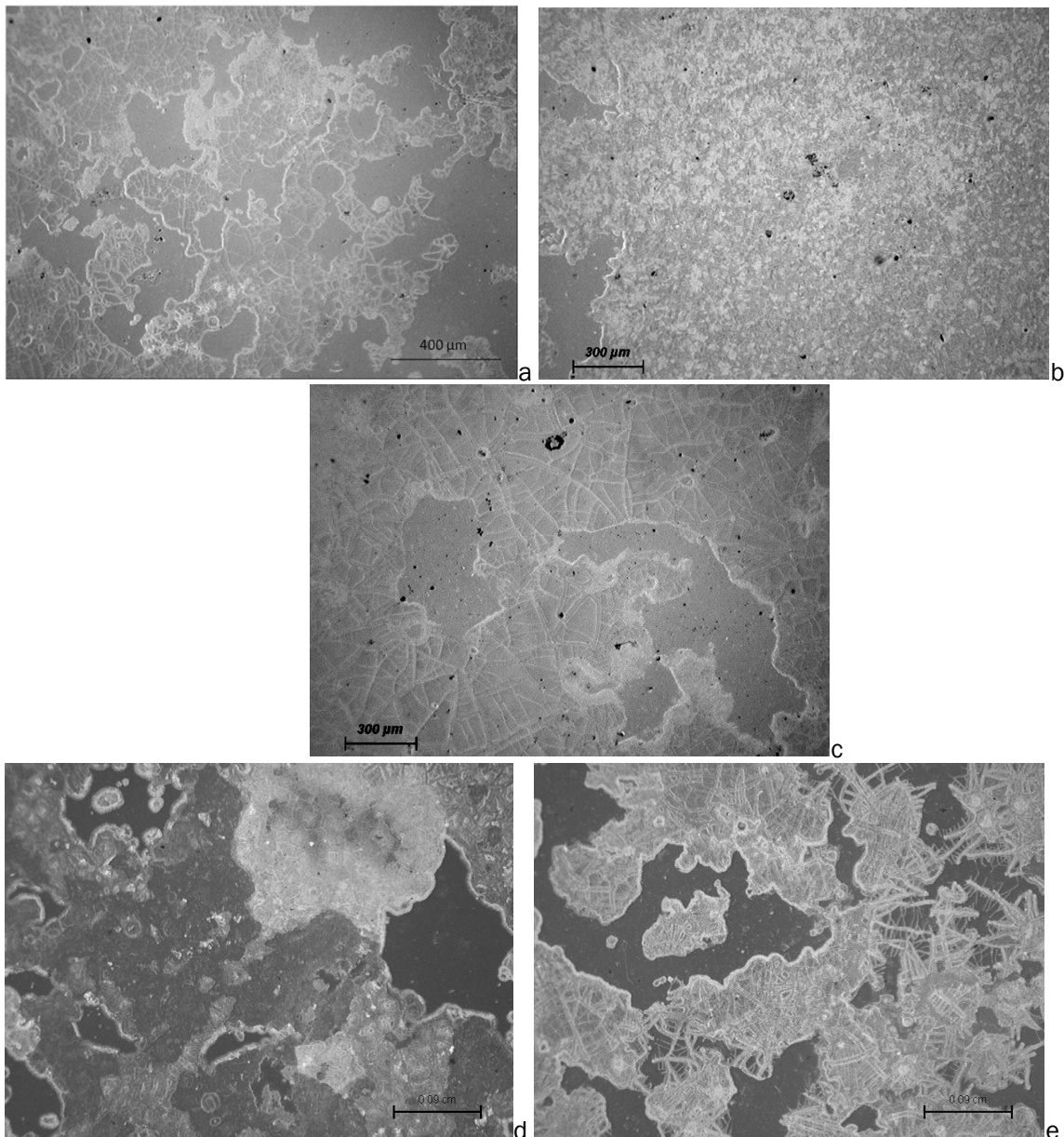


Figure 78 : Images des surfaces des verres modèles Si-K-Ca exposés aux précipitations 10 mois (a), 12 mois (b) et 36 mois (d) et Si-Na-Sr exposés aux précipitations 13 mois (c) et 36 mois (e).

On note, donc, que l'écaillage se met en place de façon différente sur les deux verres peu durables. Dans le cas de Si-Na-Sr, le réseau de fissures semble moins prompt à s'interconnecter pour former des écailles indépendantes du verre et on note que les nouvelles générations

d'écailles se mettent moins facilement en place. Ceci peut expliquer le ralentissement de la perte de masse pour ce verre après 2 ans d'exposition.

L'observation par MEB de zones ayant subi l'écaillage montre, la présence de piqure (Figure 79), dont le développement est à imputer indirectement aux précipitations. En effet, les eaux présentes en surface peuvent s'infiltrer dans les fissures et générer ainsi un système eau/verre isolé. Ces eaux n'étant pas renouvelées, lorsque les processus de lixiviation ont lieu, les protons H^+ qui diffusent à l'intérieur du verre sont consommés par échange ionique, ce qui induit une hausse de pH. Celle-ci est suffisamment importante pour entraîner la dissolution congruente de la matrice vitreuse à l'origine des piqûres observées. Cette hypothèse est supportée par les indices de lixiviation mesurés par MEB-EDS dans ces zones de piqûre (Tableau 20). En effet, sur les verres Si-K-Ca, on note que dans les zones ayant subi un départ d'écailles les concentrations relatives des cations modificateurs du réseau, K et Ca, sont fortement amoindries au profit du Si par rapport aux zones de verre intacte : les cations ont donc été lixiviés.

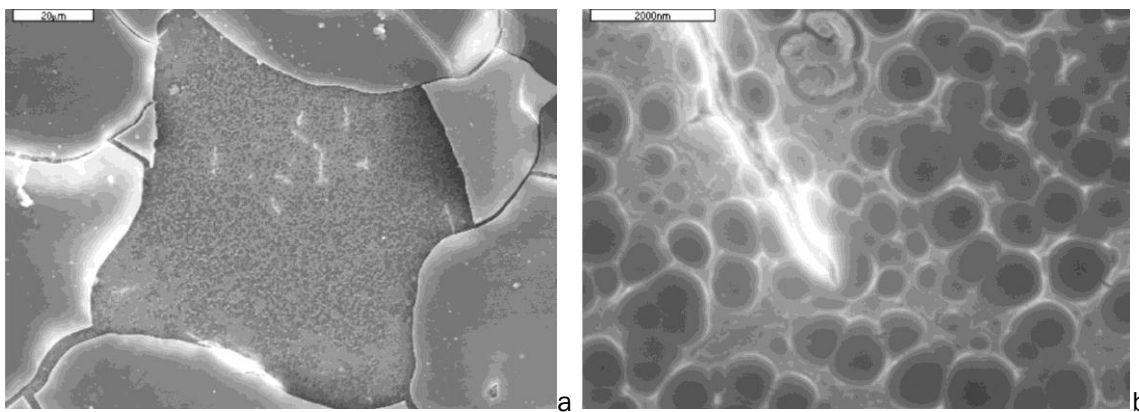


Figure 79 : Image MEB, en mode électrons secondaires, d'une zone de lacune laissée par le départ d'une écaille (a) et détail des piqûres mis au jour sur le fond de cette zone écaillée (b) sur le verre Si-K-Ca exposé 6 mois aux précipitations (d'après Gentaz *et al.* 2010)

Tableau 20 : Composition relative en % d'oxyde des zones mises au jour par le départ de ces écailles et des zones ne présentant pas d'écaille sur le verre Si-K-Ca exposé 6 mois aux précipitations

| | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO |
|-----------------|------------------|------------------|-----|--------------------------------|-----|
| Zones écaillées | 73 | 11 | 10 | 5 | 1 |
| Zones intactes | 59 | 21 | 16 | 2 | 2 |

La formation de générations successives d'écailles sur Si-K-Ca entraîne une perte de matière très importante qui semble ne pas ralentir avec le temps (Figure 75). Plusieurs échantillons exposés pour des durées variables (6, 12 24, 36 et 48 mois) ont donc été étudiés par microscopie interférométrique. Pour tous les échantillons de verre Si-K-Ca analysés, on observe une surface très accidentée, avec la formation d'« étages » à différentes altitudes (profondeurs). On remarque aussi la présence d'« îlots » d'altitudes plus élevés principalement aux bords des échantillons mais également sur des petites surfaces au centre du verre. Ces îlots

semblent correspondre à la surface initiale du verre. Cette hypothèse a pu être vérifiée via la comparaison des rugosités de surface observées sur des échantillons de verre Si-K-Ca n'ayant jamais été exposés et les rugosités observées sur différentes zones des verres exposés 2 ans (Tableau 21). Les verres, à l'état initial, possèdent une rugosité de surface (R_a) comprise entre 7 et 32 nm. Après 2 ans d'exposition, les rugosités mesurées sur ces îlots en partie supérieure de l'échantillon sont du même ordre de grandeur (31 nm). En revanche, les rugosités des parties inférieures sont bien plus élevées (environ 1,35 μm). L'écaillage entraîne la mise au jour d'une surface extrêmement irrégulière ; la formation de micro-piqûres liée à l'altération chimique a pour résultat cette augmentation nette de la rugosité. Ainsi, les rugosités similaires à celle du verre d'origine pour les îlots témoignent de l'absence d'écaillage pour ces zones et en font les vestiges de la surface originelle. Il est important de noter que cette surface originelle est toujours visible, même sur les échantillons au terme des expositions de 48 mois, bien qu'ayant subi des pertes très importantes de matière. Ceci tend à suggérer que l'altération et la formation d'écaillures ont lieu préférentiellement dans les zones déjà altérées (étages inférieurs) de plus fortes rugosités. On peut en effet supposer que la plus forte rugosité de surface aura un impact sur le temps de rétention de l'eau, celle-ci pourra être en effet retenue dans les aspérités. Si l'on applique ce raisonnement aux échantillons non exposés, on peut faire l'hypothèse que la variabilité de la rugosité mesurée sur ces derniers (à l'état initial) pourrait influencer l'altération préférentielle de zones présentant une rugosité légèrement supérieure. Toutefois, cette hypothèse n'est pas la seule qui permet d'expliquer l'écaillage préférentiel de certaines zones et l'on peut supposer une différence compositionnelle qui entraîne une variation structurale du verre à micro/nano échelle, ou encore des conditions microphysiques bien localisées à la surface du verre (gouttelettes de condensation, présence localisée de particules...) qui joueront également un rôle dans cette hétérogénéité d'altération. Ces deux autres hypothèses seront explorées §4.3.4. (Gentaz *et al.* *In press*) et §4.2.5.3.

Tableau 21 : Rugosité arithmétique (R_a) en surface des échantillons de verre modèle Si-K-Ca (en nm) exposés 0 mois (blanc) et 24 mois aux précipitations

| | blanc | surface originale 24 mois | étages inférieurs 24 mois |
|------------|-------|---------------------------|---------------------------|
| Moyenne | 17,1 | 30,7 | 1344,3 |
| Écart type | 6,2 | 5,2 | 299,2 |

Les « étages » observés témoignent de la perte d'une génération d'écaillures de verre. Pour des temps d'exposition avancés, plusieurs séries d'étages peuvent être présentes conjointement, comme l'illustrent les observations à 24 et 36 mois d'exposition (Figure 80 et Figure 81). Pour un champ d'environ 1 μm^2 , 3 étages bien définis sont visibles après 24 mois d'exposition (Figure 80) et 4 étages à 36 mois (Figure 81). Ces observations montrent donc une progression de l'écaillage perpendiculairement à la surface, avec la formation de creux à des profondeurs de plus en plus élevées.

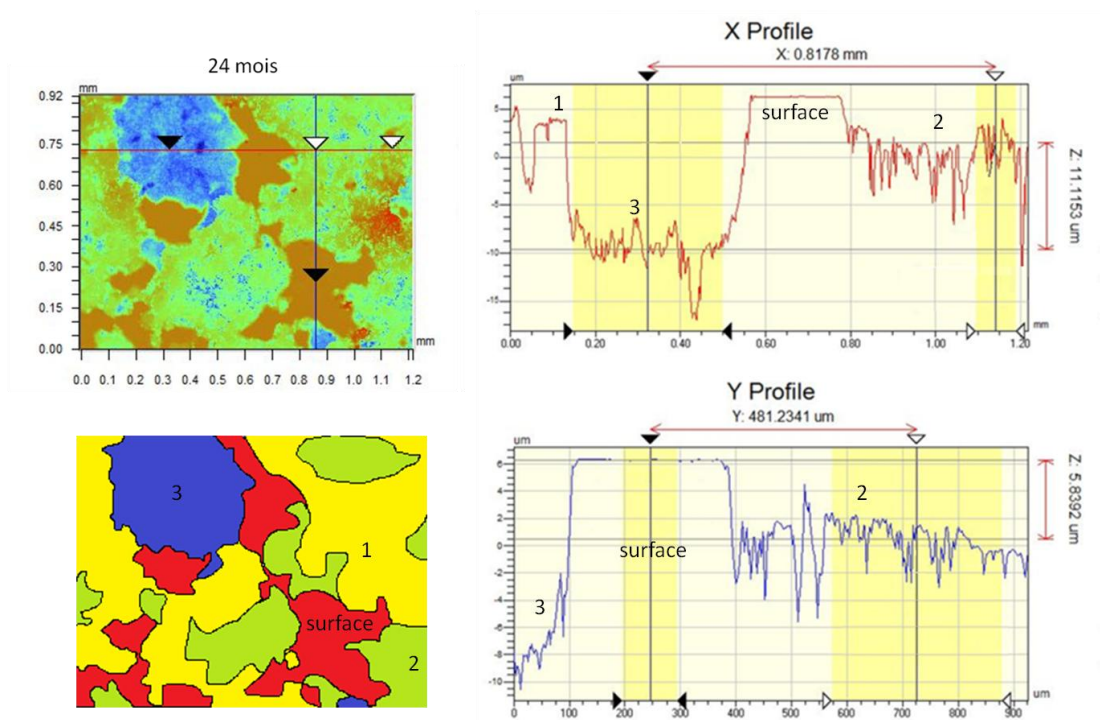


Figure 80 : Images issues des interférogammes obtenus pour les surfaces des échantillons Si-K-Ca exposés 24 mois aux précipitations, schémas explicatifs et profils (vertical, Y, et horizontal, X) associés à chaque image. Les zones orangées représentent les zones hautes et les bleues les basses.

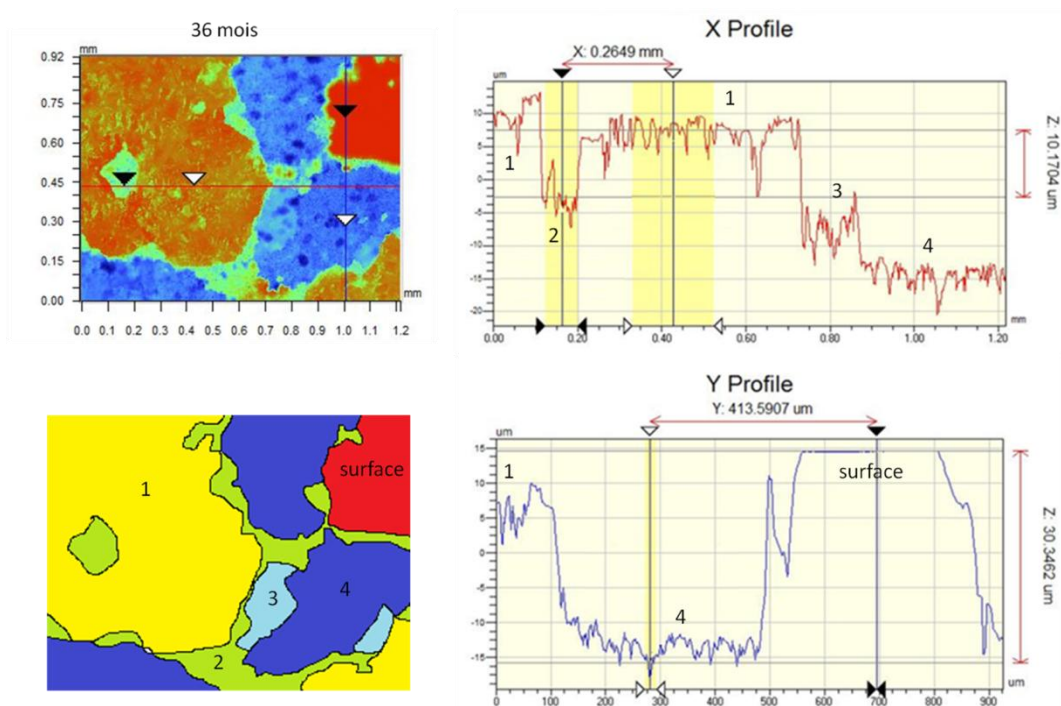


Figure 81 : Images issues des interférogammes obtenus pour les surfaces des échantillons Si-K-Ca exposés 36 mois aux précipitations, schémas explicatifs et profils (vertical, Y, et horizontal, X) associés à chaque image. Les zones orangées représentent les zones hautes et les bleues les basses.

Afin de mesurer avec précision les épaisseurs de matière perdue, et de suivre leur évolution avec le temps des zones de 20mm² (soit 1/20^{ème} de la surface du verre) ont été

analysées de façon systématique (une vingtaine de champ d'analyse pour chaque verre). Il s'agit de profils allant d'un bord à l'autre des échantillons dans la partie centrale des verres. A partir des profils obtenus, on a tracé des courbes de dispersion des différentes altitudes rencontrées. Les champs d'analyses sont divisés en plusieurs pixels qui correspondent à une partie égale de la surface d'analyse. Pour chaque altitude, on mesure le nombre d'occurrence (pixels) correspondant. Chaque courbe correspondant à ces profils verticaux, a été ensuite décomposée en autant de pics gaussiens. A partir du rapport des aires relatives de chaque pic sur l'aire total de la courbe, on évalue le pourcentage moyen de surface couverte par chaque mode d'altitude. Il est ainsi possible de relier les profondeurs des paliers à la surface de verre qu'ils occupent.

Après 6 mois, on remarque la formation d'une zone écaillée plus ou moins uniforme avec une série de paliers à environ 1,6 μm de profondeur par rapport à la surface initiale (Figure 82 a et A, zone jaune, et Figure 83). Avec le temps, la profondeur du palier varie pour atteindre une hauteur moyenne de 3 μm après 12 mois d'exposition. Il ne s'agit pas d'une série supplémentaire d'écaillés mais de l'augmentation des irrégularités dans les zones déjà fragilisées qui entraîne la croissance de la hauteur du palier (Figure 82 b et B, zone jaune, et Figure 83). De plus, l'écaillage se généralise sur la surface et on remarque la mise en place d'un nouveau réseau de fissures sur les parties écaillées qui va engendrer la mise en place d'un nouveau palier d'écaillage (Figure 82 B, zone verte). A partir de 24 mois, plusieurs séries de paliers sont visibles sur la surface (Figure 82 c). Les hauteurs de paliers moyennes pour chaque série sont relativement régulières sur toute la surface d'analyse. Le premier palier autour de 4 μm est toujours présent sur une partie du verre (Figure 82 C, zone jaune). De plus, on observe un deuxième palier vers 8 μm , un troisième entre 12 et 14 μm (zone verte), et enfin un dernier d'épaisseur allant jusqu'à 18 μm (zone bleue). Ce dernier est présent sur des zones très restreintes qui pourraient correspondre à des zones de pitting. L'échantillon à 36 mois présente une surface très irrégulière, rendant difficile l'étude de la courbe de dispersion des différentes profondeurs des paliers (Figure 83). Toutefois, on a pu retrouver de façon systématique des paliers à 3, 6, 10, 16 et 20 μm , ainsi que des profondeurs maximales d'environ 30 μm correspondant à des piqures. A 48 mois, la mesure précise des paliers a été rendue plus difficile par la disparition de la quasi-totalité de la surface initiale (Figure 82 d et D) car seuls 3 petits îlots de 100 à 200 μm de large subsistent au centre du profil d'observation. Le palier à 2 μm est quasiment absent de la surface (Figure 83). On retrouve la surface relative du verre à une profondeur située entre 4 et 6 μm (par rapport à la surface d'origine observée en bordure d'échantillon) (Figure 82 d et D, zone jaune) et un second palier entre 12 et 14 μm . Sur une partie du verre le palier à 16 μm de profondeur (zone verte) est présent très régulièrement, sur l'autre côté du verre, on retrouve un palier à 22 μm de profondeur. Enfin un dernier palier est présent à une profondeur d'environ 27 μm (zone bleue). La profondeur maximale observée sur ce verre correspond à des piqures située entre 36 et 42 μm au-dessous de la surface initiale.

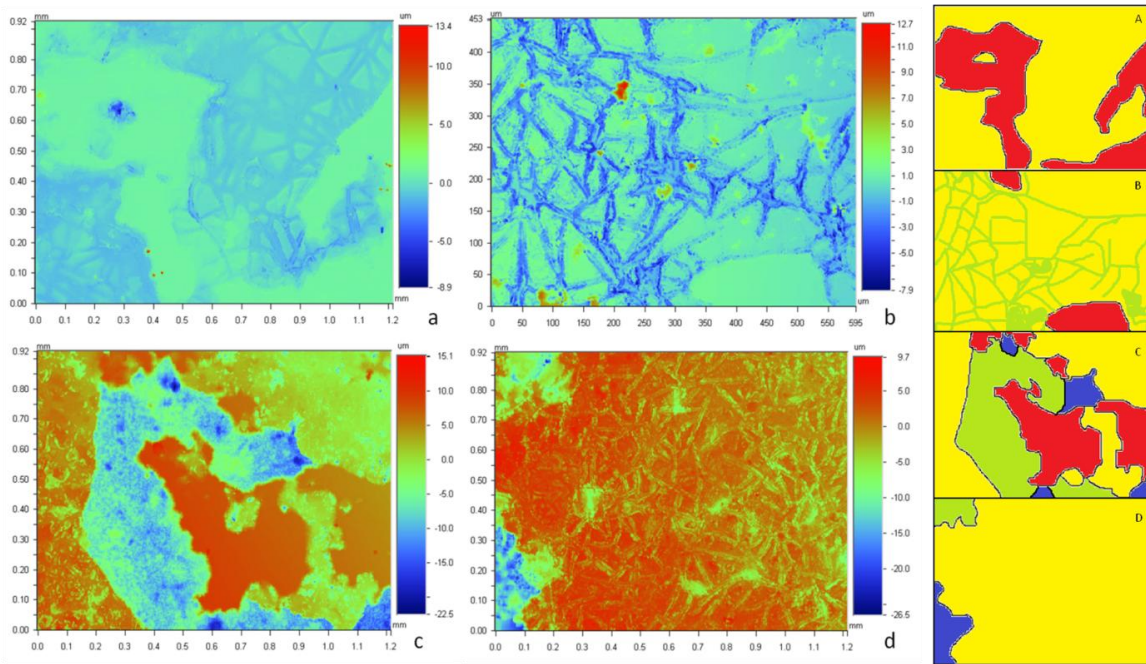


Figure 82: Images issues des interférogammes et schémas obtenus pour les surfaces du verre Si-K-Ca exposé aux précipitations 6 (a), 12 (b), 24 (c) et 48 mois (d). Le zéro de l'échelle colorimétrique n'est pas absolu (surface initiale) mais correspond à la hauteur moyenne pour le champ. Sur les schémas (A, B, C et D), les zones rouges correspondent à la surface initiale.

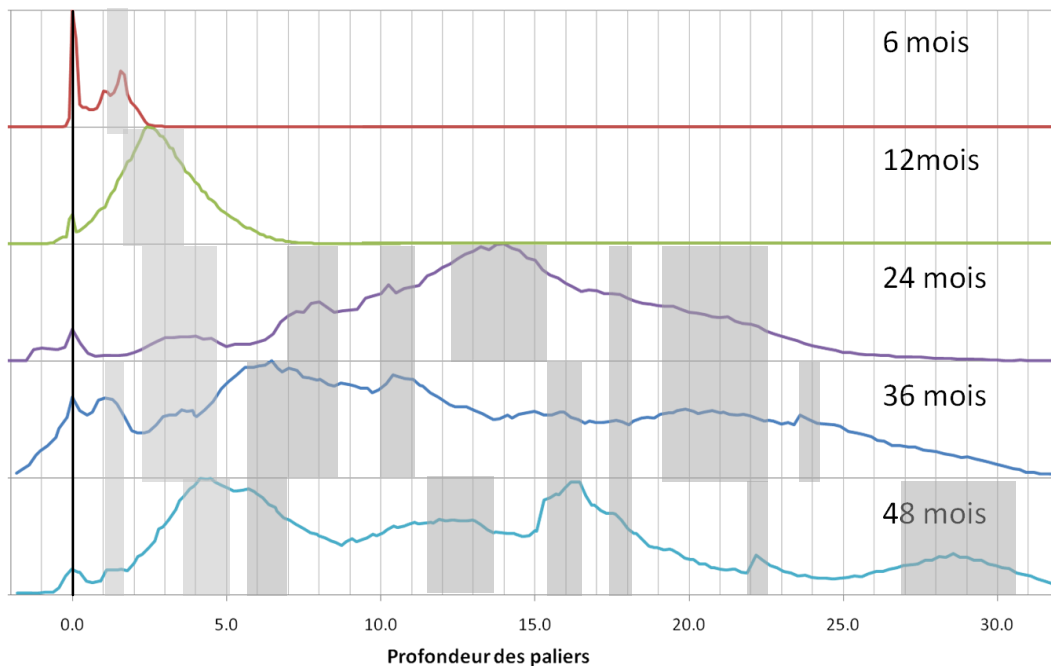


Figure 83 : Courbes de dispersion des différentes profondeurs des paliers mesurées pour les échantillons des verres Si-K-Ca en fonction de leur occurrence et de la durée d'exposition. L'altitude zéro correspond à la surface originelle du verre. Les bandes grises correspondent aux paliers.

Malgré la forte variabilité des profondeurs d'écaillage observées entre les différents échantillons, il est possible de tirer des conclusions sur leur évolution et de décrire le mécanisme de leur formation. Ces observations montrent que des pertes d'écaillles ont tendance tout d'abord à se généraliser en surface de verre (évolution latérale 2D sur le plan parallèle à la surface

d'origine) pour ensuite se succéder à nouveau sur les surfaces mises à jour (évolution verticale 3D). En effet, on note entre 6 mois et 12 mois une généralisation du départ des écailles sur toute la surface du verre. La perte de la surface initiale se poursuit également au cours du temps, bien que fortement ralentie. Au bout de 4 ans, la surface d'origine n'est que très rarement observée au centre des échantillons. Sur un échantillon, les paliers conservent, pour une même série, des profondeurs assez constantes sur toute la surface. Les profondeurs de ces paliers varient toutefois les uns par rapport aux autres entre les différents échantillons. Pour chaque échantillon, on peut imaginer que les paliers correspondent à un seuil de lixiviation avant fissuration et écaillage. Pour les échantillons exposés 36 et 48 mois, on remarque, pour les paliers les plus profonds, une certaine régularité dans les hauteurs de marches (ils se succèdent tous les 5 à 6 μm), alors que les premiers paliers, plus superficiels, ont tendance à être de plus petite taille. Une hypothèse peut être avancée concernant cette irrégularité. L'augmentation des rugosités dans les zones écaillées, aura tendance à favoriser le maintien de l'eau en surface et donc l'altération. Les zones écaillées, plus accidentées, constituent des zones d'altération préférentielle, en correspondance desquelles l'épaisseur de verre lixiviée sera plus grande, du fait que le temps de contact avec l'eau est plus important, par rapport aux zones non écaillées. De plus, l'épaisseur de la couche d'altération étant plus importante, l'écaillage est facilité. Pour cette raison les premiers paliers (formés plus près de la surface) sont d'épaisseurs plus faibles que ceux formés postérieurement.

A partir de profils obtenus pour la surface des verres, on a pu mesurer les profondeurs maximales de matière perdue pour chaque temps d'exposition. Ces profondeurs extrêmes sont généralement présentes sur une aire restreinte du champ en comparaison des paliers et elles correspondent à des piqûres. Celles-ci présentent une profondeur de 18 μm après 24 mois d'exposition, 30 μm après 36 mois et jusqu'à 42 μm après 48 mois d'exposition. On peut remarquer une progression quasi-constante de 12 μm par an pour cette profondeur. Il existe donc une évolution quasi-linéaire au cours du temps de la profondeur des piqûres, qui peuvent être associées à la dissolution congruente de la matrice vitreuse (cinétique d'ordre 0).

4.2.3. Expérience de dissolution en laboratoire

On a, jusqu'à présent, montré le rôle déterminant des précipitations dans les processus d'altération des verres. Néanmoins, vu la complexité des conditions d'exposition en milieu réel, la modélisation des phénomènes en jeu est rendue plus difficile par la prise en compte de paramètres multiples. Ainsi, des tests ont été menés en laboratoire sur les échantillons de verres modèles Si-K-Ca à l'intérieur de cellules de dissolution afin d'établir la cinétique d'altération des échantillons en milieu aqueux, en solution statique ou renouvelée, soumise ou non à des cycles de lessivage/séchage comme cela est le cas en conditions atmosphériques. Ces tests ont également pour but de mettre en avant le rôle de la composition et du pH des pluies sur

l'altération des verres. Pour cela, les expériences ont été menées en parallèle en utilisant l'eau MilliQ et une solution de pluie synthétisée à partir des compositions mesurées pour les pluies à Paris sur le site d'exposition. On a choisi, pour modèle de composition, l'échantillon de pluie prélevé au mois de janvier 2009 qui possède la composition la plus proche de la médiane des échantillons collectés pendant la période d'octobre 2008 à septembre 2009 (cf. § 2.1.3.3 et Annexe B).

4.2.3.1. Tests en conditions statiques

Les premiers tests, menés en milieu confiné (conditions statiques) ont pour objet de mesurer les cinétiques des éléments constitutifs du verre modèle en milieu aqueux.

Les verres ont été plongés dans des solutions d'eau milliQ ou d'eau de pluie synthétisée durant 21 jours au cours desquels on a prélevé régulièrement une aliquote de solution pour en analyser la composition élémentaire par ICP-AES (§ 2.2.10.2). A partir des compositions mesurées et des volumes de solutions prélevées, on a calculé la masse d'éléments relâchés par le verre (qui ont migré en solution), puis on estime la perte de masse normalisée (normalised mass loss - NL, en g/m²) pour chaque cation présent dans le verre selon la formule :

$$NL_i = \frac{[i]}{\frac{S}{V} \times x_i} \quad \text{Eq. 18}$$

Où [i], la concentration de l'élément i en solution; x_i , la fraction massique de l'élément dans l'échantillon de verre ; S, la surface d'interaction verre/milieu aqueux ; V, le volume de solution.

L'évolution de NL (Figure 84) semble être linéaire à court terme puis atteint un palier (chute de la vitesse) aussi bien pour les éléments formateurs du réseau (Si et Al), indiquant une dissolution de la matrice du verre, que pour les modificateurs (K, Ca, Mg et P) témoignant du phénomène de diffusion. Les deux réactions ont lieu de manière simultanée. Quelle que soit la solution altérante, ce palier est atteint entre 5 et 7 jours pour tous les éléments à l'exception de Ca et P pour lesquels on observe une saturation de la solution dès 3 jours (Figure 84). On remarque en outre que pour un temps de contact identique, la solution de pluie synthétisée entraîne une perte de matière plus importante, dans la mesure où la concentration de cations en solution (§ 1.3.3.1.) est plus grande dans le cas de l'eau de pluie.

Des mesures de pH ont été menées en parallèle des analyses élémentaires (Figure 85) et montrent une progression très importante dans les premiers temps de l'expérience puis une stabilisation. Déjà au cours de la première journée, l'eau de pluie synthétisée enregistre une augmentation de 2,2 unités pH, passant d'une valeur de 6,7 à 8,9. Après une semaine, les deux solutions tendent vers les mêmes valeurs de pH, autour de 9,8. L'augmentation du pH est induite

par la consommation des protons de la solution qui diffusent au sein du verre. Cette valeur de pH est suffisamment basique pour induire la dissolution de la matrice vitreuse.

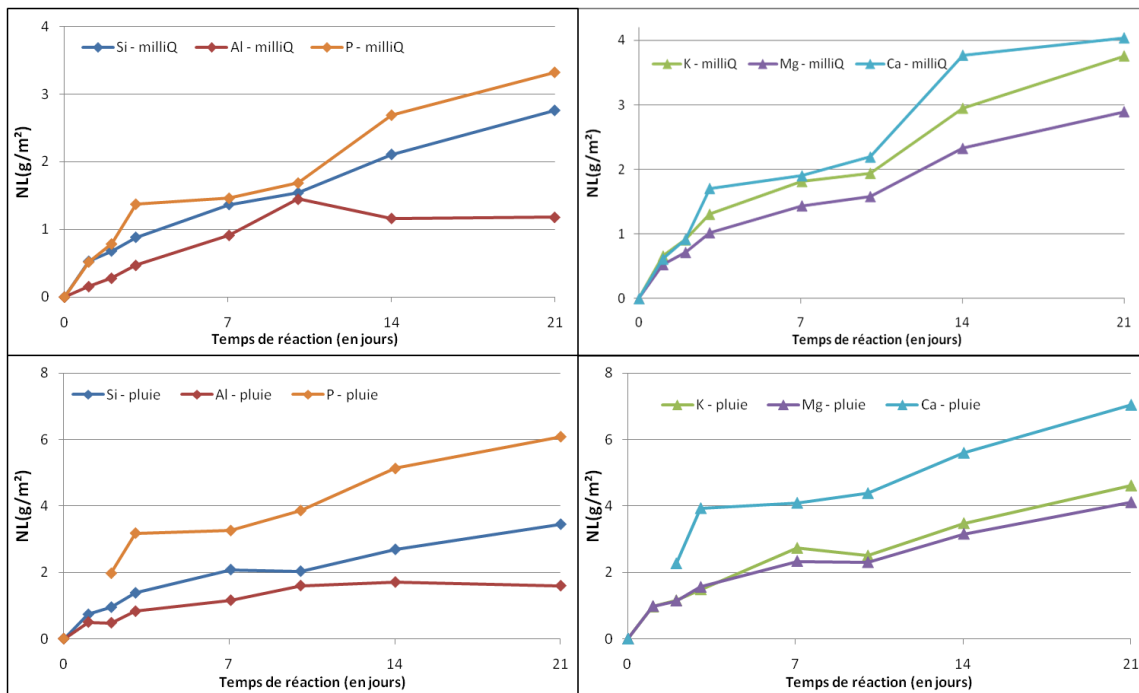


Figure 84 : Evolution de la perte de masse normalisée (NL) au cours du temps pour les éléments constitutifs des verres soumis à l'action de l'eau MilliQ (a) et de l'eau de pluie de synthèse (b)

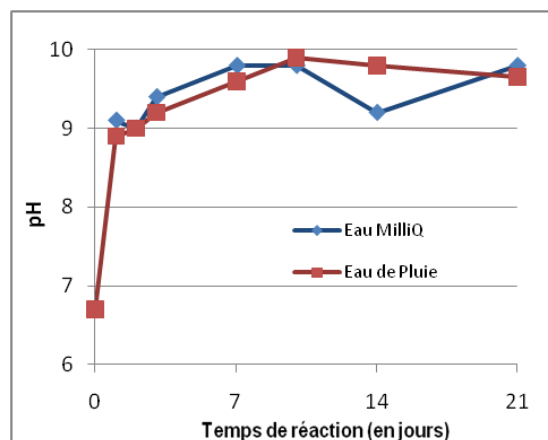


Figure 85 : Evolution du pH au cours du temps dans les différentes cellules en statique

Comme pour les autres éléments, l'évolution de la NL du potassium au cours du temps est très bien corrélée à \sqrt{t} ($R^2 \sim 0,99$ pour les deux types de solutions). Le potassium est l'élément modificateur le plus présent dans le verre, il est facilement lixivié et il constitue ainsi le traceur idéal de l'évolution de la diffusion. Ainsi, à partir des NL, le coefficient de diffusion du potassium dans le verre et l'épaisseur d'altération ont été déterminés. En effet, NL est relié au coefficient de diffusion (D) par la loi de Fick :

$$e = \frac{NL}{\rho} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Eq. 19}$$

Où : ρ , masse volumique des échantillons, $2,6 \text{ g/cm}^3$

Ainsi le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir du coefficient directeur (a) de l'évolution de NL en fonction de \sqrt{t} :

$$D = \frac{a^2 \pi}{4 \rho^2} \quad \text{Eq. 20}$$

Pour les solutions d'eau MilliQ, on obtient un coefficient de diffusion de $9,7 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$. Le coefficient de diffusion obtenu pour les eaux de pluie est presque le double, $2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$. On peut comparer ces valeurs aux coefficients de diffusion de la littérature ; Sterpenich (1998) trouve pour des verres potassiques altérés dans les sols des coefficients de diffusion compris entre $1 \cdot 10^{-18}$ et $1,2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats des tests. Les épaisseurs théoriques d'altération ont également été recalculées (Eq. 19) (Figure 86). Elles atteignent respectivement pour les altérations en eau MilliQ et en eau de pluie des valeurs de $1,3 \text{ }\mu\text{m}$ et $1,7 \text{ }\mu\text{m}$ après 21 jours de réaction. Ces valeurs correspondent aux épaisseurs de lixiviation observées sur les verres modèles exposés aux pluies *in-situ* après 4 mois d'expositions.

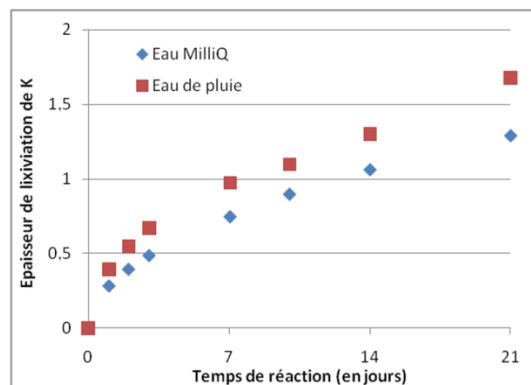


Figure 86 : Evolution de l'épaisseur théorique (en μm) de la couche lixiviée (appauvrie en K) en fonction du temps

4.2.3.2. Tests en conditions dynamiques

Des tests de dissolution en conditions dynamiques ont été menés sur les échantillons afin de reproduire le lessivage de la surface en milieu renouvelé, donc en conditions proches de celles du milieu atmosphérique (épisodes pluvieux). Tout comme pour les tests statiques, les verres ont été mis en contact avec des solutions d'eau MilliQ ou d'eau de pluie synthétisée durant 13 jours. Tout au long des tests, des prélèvements en ligne de la solution altérante ont été effectués régulièrement et leurs compositions élémentaires analysées par ICP-AES. A partir de ces tests, on mesure directement la vitesse de dissolution instantanée des verres, reliée aux concentrations élémentaires par la relation suivante :

$$V_0 S x_i = C_i Q \quad \text{Eq. 21}$$

avec V_0 la vitesse initiale, S la surface réactive, x_i la fraction de l'élément i dans le verre, C_i la concentration de l'élément en solution et Q le débit (Verney-Carron 2008). $Q/S = 0,18 \text{ mm}/\text{min}$

Les vitesses d'altération des différents éléments du verre (Si et Al pour les formateurs et K, Mg et Ca pour les modificateurs) en fonction du temps, de la solution (eau pure et eau de pluie) et du type d'alimentation (continue ou cycles de séchage) ont été calculées (Annexe H) et on considère les vitesses d'altération de Si (formateur) et de K (modificateur) (Figure 87). On observe des vitesses très élevées dans les tous premiers instants de l'expérience, mais elles atteignent très rapidement un régime stationnaire (concentrations constantes). De façon générale, la vitesse d'altération des modificateurs de réseau est supérieure à celle des formateurs ; de même les vitesses d'extraction du potassium semblent généralement très légèrement supérieures. Toutefois, on observe, pour les verres soumis à l'action des cycles, un comportement différent à 6 jours d'exposition, où la silice est extraite préférentiellement dans le cas de l'eau de pluie. D'autre part, pour ce même lixiviat, les vitesses de K et Si sont 2 à 3 fois supérieures aux valeurs à 4 et 8 jours d'exposition. La mesure a été effectuée pour cette journée juste après la reprise de lessivage et après séchage. La mesure rend donc compte de la vitesse instantanée d'extraction avant d'atteindre le régime stationnaire, dû à l'accumulation des éléments lixiviés en solution.

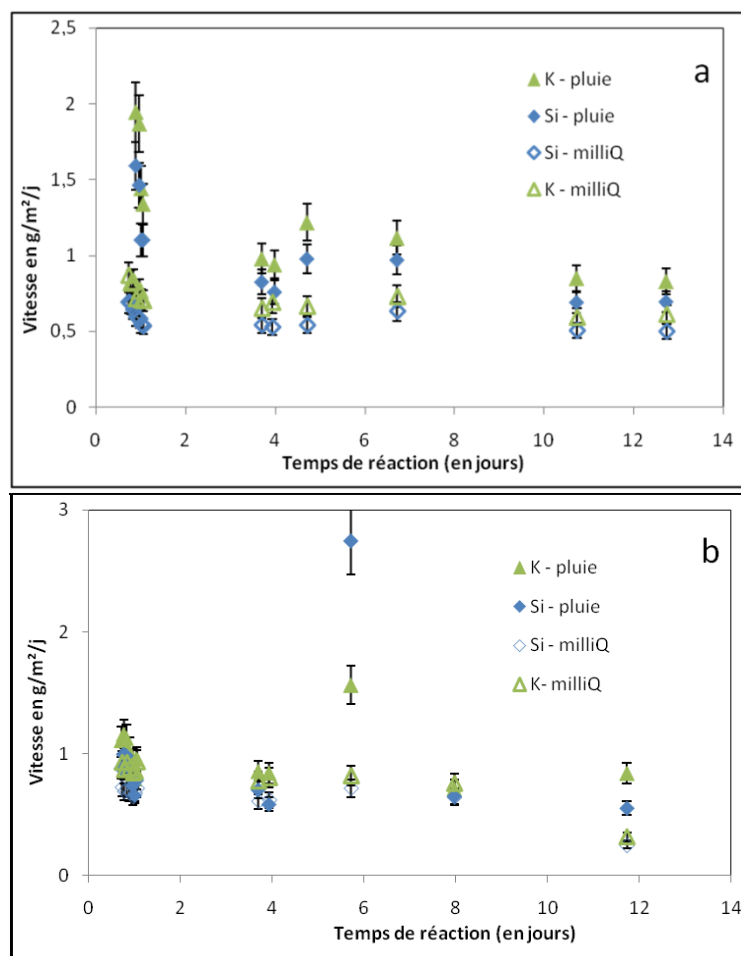


Figure 87 : Evolution de la vitesse d'extraction de la silice et du potassium au cours du temps, pour des verres soumis au lessivage par une solution d'eau de pluie de synthèse ou d'eau milliQ, en continu (a) et cycles lessivage/séchage (b)

Les vitesses moyennes d'altération ont été calculées pour tous les éléments et sont reportées pour la silice (traceur du processus de dissolution) et le potassium (traceur de la lixiviation maximale) dans le Tableau 22. La vitesse moyenne d'altération du potassium est environ deux fois plus rapide que celle de la silice. Lixiviation et dissolution du verre ont lieu en parallèle pour ces expériences ; cependant, la vitesse de lixiviation est plus rapide que la vitesse de dissolution du verre, ce qui indique un régime d'altération dominé par la lixiviation en condition dynamique.

Enfin, on n'observe pas de différence notable des vitesses à l'état stationnaire pour les verres ayant subi des cycles de lessivage/séchage. Toutefois, on a pu observer que, pour une reprise de lessivage lors des cycles, la vitesse d'extraction instantanée n'est pas identique à la vitesse stationnaire, car il faut un certain temps pour que la solution se renouvelle. Ces valeurs élevées pourraient résulter de la présence d'éléments conservés dans la cellule pendant le séchage. Ces derniers seront évacués au moment de la reprise du cycle et entraîneront une augmentation des cations en solution.

Tableau 22 : Vitesse moyenne d'altération de la silice et du potassium (en $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{j}$) déterminée par Eq. 21

| | Lessivage | V (Si) | V (K) |
|--------------|-----------|-------------------|-------------------|
| Eau MilliQ | Continu | $0,045 \pm 0,013$ | $0,090 \pm 0,024$ |
| | Cycles | $0,041 \pm 0,004$ | $0,076 \pm 0,006$ |
| Eau de Pluie | Continu | $0,043 \pm 0,007$ | $0,106 \pm 0,010$ |
| | Cycles | $0,057 \pm 0,014$ | $0,118 \pm 0,022$ |

Dans le cas des formateurs de réseau en eau pure, on note une vitesse d'altération supérieure pour l'aluminium à celle de la silice (Annexe H). Le départ préférentiel de l'aluminium peut s'expliquer par le fait que les liaisons Al-O (ioniques) sont moins fortes que les liaisons Si-O (covalentes). Ces observations sont en accord avec les données de la littérature. En effet, Sterpenich et Libourel (2006) montrent que, pour des verres de vitraux médiévaux enfouis, la destruction partielle du réseau formateur due au départ de l'Al entraîne sa fragilisation et facilite le départ de la silice conduisant à la dissolution du réseau. En eau de pluie, on observe toutefois que la concentration d'Al dans la solution est plus faible que celle de Si. L'hypothèse pour expliquer ce phénomène est la précipitation d'Al en présence des éléments de l'eau de pluie.

Comme pour les tests en conditions statiques, la perte de masse normalisée a été calculée à partir des vitesses d'altération (Tableau 23) et du temps de contact total entre le verre et la solution. En parallèle, la perte de masse réelle a été mesurée, en pesant les échantillons avant et après les tests. On note une bonne cohérence entre les deux valeurs, ce qui indique que les différences enregistrées entre les expériences en continu (immersion constante) et avec cycles de séchage sont directement liées aux temps de contact plus limités entre l'eau et le verre dans le second cas. Les pertes de masse observées sont proportionnelles aux jours de pluie.

D'autre part, les pertes de masses sont plus importantes pour les verres en contact avec les solutions d'eau de pluie que pour ceux en contact avec l'eau MilliQ. Les pH observés pour l'eau milliQ et l'eau de pluie étant identiques, cette perte de matière plus importante peut être imputable à la présence de cations dans l'eau de pluie de synthèse qui vont influencer l'altération (Isard *et al.* 1982), alors que ces derniers seront absent de l'eau milliQ.

Tableau 23 : Pertes de masse des échantillons mesurées par gravimétrie et déduites de la vitesse d'altération (V_0) pour les verres ayant subi un lessivage continu ou des cycles d'immersion/séchage.

| | Lessivage | Δm (g) mesurée | $\Delta m'$ (g) déduite de V_0 |
|--------------|-----------|------------------------|----------------------------------|
| Eau MilliQ | Cycles | 0,011 | $0,007 \pm 0,002$ |
| | Continu | 0,015 | $0,013 \pm 0,001$ |
| Eau de Pluie | Cycles | 0,012 | $0,009 \pm 0,002$ |
| | Continu | 0,022 | $0,020 \pm 0,002$ |

A partir des vitesses instantanées ainsi que du volume d'eau totale utilisé pour lessiver les verres, les valeurs de NL et d'épaisseur théorique de perte pour chaque élément ont été calculées (Tableau 24). Les épaisseurs obtenues sont bien supérieures à celles mises en évidence pour les altérations en milieu confiné. En effet, les expériences en conditions dynamiques favorisent l'établissement d'un régime de vitesse similaire à celui observé en conditions statiques lors des premiers jours de l'altération, avant la saturation de la solution.

Les coupes transversales des échantillons altérés en mode dynamique ont été observées grâce au MEB et les épaisseurs de leurs couches lixiviées mesurées. Du fait de l'homogénéité de l'épaisseur, les mesures ont été effectuées de façon ponctuelle et aléatoire sur 7 à 10 champs d'analyse. Pour les échantillons exposés à l'eau MilliQ, l'échantillon soumis à un flux d'eau continu montre une épaisseur de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ tandis que pour l'échantillon soumis aux cycles lessivage/séchage, l'épaisseur de la couche était trop faible pour être mise en évidence. En revanche, pour les échantillons exposés aux eaux de pluie synthétisées, les couches lixiviées sont d'épaisseurs plus grandes. L'échantillon soumis au flux continu présente une couche dont l'épaisseur est légèrement inférieure à $1 \mu\text{m}$, il en est de même pour les épaisseurs rencontrées sur l'échantillon soumis aux cycles ($\sim 1 \mu\text{m}$).

De façon similaire aux tests en mode statique, on considère que l'épaisseur de K perdu rend compte de l'épaisseur de lixiviation tandis que l'épaisseur de Si perdu rend compte de l'épaisseur de dissolution congruente. Le calcul du ΔEp (différence entre les épaisseurs de K et de Si) donne une approximation de l'épaisseur de couche lixiviée présente sur les échantillons au terme de ces tests (après la dissolution du verre). Si les épaisseurs de K lixiviées sont plus importantes pour les échantillons ayant subi un lessivage continu, il en est de même pour l'épaisseur de Si perdu. De ce fait, les ΔEp calculées sont identiques pour les deux types de lessivage et correspondent bien à celles mesurées au MEB.

Tableau 24 : Epaisseur de K et Si perdues au terme des 12 jours de test et ΔEp , épaisseur de la couche lixiviée restant après la dissolution du verre ($\Delta Ep = \text{Epaisseur (K)} - \text{Epaisseur (Si)}$).

| | Lessivage | Epaisseur (K) | Epaisseur (Si) | ΔEp |
|--------------|-----------|---------------|----------------|-------------|
| Eau MilliQ | Cycles | 2,4 | 2,0 | 0,4 |
| | Continu | 2,7 | 2,3 | 0,4 |
| Eau de Pluie | Cycles | 2,7 | 1,8 | 0,9 |
| | Continu | 4,7 | 3,9 | 0,8 |

4.2.3.3. Comparaison des altérations induites l'impact des eaux de ruissellement

Grâce aux épaisseurs de couches observées et calculées à la fois pour les échantillons exposés *in-situ* et pour ceux ayant subi des tests en laboratoire, les vitesses de croissance des couches lixiviées peuvent être calculées. A Paris, la hauteur de précipitation annuelle est de 538,5 mm, soit en considérant la surface d'un échantillon (4 cm²), un volume de lessivage d'environ 0,22 litre d'eau par an et un temps de pluie cumulé de 120 jours. La lixiviation du verre est dépendante d'une cinétique de diffusion qui est fonction de la racine carrée du temps. Si l'on compare les épaisseurs de couches lixiviées pour les différents milieux (atmosphérique et aqueux) (Tableau 25), on note que l'évolution de la lixiviation ($\Delta Ep / \sqrt{t}$) mesurée en laboratoire est du même ordre que les vitesses mesurées pour les verres exposés en conditions réelles, sauf en tout début d'exposition. La vitesse de lessivage (V_L) a également été calculée, elle correspond au rapport de l'épaisseur (ΔEp) sur le temps de contact du verre avec la solution (t_c). Les vitesses de lessivages pour les échantillons *in-situ* sont 2 à 3 fois inférieures aux vitesses des tests et probablement influencées par les faibles quantités d'eau apportées par les pluies en comparaison des tests. Il est donc probable que, dans le cas des expositions *in-situ*, le volume des précipitations soit un paramètre limitant.

Tableau 25 : « Vitesse de lixiviation » ($\Delta Ep / \sqrt{t}$), la vitesse d'évolution de la couche (V_L) et le temps de contact (t_c) entre le verre et la solution (en jours) pour les différents temps d'exposition. Valeurs calculées (a). Mesures en EPMA (b), mesures MEB (c).

| | | $\Delta Ep / \sqrt{t}$ | t_c | V_L |
|--------------------|------------------------------------|------------------------|-------|-------|
| Dynamique | 12j dynamique continu ^a | 5,0 | 12 | 0,075 |
| | 12j dynamique cycles ^a | 5,2 | 9,2 | 0,087 |
| Statique | 21j statique ^a | 6,3 | 21 | 0,081 |
| In-situ | 1 mois ^b | 1,7 | 18 | 0,028 |
| | 3 mois ^b | 2,0 | 39 | 0,026 |
| | 4 mois ^b | 2,6 | 61 | 0,025 |
| | 6 mois ^b | 5,0 | 91 | 0,027 |
| | 8 mois ^b | 3,9 | 117 | 0,027 |
| | 9 mois ^b | 3,7 | 120 | 0,027 |
| | 1 an ^b | 4,1 | 169 | 0,024 |
| | 2 ans ^c | 6,6 | 333 | 0,028 |
| | 3 ans ^c | 8,0 | 491 | 0,028 |
| 4 ans ^c | 8,5 | 658 | 0,026 | |

4.2.4. Modification de la structure du verre

L'étude préliminaire menée sur ces verres modèles a permis de mettre en évidence la présence d'une couche de verre hydraté grâce à l'observation des irisations de surface et aux mesures de ΔE par spectrométrie IRTF. On a également pu mettre en évidence une désalcalinisation du verre. On souhaite à présent comprendre l'impact de ces modifications chimiques sur la structure interne de ces verres.

L'utilisation de la spectroscopie Raman sur les verres modèles a permis l'observation des modifications structurales survenues au sein du verre lixivié. Contrairement aux vitraux (analyse sur coupe, cf. § 3.3.1.2.), les spectres ont été effectués sur les surfaces des échantillons. Des échantillons de verres modèles Si-K-Ca exposés à la pluie pour différentes durées ont été analysés. Au total, 9 échantillons à 6, 9 (2 échantillons), 12, 13, 14, 15 (2 échantillons), 24, 31 et 36 mois de verres Si-K-Ca ont été analysés.

L'étude détaillée de l'échantillon Si-K-Ca exposé 6 mois à la pluie a été réalisée de façon à identifier les modifications de structure du verre après la perte de la première génération d'écailles. Sur la surface originelle, on retrouve différents degrés d'irisation. Des spectres ont été acquis sur la surface initiale de l'échantillon dans une zone non irisée, qui correspond à un îlot de verre initial (Figure 88, zone rouge, point 13) et dans une zone irisée, donc hydratée, qui pourrait correspondre à une écaille en devenir (Figure 88, zone rose, points 14 et 12 (qui présentent des spectres identiques) mais aussi sur l'étage inférieur après le départ d'une écaille (Figure 88, zones jaune, point 11). Les zones bleues sur le schéma sont plus en profondeur que les zones rose et grise, toutes deux dans le même plan. La zone grise correspond au verre irisé.

Sur la région spectrale située entre 150 et 1400 cm^{-1} , on observe déjà à 6 mois, de légères différences entre les spectres. Les spectres obtenus en surface sur la partie supérieure non irisée et pour la partie inférieure écaillée (ne présentant pas d'irisation) pour la bande spectrale 200 à 1400 cm^{-1} sont sensiblement similaires. On remarque en revanche pour la partie supérieure irisée, une diminution de l'intensité de la bande située autour 600 cm^{-1} . Cette bande est possiblement associée aux vibrations de courbure des liaisons Si-O-Si dépolymérisées, Q_2 et Q_3 . La disparition des espèces dépolymérisées est associée au départ des cations modificateurs et témoignerait donc de la lixiviation du verre. Aussi, on remarque pour les points 11 et 14, la présence d'une bande à 2900 cm^{-1} associée à la présence d'espèces OH au sein du verre et donc à son **hydratation**. Ces observations montrent que le verre est hydraté non seulement au niveau des zones irisées, correspondant aux écailles en formation, mais également dans les zones déjà écaillées, bien que dans une moindre intensité.

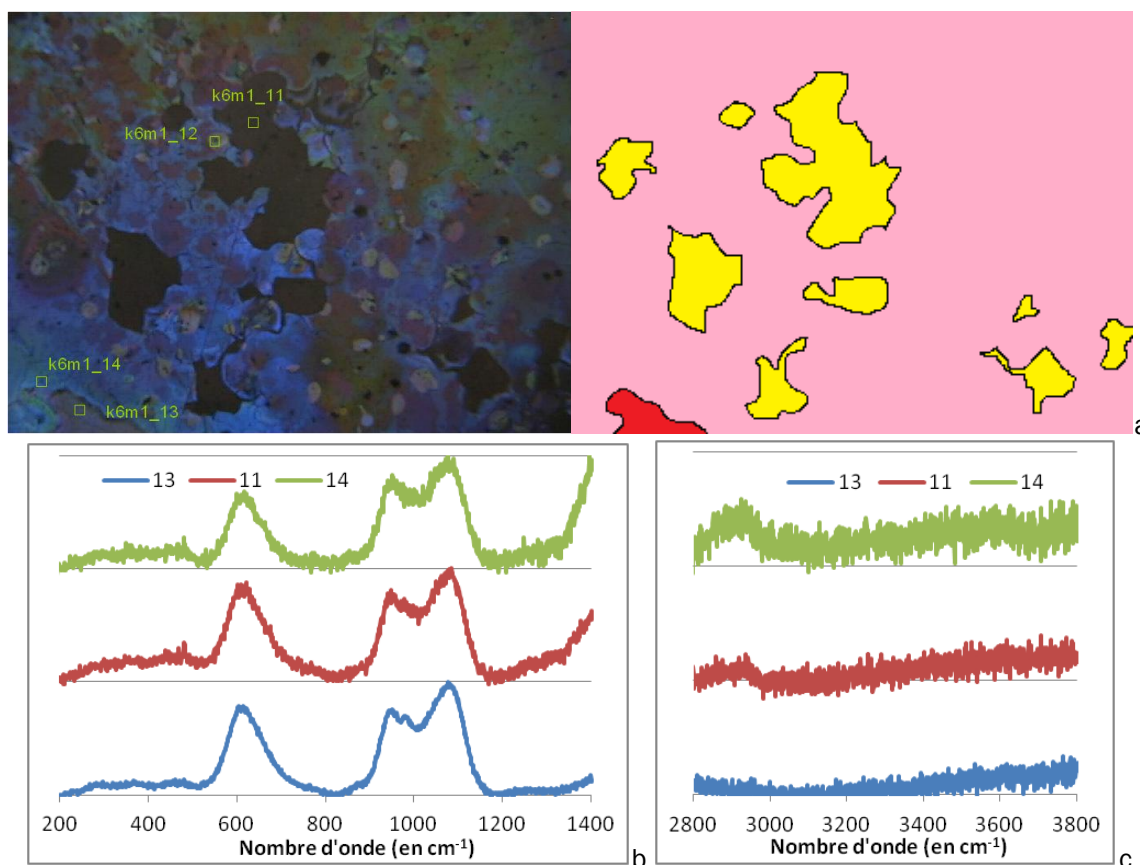


Figure 88: Image de la surface de l'échantillon de verre modèle Si-K-Ca exposé 6 mois en conditions non abritées des pluies, et schéma explicatif (a): les points numérotés représentent les zones analysées. Spectres Raman obtenus entre 150 et 1400 cm^{-1} (b) et entre 2600 à 3800 cm^{-1} (c).

Des mesures régulières effectuées sur d'autres verres exposés pendant des durées plus longues confirment les observations à 6 mois et permettent de mettre encore mieux en avant les modifications survenues sur les verres. A 36 mois, l'altération et les modifications structurales qui en découlent sont encore plus flagrantes (Figure 89). On observe notamment la présence d'îlots correspondant à la surface initiale (Figure 89 a), mais aussi des paliers successifs d'écaillage (Figure 89 b et d). Pour un même palier, on peut également identifier des différences de morphologie, notamment la présence simultanée de zones irisées (Figure 89 c) ou non irisées (Figure 89 b). En effet, dans les parties écaillées (Figure 88 b, c et d), on observe l'apparition d'une bande à 300 à 500 cm^{-1} associée à la diminution de la bande à 500 à 700 cm^{-1} indication d'un possible remplacement des espèces Q2 et Q3 par des Q4 en raison de la **condensation des liaisons Si-O-H**. Comme décrit pour les verres anciens (§ 3.3.1.2.), la perte des cations modificateurs lixiviés, puis éventuellement des protons interdiffusés, entraîne la **recondensation de la matrice vitreuse** avec la formation de nouvelles liaisons Si-O-Si et de nouveaux sites Q4, dont découlerait la **formation d'un gel de silice**. Sur ces mêmes parties écaillées, l'hydratation du verre augmente avec l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique de la présence d'OH entre 3100 et 3700 cm^{-1} . Dans les zones écaillées les plus en retrait et les plus sombres, on observe, à fort grandissement, la présence de petites zones plus claires (Figure 89 zone d, point 10), dont les spectres montrent une inversion entre la bande à 900 à 1000 cm^{-1} (associée aux Q2) et la

bande à 1000 à 1100 cm^{-1} (associée aux Q3). Cette inversion pourrait être induite par le départ préférentiel du potassium par rapport au calcium dans ces zones, phénomène observé pour ces verres modèles lors de analyses CI des produits d'altération (§ 4.3.3.). Dans ce cas, cette inversion démontre donc la mise en place de stades d'altération différents. La zone de pointé 10 conserve le calcium préférentiellement par rapport à la zone adjacente (pointé 11). On observe donc une hétérogénéité d'altération à l'échelle micrométrique qui correspond à une lixiviation préférentielle.

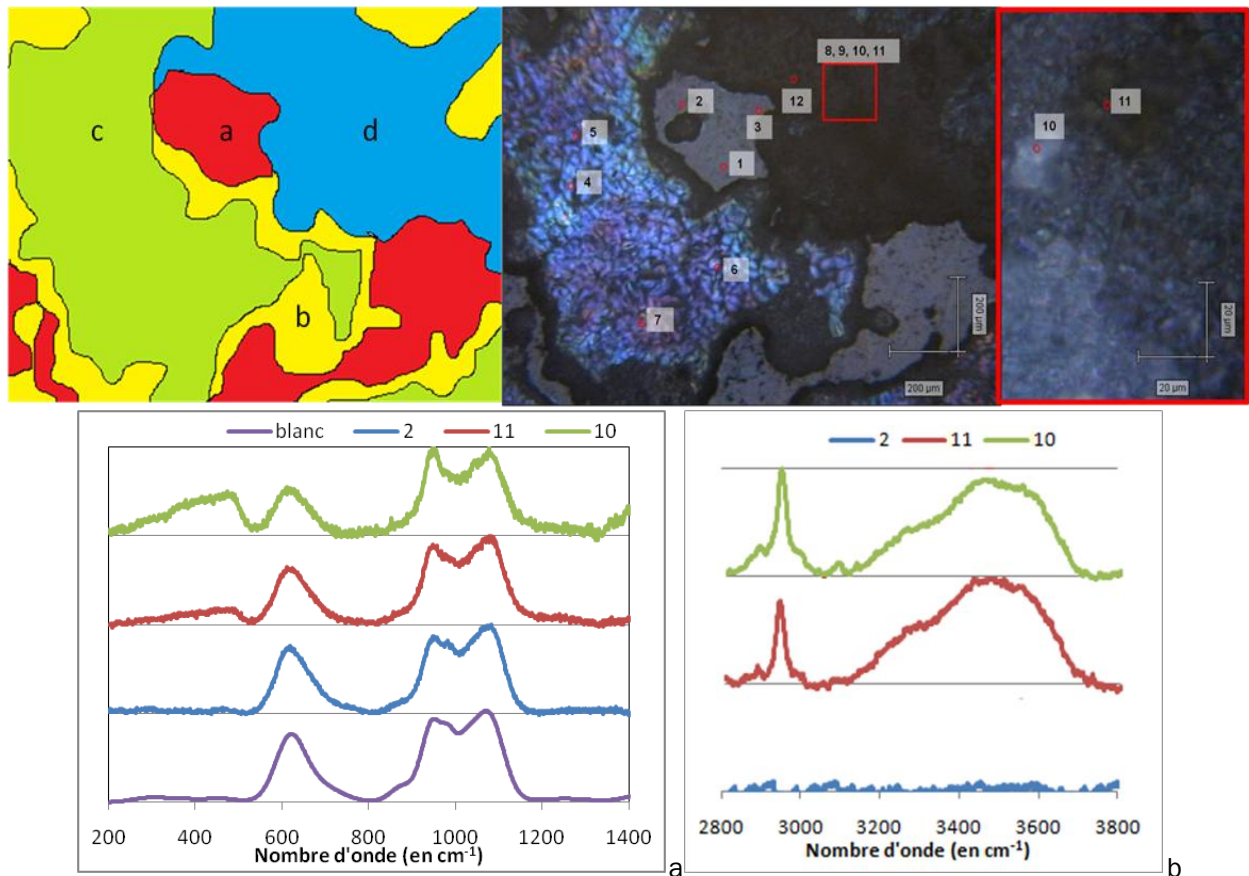


Figure 89 : Images et schéma explicatif de la surface d'un verre modèle Si-K-Ca exposé 36 en conditions non abritées des pluies (les points représentent les zones a, b, c et d analysées (a) spectres Raman obtenus entre 150 et 1400 cm^{-1} et (b) entre 2800 et 3800 cm^{-1} . Pour chaque zone on présente les spectres caractéristiques : les spectres 2 pour la zone a et 10 et 11 pour la zone d.

Les analyses Raman ont ainsi montrées que les îlots non irisés observés en microscopie interférométrique correspondent à des zones ne présentant aucune modification de la structure du verre, et ne présentant pas non plus de traces d'hydratation. Ces zones d'altérations préférentielles peuvent être dépendantes soit de la présence de zones d'hétérogénéité à l'origine (composition, rugosité) soit de conditions microphysiques mises en place à la surface et qui favoriseront l'altération dans certains zones (p.ex. la présence de gouttelettes). Ces observations ont également mis en avant l'hydratation du verre dans les zones écaillées nouvellement mise à jour comme pour les écaillies en elles-mêmes (zones irisées). Enfin les analyses Raman ont

permis de caractériser ces zones claires et irisées, comme probables zones de formation d'un gel de silice hydraté (apparition d'une bande à 300 à 500 cm^{-1}).

4.2.5. Etude des produits d'altération

4.2.5.1 Produits d'altération cristallins

La minéralogie de produits présents en surface des verres a été inspectée par μDRX . Celle-ci a permis de mettre en évidence la présence de calcite sur les verres Si-K-Ca exposés aux précipitations durant 24 et 36 mois (Figure 90), ainsi que de syngénite pour les échantillons exposés 36 mois (Tableau 26).

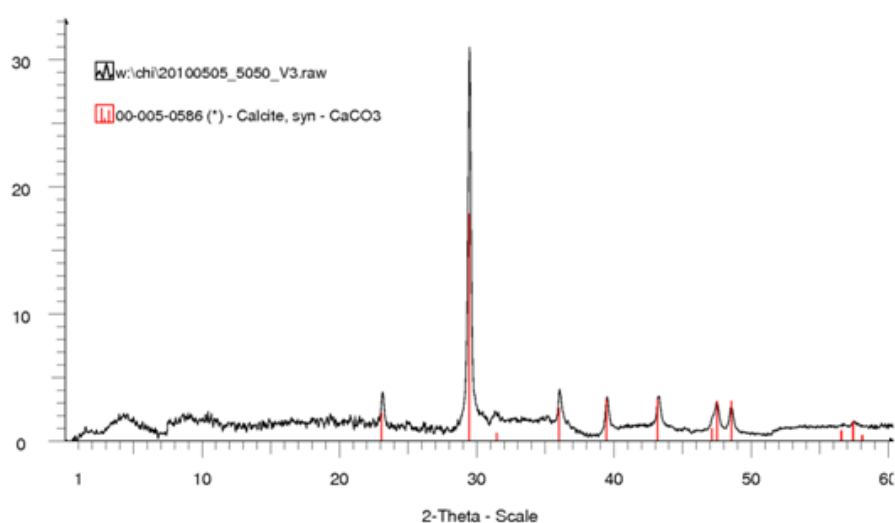


Figure 90 : Diffractogramme de la surface d'un échantillon de verre modèle Si-K-Ca exposé 36 mois aux précipitations

Tableau 26 : Liste des principaux sels observés en surface des verres modèles pour différents temps d'exposition par différentes techniques

| | DRX | Raman |
|-----------|---------------|-----------------------------|
| Calcite | 24 et 36 mois | 6, 8, 12, 15, 24 et 36 mois |
| Syngénite | 36 mois | |

Grâce à la spectrométrie Raman, la calcite a pu également être mise en évidence pour des temps d'exposition encore plus courts. En effet, sur les spectres des échantillons dès 6 mois mais aussi pour tous les autres échantillons et jusqu'à 36 mois (Figure 91 - Tableau 26) on retrouve un pic net à 1087 cm^{-1} typique de ce minéral. L'observation conjointe en microscopie a permis de montrer que la calcite est localisée principalement au niveau des zones irisées, sous d'anciennes écailles (zones de pointés 4 à 7 Figure 89). Sa présence mise en évidence uniquement sur le verre Si-K-Ca, peu durable et riche en calcium, mène à penser qu'il s'agit d'un produit néoformé dont la croissance est directement liée aux modifications chimiques survenues sur le verre (lixiviation), par l'interaction entre le CO_2 atmosphérique dissous dans les eaux de

surfaces et du Ca issu du verre. Du fait de sa localisation bien précise, lors de sa précipitation dans des fissures préexistantes, la calcite pourrait exercer une pression importante sur le verre et contribuer au détachement des écailles.

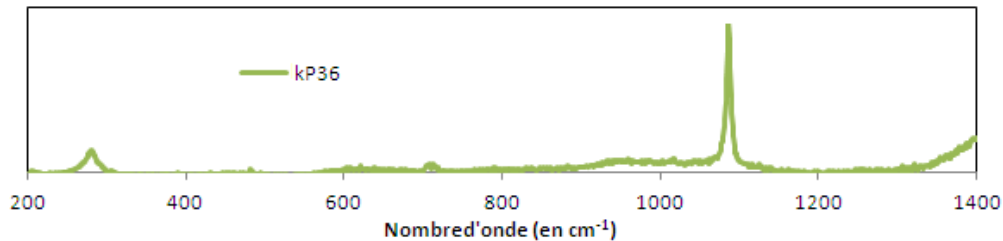


Figure 91 : Spectres Raman de la surface des verres Si-K-Ca exposés 36 mois montrant la présence de calcite (Annexe F)

Bien que les verres aient subi le lessivage des pluies, la calcite a été conservée, contrairement aux autres sels potentiellement formés. Ce phénomène peut trouver plusieurs explications : dans les propriétés du minéral, qui sera moins soluble (0,01 g/L) que d'autres produits néoformés (p. ex. le gypse, 3,4 g/L, ou K_2CO_3 , 1120 g/L à 20°C) et qui pourrait également posséder une meilleure adhérence à la surface ; ou encore dans la position qu'il occupe au niveau du verre : les observations Raman suggèrent en effet sa présence sous les écailles, mais aussi une possible « pénétration » au sein verre lixivié.

Enfin, les diffractogrammes obtenus sur les verres modèles Si-Na-Ca et Si-Na-Sr exposés aux précipitations n'ont pas mis en évidence la présence de sels à leur surface, car lessivés par la pluie, et suggèrent que les produits formés seraient plus solubles que ceux formés sur le verre Si-K-Ca, pour des même conditions de pH et température des eaux de pluie.

4.2.5.2 Couche de verre altéré

Les épaisseurs de la couche lixiviée des verres peu durables ont été quantifiées en EPMA jusqu'à 15 mois (Tableau 27), durée à partir de laquelle l'épaisseur est devenue trop importante pour réaliser ces mesures. Les mesures ont été poursuivies pour les verres Si-K-Ca exposés aux précipitations en utilisant le MEB couplé à l'analyse d'image (technique décrite aux § 2.2.4.3.). Dans le cas de Si-Na-Sr, on a pu mettre en évidence un ralentissement de l'évolution de l'épaisseur de la couche lixiviée dès 1 an d'exposition (Tableau 27) ainsi que de l'écaillage avant 2 ans (Figure 73 - Figure 78) qui mènent à penser l'épaisseur de la couche n'évolue plus. Les mesures d'épaisseur pour ce verre pour des temps plus avancés ont donc été abandonnées.

Les résultats montrent, dès le premier mois d'exposition, la mise en place d'une couche modifiée en sub-surface du verre. A partir de 3 mois pour Si-K-Ca et 4 mois pour Si-Na-Sr, l'épaisseur de la couche lixiviée est déjà de l'ordre du micromètre. Ces temps sont similaires à ceux nécessaires pour que les verres atteignent un $\Delta E > 0,4$. Pour le verre Si-K-Ca, les épaisseurs

de la couche lixiviée augmente avec le temps (Tableau 27). La valeur moyenne atteint environ 9,5 μm à 24 mois, 14 μm à 36 mois et 17 μm après 48 mois d'exposition. On remarque que l'épaisseur maximale de la couche lixiviée est toujours environ le double de la valeur moyenne. Cette valeur maximale rend compte des zones fracturées mais non écaillées, n'ayant pas donc subi de perte de matière.

Tableau 27 : Epaisseur de la couche lixiviée (en μm) par EPMA. (n.a.: épaisseur > valeur max détectée)

| | mois | 1 | 3 | 4 | 6 | 8 | 9 | 12 | 15 |
|-------|----------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Pluie | Si-K-Ca | 0,5 | 1 | 1,5 | 2,5 | 3,2 | 3,2 | 4,1 | n.a. |
| | Si-Na-Sr | 0,35 | 0,67 | 1,3 | 2,4 | 3,1 | 3,3 | 5,5 | 4,5 |

Tableau 28 : Epaisseur des couches lixiviées des verres Si-K-Ca exposés aux précipitations calculées par analyse d'image sur les clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés et par EPMA (6 et 12 mois)

| Temps d'exposition | | 6 mois | 12 mois | 15 mois | 24 mois | 36 mois | 48 mois |
|--------------------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| épaisseur | Minimale | | | | 1,6 | 0,6 | 0,6 |
| | Moyenne | 2,5 | 4,1 | | 9,3 | 13,8 | 17,0 |
| | Maximale | | | 11 | 17,5 | 25,7 | 37,0 |

En général, les différences entre les valeurs moyennes et maximales témoignent d'une variabilité de l'épaisseur de la couche existante sur toute la surface du verre, et permettent de mettre en évidence une irrégularité de la surface des échantillons en raison du départ des écailles. L'observation des coupes transversales des échantillons (Figure 92) permet de voir très nettement que l'épaisseur de la couche lixiviée dépend en premier lieu de la présence d'écailles. En effet, le départ de celles-ci entraîne une réduction d'épaisseur du verre et bien sûr de la couche elle-même. De plus, l'épaisseur du front d'altération de la couche n'est pas uniforme sur tout le verre ; des zones ne présentant aucune trace de lixiviation subsistent : il s'agit des îlots mis en évidence précédemment (§ 4.3.1 et 4.3.2).

La couche lixiviée présente une structuration en plusieurs bandes parallèles, mises en place par la présence d'intenses fracturations selon le plan parallèle à la surface. Ces bandes deviendront des écailles, après la formation de fissures perpendiculaires. Comme le montrait la microscopie interférométrique, ces bandes se caractérisent par des épaisseurs constantes d'une écaille à l'autre et par une homogénéité sur toute la longueur. Les observations MEB montrent la mise en place d'une nouvelle génération d'écailles à intervalle régulier (presque tous les ans).

Ces bandes montrent une structuration interne en zones de différentes densités (Figure 92 et Figure 93). De façon quasi systématique, on retrouve deux sous-unités séparées par un liseré de très forte densité atomique. Des phases de même densité atomique sont observables dans des structures dans le plan perpendiculaire. Ces dernières permettent une subdivision verticale

de ces bandes. L'analyse des liserés montre un enrichissement en calcium et magnésium (dans une moindre proportion) avec un appauvrissement en silice, par rapport au verre sain. Comme dans le reste de la couche altérée, le potassium est absent de ces zones. Les liserés ne constituent donc pas des phases de verre altéré mais de nouvelles phases très probablement mises en place dans des microfissures présentes au sein du verre altéré. Ces phases néoformées correspondent de toute évidence à la calcite révélée par les analyses cristallographiques (§ 4.3.3.1.). En se déplaçant le long des liserés, on remarque que, dans la moitié des cas, ils sont situés en bout des fissures. Ceci permet de supposer qu'il existe une relation de causalité entre les phases néoformées et la fracturation du verre qui sépare la couche lixiviée en écailles. La précipitation de ces phases induit des pressions de cristallisation qui pourront en effet endommager l'intégrité du verre.

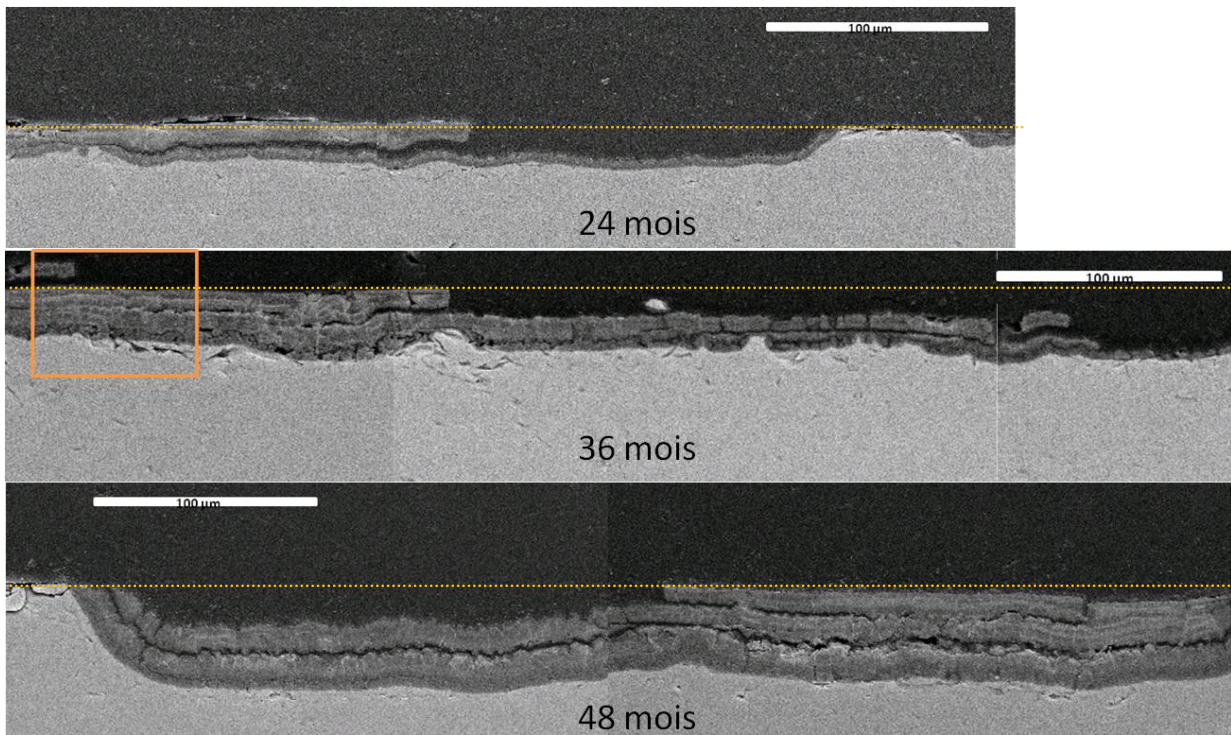


Figure 92 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés réalisés sur des coupes transversales de verres Si-K-Ca exposés 24, 36 et 48 mois aux précipitations. Les traits pointillés orangés correspondent à la surface d'origine, le cadre correspond à la Figure 93.

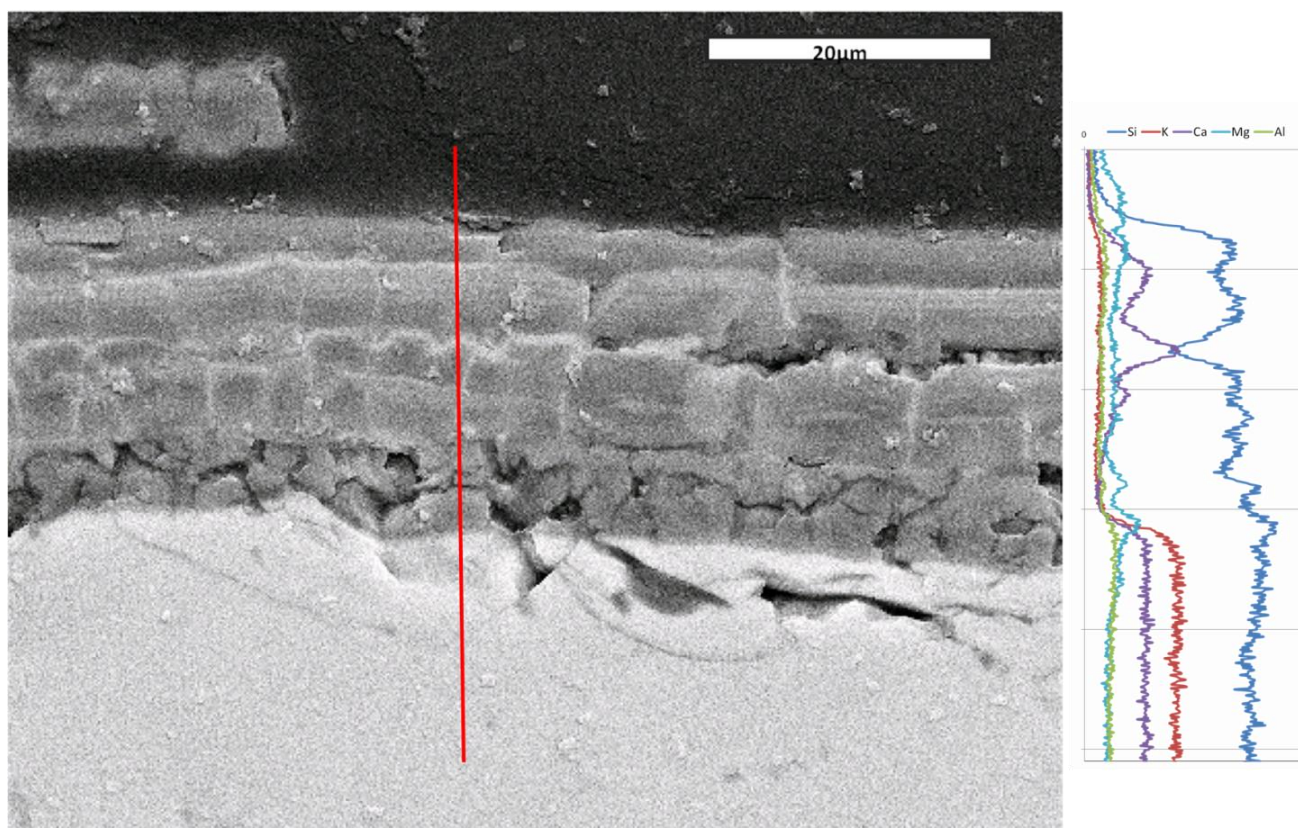


Figure 93 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés réalisés sur une coupe transversale de Si-K-Ca exposé 36 mois aux précipitations et profils des concentrations en Si, K, Ca, Mg et Al.

Au sein de chaque sous-unité, la densité atomique du verre varie selon un gradient du bas vers le haut, allant de la densité la plus faible à la densité la plus forte. Ce gradient peut être un signe de la diffusion du calcium et de sa reconcentration préférentielle à proximité des liserés, ou inversement de la diffusion de la calcite dans la couche altérée après sa formation, ce qui confirmerait l'hypothèse selon laquelle la calcite est présente au sein même du verre (§4.3.3.1.).

4.2.5.3. Caractérisation de la couche lixiviée au MET

Une étude à la nanoéchelle a été menée au MET sur des coupes FIB d'un échantillon de verre Si-K-Ca exposé 36 mois, afin de mieux caractériser la couche lixiviée, sa composition, sa morphologie et sa structure. Deux lames FIB ont été réalisées : une à l'interface entre le verre sain et la couche modifiée et une seconde à l'intérieur de cette dernière.

Les clichés des lames ultra-minces (Figure 94) montrent un verre très altéré, hétérogène et fragilisé en correspondance de la couche lixiviée. La présence de laminations épaisses est observée ($> 2 \mu\text{m}$) : elles sont au nombre de trois. Elles sont constituées d'une succession de zones claires (lamines) et sombres. Les lamines sont également d'épaisseur relativement importante, $\sim 30 \text{ nm}$. De nombreuses fractures vides ou remplies par la résine ou des produits d'altérations s'étendent dans la couche altérée, à la fois dans les plans parallèles aux lamines et à la surface, et dans les plans sécants. Ces fractures se poursuivent jusque dans le verre sain.

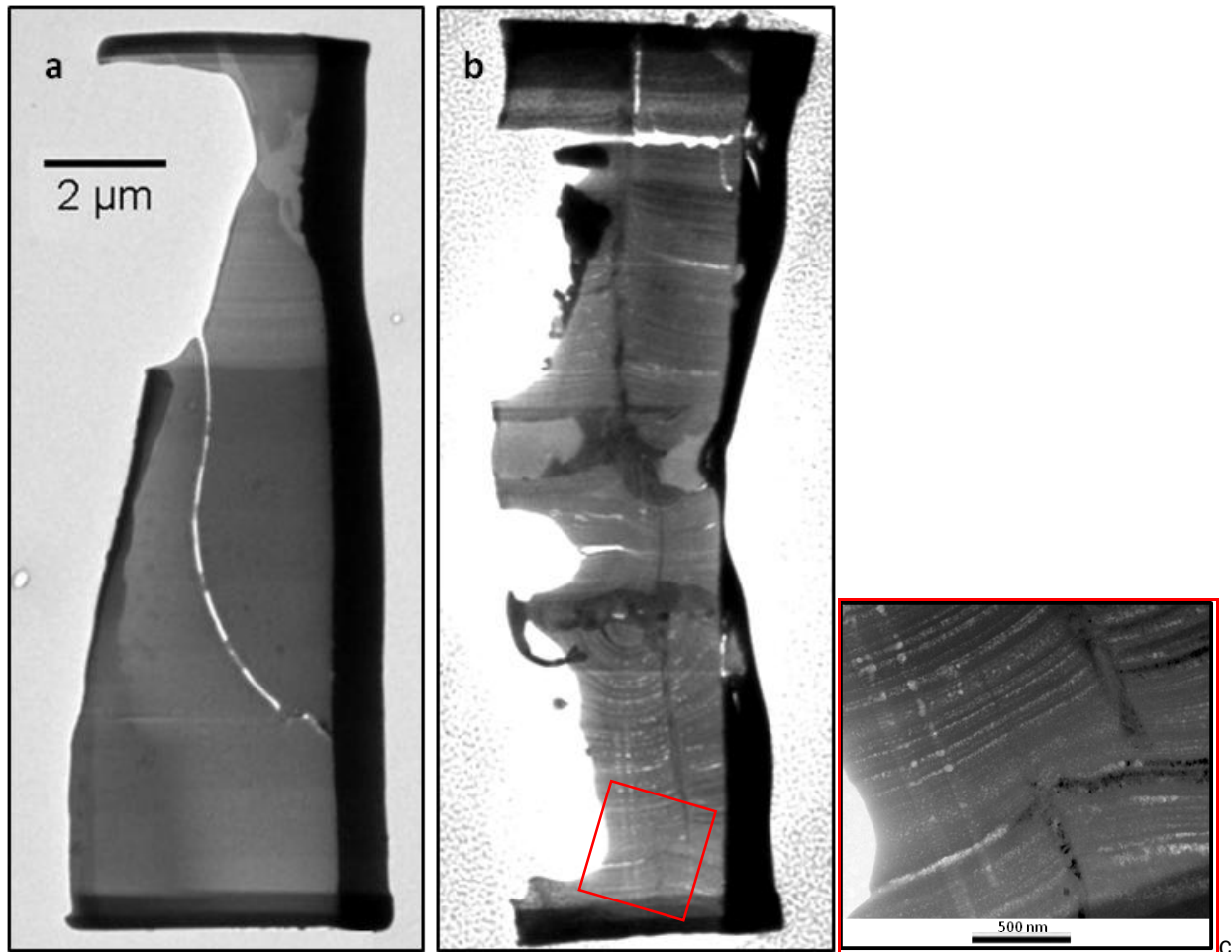


Figure 94 : Clichés MET, en mode champ clair, des coupes FIB réalisées pour Si-K-Ca à 36 mois à l'interface (a) et dans la couche altérée (b) et détail dans cette dernière (c).

En étudiant la zone d'interface, on note la présence de lamines à proximité immédiate de celle-ci. L'interface est diffuse (Figure 95) et caractérisée par un fort gradient de concentration des cations modificateurs (Ca, K, Mg), avec des concentrations très faibles dans le verre altéré avant l'interface (à droite de cette limite sur la Figure 95). Le silicium et le phosphore sont en revanche, plus concentrés dans le verre altéré. On note aussi, que de part et d'autre de cette limite, les concentrations en potassium sont toujours supérieures à celles du calcium. De plus, leurs concentrations dans le verre plus dense (plus éloigné de la surface) sont plus faibles que celles dans le verre d'origine (§ 2.1.1.2.). Comme pour les verres de vitraux, on peut donc considérer que l'interface visible ne constitue pas la limite inférieure de la couche altérée et que l'altération est plus avancée que l'image ne le laisse à penser.

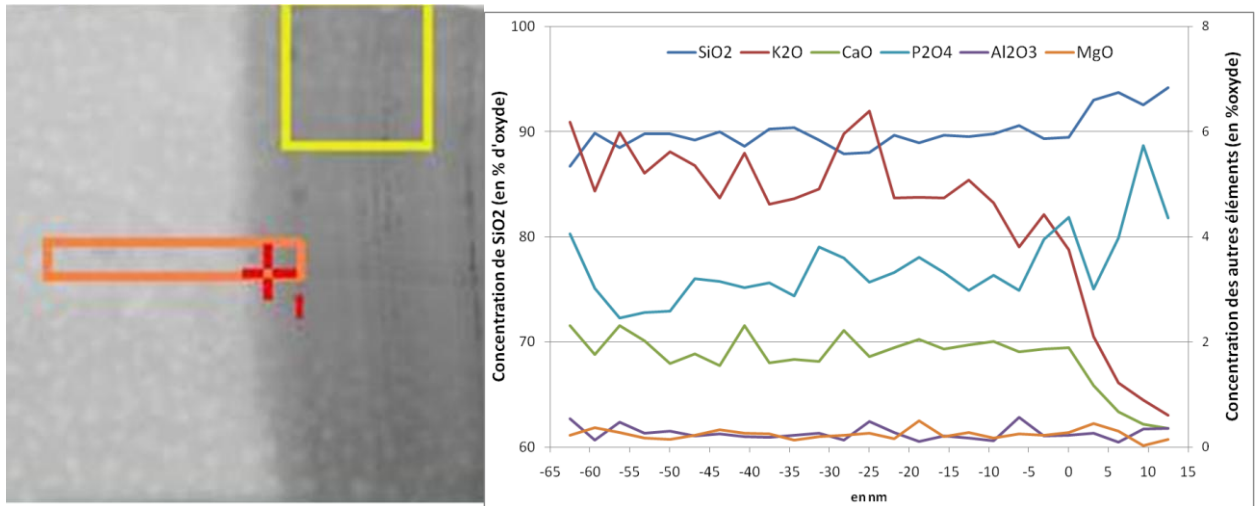


Figure 95 : Image en champ clair, et profil de concentrations relatives pour la lame représentative de l'interface verre sain/verre altéré pour l'échantillon Si-K-Ca exposé 36 mois a ux précipitations. Le champ analysé correspond au rectangle orange. 1 pixel = 5nm

Comme dit précédemment, la couche lixiviée est très hétérogène, fracturée et subdivisée en séries concentriques de lamines (Figure 94 c, Figure 96). En focalisant sur les compositions de ces lamines, on remarque que les moins denses sont dépourvues de Si, O, Al, P et Mg. On note, en revanche, un enrichissement quasi systématique en C, parfois accompagné d'un enrichissement en Ca ou en K. L'enrichissement en Ca et C est aussi visible autour de lamines en bout de profil (à gauche) (Figure 96). Dans le reste de la lamination, Ca est quasi absent, hormis autour de la fissure (à droite de la cartographie). On peut noter que le potassium est présent également en concentrations plus importantes autour de cette fissure (Figure 96).

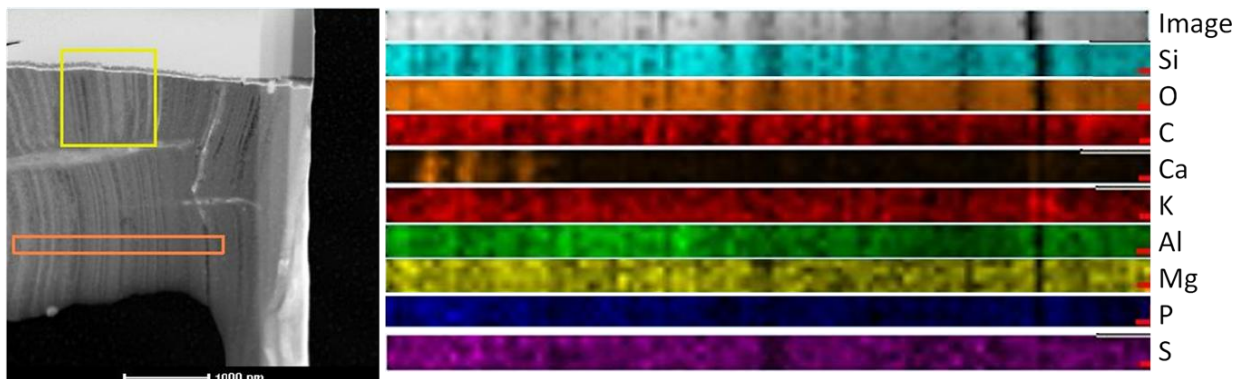


Figure 96 : Image en champ clair et cartographie de répartition des éléments réalisée dans la couche altérée du verre Si-K-Ca exposé 36 mois aux précipitations. Le rectangle orange montre la zone de cartographie. 1 pixel = 40 nm

Aucune phase cristalline n'a pu être observée sur la lame à l'interface. En revanche, on retrouve de nombreuses phases cristallisées au sein de fissures parallèles ou sécantes aux plans des laminations dans la partie plus haute de la couche altérée (Figure 97). Ces phases sont, dans la plupart des cas, très riches en Ca et C par rapport au verre altéré (Tableau 29), et montrent une très légère reconcentration en phosphore. Elles correspondent, de toute évidence, aux liserés à fort densité atomique détectés dans la couche altérée lors des observations MEB.

On peut remarquer que la concentration de Ca dans le verre à proximité de la zone cristallisée est plus élevée que dans le verre altéré lointain, à l'interface (Tableau 29). Un tel phénomène de concentration de calcium à proximité des fissures, a déjà pu être mis en évidence dans la couche altérée au niveau des liserés de forte densité associés aux écailles (§ 4.2.5.2.). Toutefois, ici aussi, il n'est pas possible de déterminer si cette reconcentration de Ca est due à la présence d'une barrière diffusionnelle formée par le système fissure/produit cristallins ou si elle est due à la rediffusion de Ca dans le verre depuis la fissure et la phase cristallisée.

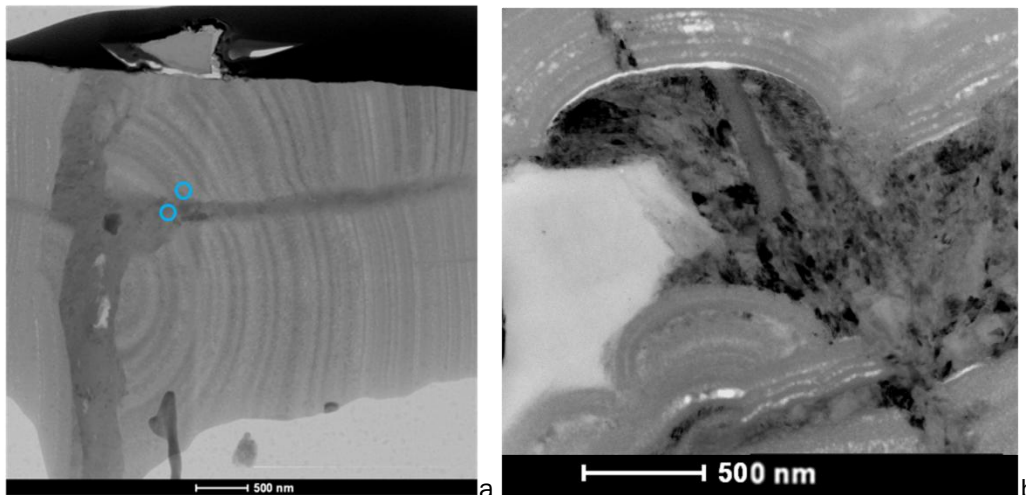


Figure 97 : Images en champ clair de zones présentant à la fois des lamines dans le verre altéré et des phases cristallisées à l'intérieur des fissures. Les deux pointés bleus sur l'image (a) correspondent aux analyses du Tableau 29.

Tableau 29 : Composition en % de masse d'éléments de la phase cristallisée et du verre altéré localisés en Figure 97.

| % élémentaire | C | O | Si | Al | K | Ca | Mg | P | S |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|-----|-------------|-----|-----|-----|
| Phase cristallisée | 35,6 | 36,8 | 0,8 | 0 | 0,2 | 26,0 | 0 | 0,5 | 0,1 |
| Verre altéré adjacent | 30,1 | 40,4 | 20,3 | 2,1 | 0,5 | 6,4 | 0 | 0,1 | 0,1 |
| Verre altéré près de l'interface | 34,6 | 34,7 | 26,6 | 2,8 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,1 |

Des clichés de diffractions électroniques ont pu être obtenus pour ces phases et des exemples caractéristiques sont donnés à la Figure 98. Les images de diffraction a et b correspondent à la Figure 97 a et les images de diffraction c et d à la Figure 97 b. Toutes ces diffractions, à l'exception de celle de la Figure 98 b, montrent la présence de produits polycristallins, quelle que soit la zone étudiée. La calcite est présente presque systématiquement dans les zones cristallisées (Figure 98, clichés a, c et d). On suppose également la présence de phosphates hydratés de calcium et potassium : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sur a et d), $\text{K}_2\text{CaP}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (c) ou $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (d), mais aussi celle de gypse (c) et d'un carbonate de sodium et magnésium (cliché d, $(\text{Na}_2\text{MgCO}_3)_2$) ainsi que celle d'une argile, probablement la palygorskyte (sur le cliché b, $(\text{Mg,Al})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). L'origine de ces phases sera discutée dans le § 5.4. Aucun lien n'a pu être mis en évidence entre la nature des phases et leurs zones de précipitation (fissures sécantes ou parallèles).

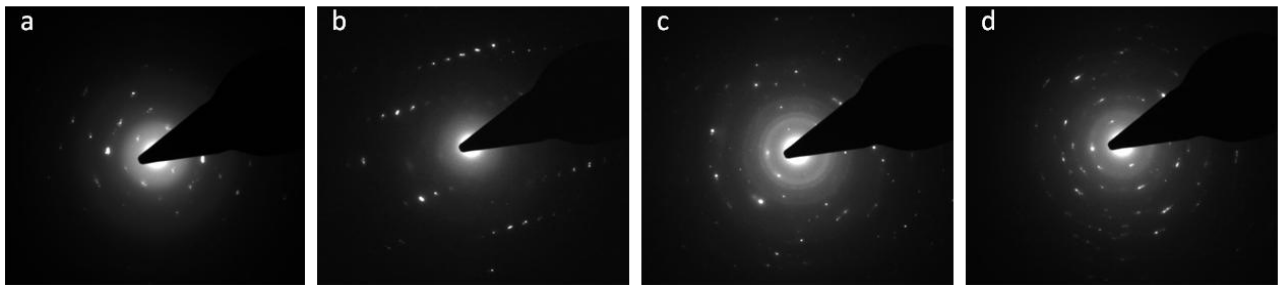


Figure 98 : Images de diffractions électroniques au sein des phases cristallisées localisées dans les fissures de la couche altérée.

A partir de l'observation de ces lames et des arrangements des différentes phases entre elles et par rapport aux lamines, il est possible de reconstituer la genèse de la morphologie d'altération pour ce verre. Ces mécanismes de formation seront discutés dans le paragraphe 5.3, puis mis en parallèle des morphologies d'altération observées sur les verres anciens (§3.3.2.2.) afin d'établir leur succession dans le temps.

4.2.6 Conclusion sur l'impact des dépôts humides

L'étude de l'influence des dépôts humides sur verres exposés a permis de mettre en évidence une lixiviation conséquente des verres modèles peu durables. En effet, après 48 mois d'exposition, l'épaisseur moyenne de la couche altérée est de 17 μm , avec des maxima locaux autour de 40 μm . Cette forte variabilité d'épaisseur est due à la perte de matière induite par un écaillage de la surface.

Au fil du temps, on observe pour les verres modèles peu durables, la formation et le départ de plusieurs séries d'écaillures successives, mises en place à des profondeurs de plus en plus grandes par rapport à la surface initiale. Cet écaillage entraîne la remise au jour constante d'une surface « fraîche » et la perte localisée de la couche lixiviée. Dans les zones écaillées, l'épaisseur de la couche lixiviée est donc plus faible. D'autre part, dans ces zones écaillées, on mesure une augmentation de la rugosité de surface (facteur 500). Cette modification de l'état de surface pourra influencer le maintien de l'eau à la surface du verre et ainsi augmenter le temps de mouillage et favoriser la poursuite de l'altération. L'écaillage peut être induit par deux mécanismes :

- d'une part, la dissolution congruente du verre, avec des traces de piqûres observées au fond des lacunes laissées par le départ des écaillures. La création de ces reliefs va jouer un rôle déterminant dans l'augmentation de la rugosité de surface.
- d'autre part, la formation de phases interstitielles néoformées au sein de la couche, principalement la calcite. Ces phases précipitent majoritairement au niveau des fissures présentes dans la couche de verre altéré et favorisent ainsi la séparation et le détachement des écaillures du reste du verre.

Les relations et enchainements de ces deux mécanismes seront abordés au chapitre 5.4., au cours d'une plus ample discussion sur la chronologie des processus d'altération du verre Si-K-Ca.

La présence de piqûres dans les zones écaillées indique qu'en milieu atmosphérique réel le verre peu durable subit une dissolution congruente, bien que les pH des eaux de pluie ne soient pas assez basiques pour engendrer ce phénomène. Ces conditions de pH semblent toutefois être mises en place dans des zones très confinées (dans les fissures), notamment sous les écailles, où la perte de protons subie par l'eau du fait de la dissolution sélective peut entraîner une hausse suffisante du pH.

L'apport des tests en laboratoire en système fermé, expériences statiques (stagnation), et système ouvert, expériences dynamiques (lessivage) a permis de mieux connaître les cinétiques et les mécanismes d'altération. En effet, en comparant ces tests aux expositions en milieu naturel, on note que ces dernières présentent des cinétiques intermédiaires entre celles obtenues en conditions statiques et dynamiques. Cette observation suggère la mise en place *in-situ*, à la fois des mécanismes de lessivage et des mécanismes de stagnation, et qui correspondent respectivement au rinçage des surfaces durant les épisodes de pluies et au maintien de gouttelettes en surface au terme de ces épisodes. D'autre part, des vitesses de diffusion ont été calculées ; elles sont constamment plus faibles en milieu réel. Cette différence vient de la particularité du milieu atmosphérique pour lequel les volumes d'eau en jeu sont plus faibles qu'en laboratoire, et constituent un facteur limitant l'altération.

Enfin, la présence de calcite au sein des fissures est caractéristique du milieu atmosphérique, puisque ce produit d'altération est issu de l'interaction du Ca lixivié avec le CO₂ de l'atmosphère. Ce minéral semble jouer un rôle majeur dans la séparation des écailles de verre et ainsi dans les pertes de matière. Sa faible solubilité (10 mg/L, à 20 °C) lui permet en effet d'être conservé, et non lessivé même lors d'épisodes pluvieux. On note ainsi que la perte d'écaille est due au rôle indirect de ce produit néoformé.

4.3. Etude de l'impact des dépôts secs

Les dépôts secs constituent une particularité du milieu atmosphérique en terme de facteurs d'altération ; ils peuvent avoir un impact direct (dépôt « pur », soiling) ou indirect. Dans ce deuxième cas, ils peuvent amplifier les phénomènes de condensation d'eau en surface des verres (Römich 2000 et Melcher et al. 2008), car ils agissent comme noyaux de condensation (Munier 2000), et ainsi augmenter le temps de contact de l'eau avec le verre. Ces mécanismes peuvent à terme influencer indirectement les phénomènes d'altération et favoriser la lixiviation ou de dissolution de la matrice vitreuse. Une étude détaillée des dépôts secs a donc été menée de façon à mieux comprendre leur origine et leur impact potentiel sur l'accentuation d'autres phénomènes d'altération.

4.3.1. Quantification globale de l'altération des verres exposés aux dépôts secs

Dans le cas des échantillons à l'abri, le suivi des variations de masse a été effectué pour tous les échantillons (Figure 99 a). Pour chaque durée d'échantillonnage, l'un de ces échantillons exposés a subi un lessivage de la surface en laboratoire, afin d'en retirer les dépôts solubles et non adhérents (Figure 99 b).

Tous les échantillons montrent un gain de masse avant rinçage (Figure 99 a), dû à l'apport de matière par dépôts atmosphériques de particules et de gaz. Au cours des premiers mois d'exposition (jusqu'à 10 mois), les prises en masse du verre peu durable sont légèrement plus importantes que celles du verre durable, cette différence s'accroissant au cours du temps. On peut donc en déduire que la nature et l'origine des dépôts sur ces deux types de verre ne sont pas tout à fait identiques. On note également que la masse de dépôts sur les échantillons Si-K-Ca semble légèrement supérieure à celle des échantillons Si-Na-Sr.

Après avoir rincé les dépôts (Figure 99 b), on observe tout d'abord que le verre Si-K-Ca a subi une perte de matière. S'agissant d'un verre peu durable, on peut en déduire que la masse perdue correspond à la perte des cations modificateurs suite à leur lixiviation. Ces cations, une fois extraits du réseau sont toutefois conservés sur le verre (pas de perte de masse avant rinçage) où ils peuvent réagir avec les gaz atmosphériques et former des *néocrystallisations*. Ces dernières sont donc en partie responsables du gain de masse avant rinçage. En revanche, la masse des échantillons Si-Na-Ca après rinçage continue à augmenter bien qu'une partie des dépôts ait été remobilisée. Cette différence vient du maintien à la surface du verre des particules insolubles et adhérentes qui ne sont pas lessivées. Le verre Si-Na-Sr, peu durable, devrait présenter une évolution comparable à Si-K-Ca. Cependant, on remarque un gain de masse, même après rinçage, le plus souvent inférieur à celui observé sur Si-Na-Ca. On peut supposer que pour ce verre, ce gain peut être lié, soit à des particules insolubles et adhérentes, qui comblent la perte de masse due à la lixiviation, soit à une solubilité plus faible des néocrystallisations présentes sur Si-Na-Sr.

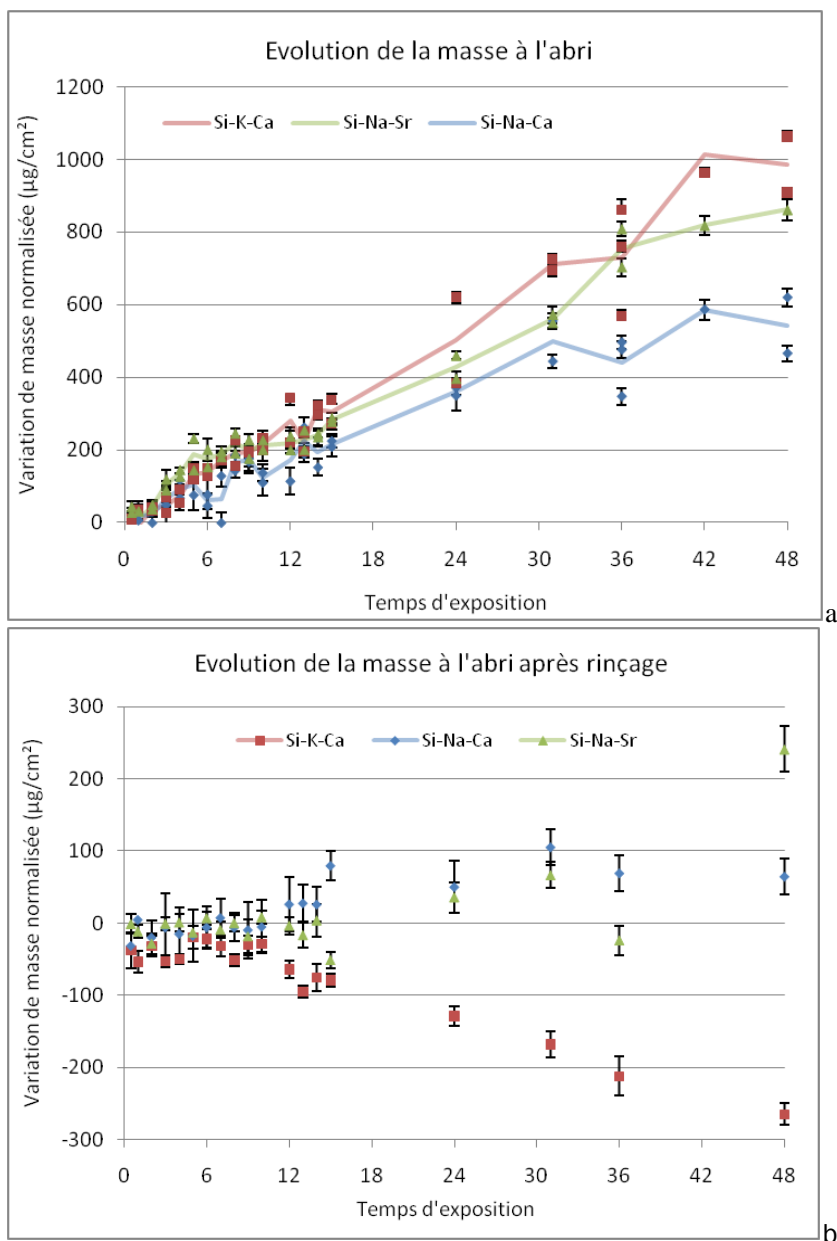


Figure 99 : Variation de masse des échantillons de verres modèles exposés en condition abritée des précipitations avant (a) et après (b) rinçage des surfaces. Les variations individuelles des échantillons sont représentées par les points et les valeurs moyennes par les lignes.

En procédant à la mesure de l'hydratation des verres par IRTF (Figure 100), une forte augmentation de la valeur de ΔE pour les verres peu durables a pu être observée. Celle-ci est importante dans les premiers mois d'exposition et elle est suivie d'une stabilisation pour les durées plus longues. De plus, il semble que l'hydratation maximale pour les verres abrités soit atteinte à 15 mois. Les résultats montrent également une très forte différence d'hydratation en fonction du type de verre. Les valeurs de ΔE les plus élevées sont rencontrées pour les verres peu durables, tandis que pour les verres durables, on n'observe qu'une augmentation du taux d'hydratation très faible au cours de l'exposition. Même en condition abritée, une couche de verre hydratée a donc été mise en place en surface des verres peu durables suite à leur lixiviation.

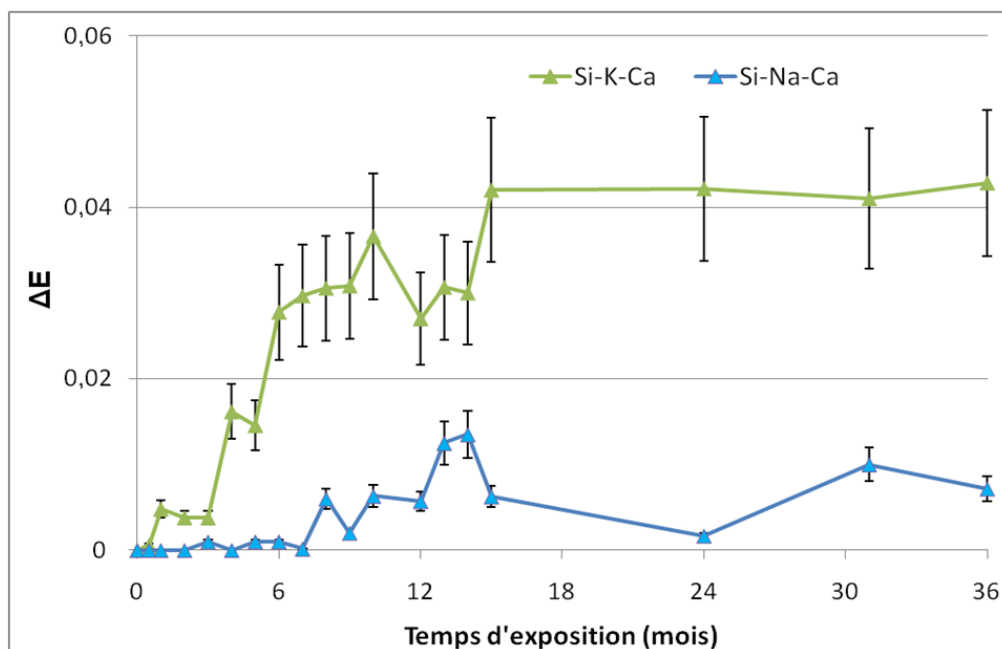


Figure 100 : Evolution de l'hydratation des verres modèles, exposés à l'abri, représentée par la valeur de ΔE calculée à partir des spectres FTIR en transmission.

La masse après rinçage des dépôts et l'hydratation mesurée sur les verres modèles permettent d'identifier des indices de lixiviation par la perte de matière et la présence de protons hydratés au sein du verre. La diffusion de ces molécules (H^+ , H_3O^+ et H_2O) dans la matrice vitreuse est la première étape de la lixiviation du verre. Les épaisseurs de la couche d'altération ont été mesurées par EPMA (Tableau 30). Après 15 mois d'exposition, la couche lixiviée est d'une épaisseur d'environ $1\mu m$. Ces temps sont similaires à ceux nécessaires pour que les verres atteignent le seuil d'hydratation ($\Delta E > 0,4$) (Figure 100).

Tableau 30 : Epaisseur de la couche lixiviée (en μm) par EPMA (protocole Geotti-Bianchini 2005).

| | mois | 1 | 3 | 4 | 6 | 8 | 9 | 12 | 15 |
|------|----------|------|------|------|------|------|------|-----|------|
| Abri | Si-K-Ca | 0,05 | 0,12 | 0,31 | 0,48 | 0,59 | 0,6 | 0,7 | 0,85 |
| | Si-Na-Sr | 0,03 | 0,34 | 0,35 | 0,5 | 0,6 | 0,72 | 0,8 | 1,05 |

Comme en milieu soumis aux précipitations (cf. § 4.2.3.3.) l'évolution de cette couche est dépendante du temps de contact entre la surface du verre et la solution (ici, la durée des épisodes de condensation). A partir des mesures par EPMA de l'épaisseur de cette couche et de mesure MEB à 36 mois ($1,2\mu m$), on a pu modéliser son évolution temporelle.

Elle est dépendante à la fois de la lixiviation ($f(\sqrt{t})$) et de la dissolution du réseau ($f(t)$) selon l'équation $f(t) = -0,02t + 0,41\sqrt{t} - 0,40$ (Figure 101, $R^2 : 0,98$) et sera discuté plus en détail et en lien à l'évolution de l'altération des verres de vitraux à long terme (§5.3.2.).

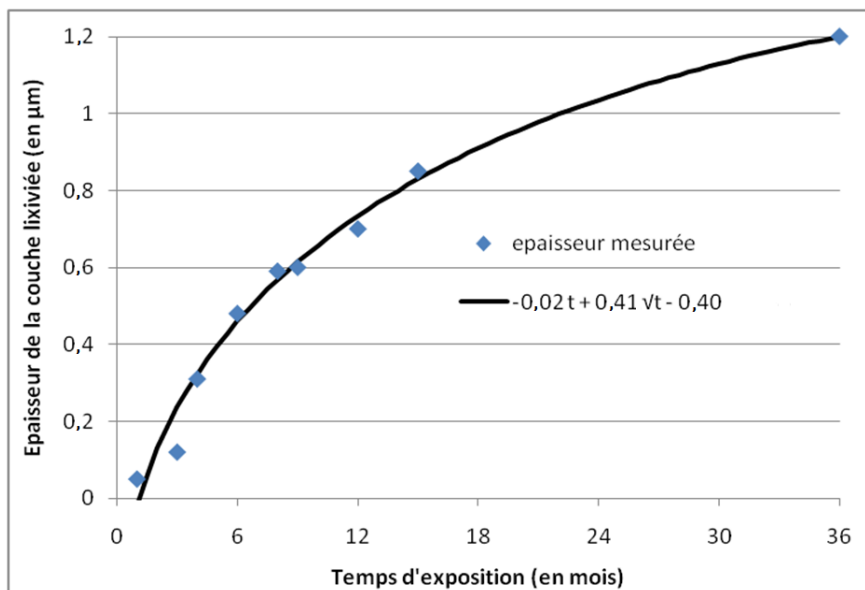


Figure 101 : Evolution temporelle de l'épaisseur de la couche lixiviée du verre Si-K-Ca en milieu abrité des précipitations

Pour les échantillons exposés à l'abri des précipitations, les verres modèles durables et peu durables présentent des réponses différentes aux altérations. L'hydratation ainsi que la quantité de dépôts (gain de masse) sont accentuées dans le cas des verres peu durables Si-K-Ca et Si-Na-Sr par rapport au verre durable Si-Na-Ca. Ce dernier montre une hydratation plus faible et tardive, et ne présente pas d'autres indices de lixiviation.

4.3.2. Soiling

Pour les verres Si-Na-Ca, les dépôts secs constituent la principale contribution à l'altération totale. Le dépôt n'est que peu influencé par la lixiviation et ainsi les néocristallisations, au sens de sels issus de la réaction entre les cations lixiviés et l'atmosphère, ne sont pas caractéristiques du dépôt. De ce fait, le soiling est le mécanisme principal (§1.3.3.6.), provoqué par le simple dépôt de particules ainsi que par réaction entre les gaz, les cations et les particules atmosphériques. Ces réactions ont lieu le plus souvent dans une couche d'eau de condensation.

L'étude de la surface des verres Si-Na-Ca par MEB a permis de montrer la présence de particules de grande taille d'origine naturelle : biogéniques (Figure 102 a) et terrigènes tels que des carbonates (Figure 102 b). Des particules anthropiques ont également pu être observées, notamment des suies, des particules métalliques (mises en évidence sur les échantillons non abrités - Figure 76 - §4.2.2) et des sulfates (gypse, Figure 76 - §4.2.2).

L'analyse MEB montre également la présence de sels qui à 6 mois d'exposition, sont en très large majorité des sels sodiques en forme de pavés aux angles arrondis, de quelques µm de long (Figure 102 c). Ils s'altèrent sous l'impact du faisceau électronique et leur analyse chimique élémentaire révèle parfois la présence d'azote (sur les cristaux de taille suffisamment grande). Il

s'agiraient donc de cristaux de nitrate de sodium. L'origine de ceux-ci est vraisemblablement anthropique (Lombardo et al. 2005b).

Enfin, il est à remarquer qu'un film est parfois déposé en surface du verre, au-dessus ou au-dessous des dépôts (Figure 102 d). Sa composition n'est pas déterminée mais il pourrait être constitué de molécules organiques (d'origine biologique ou anthropique) ou de sels déliquescents. La présence de celui-ci masque les particules de petite taille, qui n'ont donc pu être analysées.

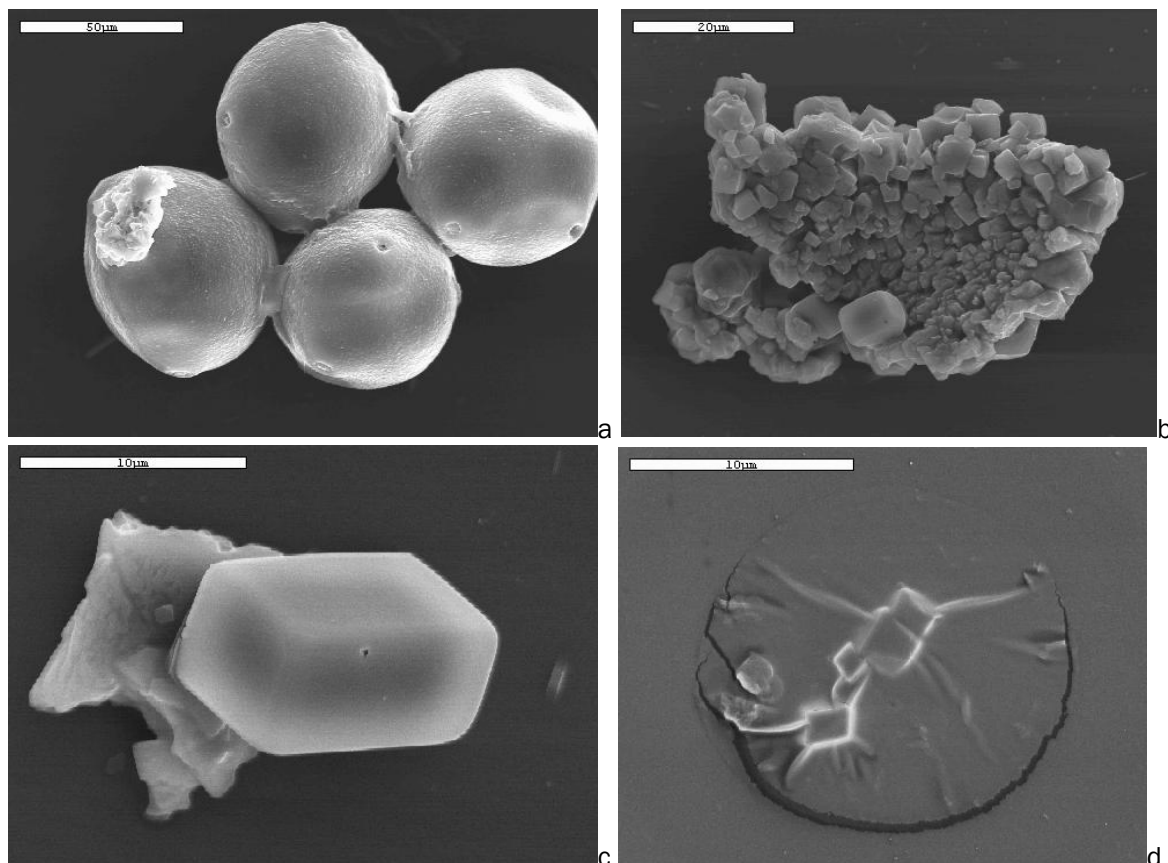


Figure 102 : Cliché MEB mode électrons secondaires des dépôts présents en surface d'un verre Si-Na-Ca exposé 6 mois à l'abri des précipitations : particules biogéniques (a), carbonate complexe (b), sel sodique (c) et film (d)

Des analyses en μ DRX ont été réalisées (échantillons exposés 6, 8, 12, 24, 36 mois), sans qu'aucun signal n'ait pu être mis en évidence pour des durées d'exposition inférieures à 24 mois, du fait des très faibles quantités de matière cristalline déposées sur ces verres. A 24 et 36 mois, on détecte la nitronatrite (NaNO_3), ce qui confirme les compositions des sels observés au MEB (Figure 102 c). Par ailleurs, les concentrations de Na et NO_3 trouvées sur les verres sont très similaires au cours du temps, et laissent à penser que la nitronatrite est présente sur la quasi-totalité des échantillons (Annexe I). Les diffractogrammes montrent aussi du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dont l'origine est ici purement atmosphérique. Enfin, on détecte du quartz (terrigène) sur l'échantillon exposé 36 mois.

Les analyses chimiques ont permis de montrer que le soiling de ces verres durables résulte du dépôt de matière soluble (détail des résultats §4.3.3.) et insoluble (entre autres les suies, les métaux, les particules terrigènes - quartz - et biogéniques...). Si l'on compare les masses de dépôts correspondant à ces deux catégories (Figure 103), on remarque que les dépôts insolubles contribuent à plus de 2/3 de la masse de dépôts. Parmi les anions, les carbonates constituent la majorité de la fraction soluble, suivis par les sulfates et les nitrates. Les carbonates n'ont pas été identifiés en μ DRX, indiquant leur présence sous forme non cristallisées (sous forme ionique ou de film). Le calcium est le cation présent de façon prédominante dans les dépôts solubles, suivi du sodium. Potassium et magnésium sont quasiment absents de ces dépôts. On note que les masses de Ca et Na sont proches de celles retrouvées sur les verres peu durables (pour Ca sur le verre Si-Na-Sr et pour Na sur Si-K-Ca), ce qui tend à confirmer une origine atmosphérique de ces cations.

Pour les verres peu durables, on remarque que les quantités de dépôts solubles et insolubles sont plus élevées que pour Si-Na-Ca, et que les masses de ces dépôts sont supérieures pour Si-K-Ca par rapport à Si-Na-Sr. De toute évidence, le dépôt préférentiel des espèces solubles sur ces verres peu durables est à associer à la formation de néocrystallisations (§1.3.3.6, §4.3.1 §4.3.3.). En ce qui concerne les masses plus élevées d'insolubles sur ces verres, on peut supposer que le dépôt y est plus efficace, par rapport au verre durable, en raison de la présence d'eau liquide imputable, soit à la présence de néocrystallisations (espèces déliquescents - § 4.3.4.1.), soit à une plus grande réactivité de la surface. Un verre riche en cations présentera un caractère polaire et un plus grand nombre de sites de surface (Chartier 1997, Geotti-Bianchini et Preo 1999).

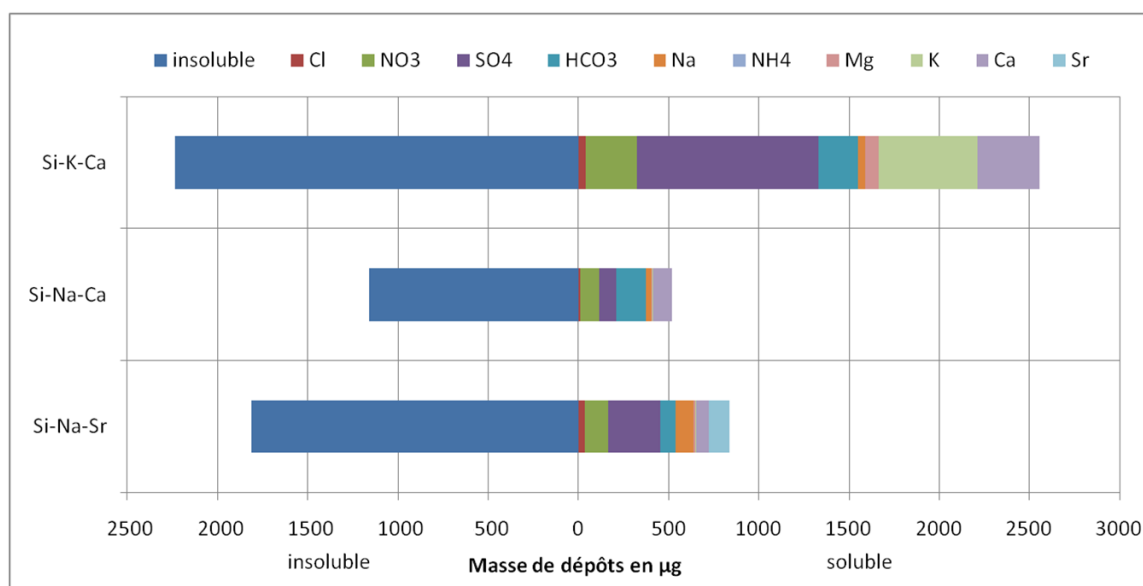


Figure 103 : Masses des différents dépôts solubles et insolubles mesurés en surface des verres Si-K-Ca, Si-Na-Ca et Si-Na-Sr après 48 mois d'exposition en condition abritée des précipitations

La masse de dépôt soluble et la masse totale déposée (après rinçage) pour Si-Na-Ca évoluent de façon linéaire (rapport constant) (Figure 104). Cette évolution tend à montrer que les ions solubles se sont déposés simultanément et par les mêmes mécanismes que les insolubles ; avec des vitesses de dépôts identiques. Sachant que les dépôts insolubles sont associés aux particules, on peut donc supposer que pour le verre durable, les dépôts solubles auront tendance également à provenir du dépôt particulaire (sels) ou encore de la réaction des gaz atmosphériques avec la surface des particules, plutôt qu'avec la surface des verres. Si l'on compare les quantités de dépôts solubles présents sur les verres durables et les concentrations mensuelles de particules atmosphériques (PM 2,5 et PM 10) sur le site d'exposition, on note qu'elles ne sont pas bien corrélées (coefficient de Pearson = 0,14). On peut en déduire que les dépôts solubles, sur les verres durables Si-Na-Ca, sont issus du dépôt de gaz sur les particules déposées.

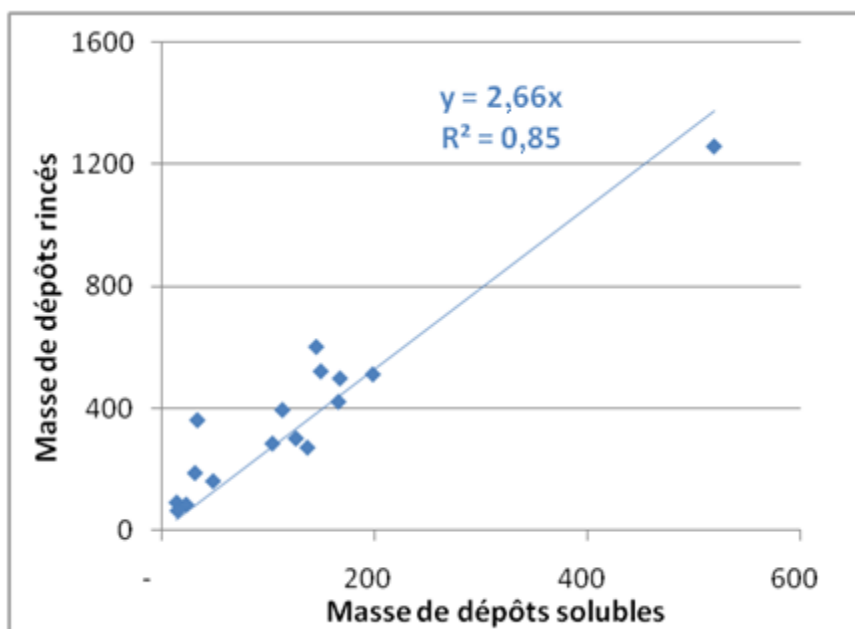


Figure 104 : Masse totale des dépôts non adhérents à la surface du verre, dépôts rincés (en μg) en fonction de la masse de dépôts solubles sur le verre (en μg).

4.3.3. Dépôts sur les verres peu durables

A partir des différences de masse et d'hydratation, on a pu mettre en évidence la présence de dépôts supplémentaires sur les verres peu durables, de même qu'une lixiviation, par rapport aux verres durables. L'observation des surfaces de ces échantillons permet encore mieux d'observer cette différence de comportement pour les dépôts (Figure 105). En effet, après 6 mois d'exposition, on note que la surface des verres peu durables est complètement recouverte de sels de taille uniforme (quelques μm de diamètre), alors que le verre durable montre des particules moins nombreuses et de tailles hétérogènes. Les dépôts présents en surface du verre

Si-K-Ca sont majoritairement des néocristallisations, sels formés suite à l'interaction entre les gaz atmosphériques et les cations lixiviés. On observe les mêmes tendances sur le verre Si-Na-Sr.

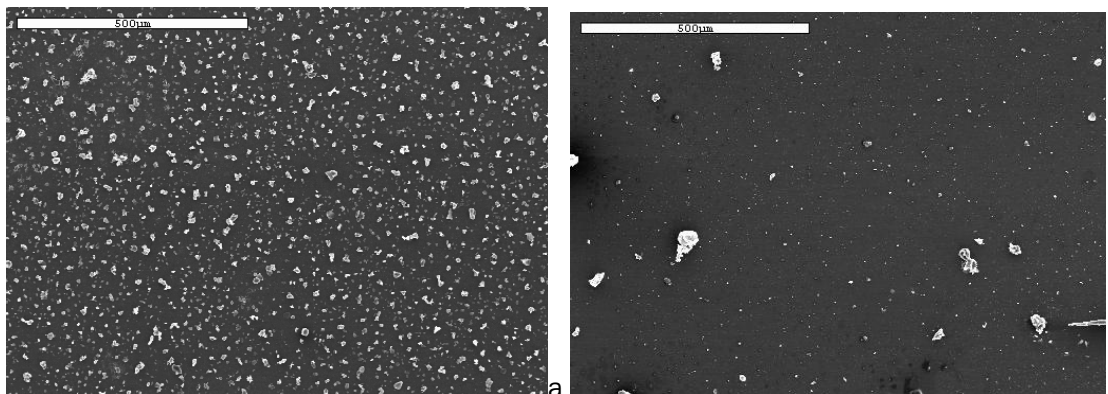


Figure 105 : Images en mode électrons secondaires des surfaces des verres Si-K-Ca (a) et Si-Na-Sr (b) exposés 6 mois à l'abri des précipitations

Ces sels néoformés étant solubles, leur caractérisation a pu être réalisée en rinçant la surface des verres de tous les verres modèles. Les eaux de rinçage ont été analysées par Cl et ICP-AES. Les masses des ions constituant les néocristallisations présentes à 48 mois d'exposition sont reportées Figure 103. A partir de ces masses, pour chaque ion, les pourcentages massiques moyens pour les 4 années d'exposition ont été calculés (Figure 106).

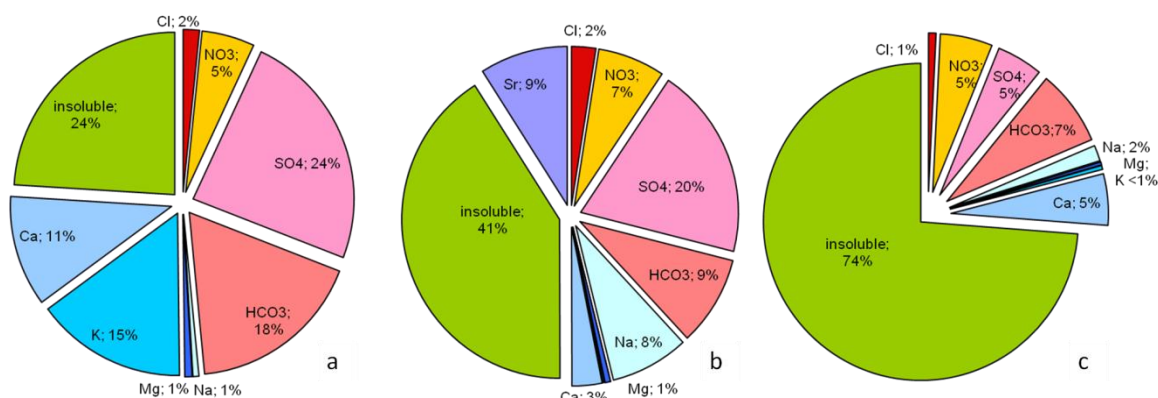


Figure 106 : Pourcentages massiques moyens des différents dépôts solubles (anions et cations) et insolubles présents sur Si-K-Ca (a), Si-Na-Sr (b) et Si-Na-Ca (c), pour les 4 années d'exposition.

L'analyse révèle qu'au cours des 4 années d'exposition, les phases solubles constituent la majeure partie de la masse des dépôts des verres peu durables (75% en moyenne pour le verre Si-K-Ca et près de 59% pour le verre Si-Na-Sr) alors qu'elles ne représentent que 26% du dépôt sur le verre Si-Na-Ca. Il est important de noter que les néocristallisations contribuent à la masse de dépôts présents sur le verre Si-K-Ca de façon plus importante que sur Si-Na-Sr.

Les néocristallisations sont constituées par les cations modificateurs de la matrice vitreuse et comme l'on peut s'y attendre, K (cation modificateur monovalent) et Ca (cation modificateur divalent) contribuent le plus à la masse des solubles pour le verre Si-K-Ca à hauteur de 15% et 11% respectivement. Les mêmes observations peuvent être faites pour Si-Na-Sr avec des contributions préférentielles des cations modificateurs monovalent Na (8%) et divalent Sr (9%) ;

la forte contribution massique de Sr, pourtant présent dans le verre en concentration inférieure à Na, est liée à son poids atomique élevé. On notera également la présence non négligeable de Ca sur ce dernier (3%), qui ne représente pas une contribution des néocristallisations, mais des dépôts particuliers solubles déjà observés sur Si-Na-Ca (§ 4.3.2.). De même, on observe de très faibles concentrations de Na et Mg pour Si-K-Ca et K et NH_4 pour Si-Na-Sr dues au soiling.

On observe des concentrations de sulfates élevées contribuant en moyenne à 24% du dépôt sur Si-K-Ca, soit la majeure partie des néocristallisations. Il en est de même pour l'autre verre peu durable (Si-Na-Sr), où il contribue à 20% de la masse. Pour ces derniers verres, les carbonates contribuent à 18% de la masse pour Si-K-Ca et 9% pour Si-Na-Sr. A l'inverse les nitrates sont moins abondants : ils représentent respectivement 7% (Si-Na-Sr) et 5% (Si-K-Ca), bien que la masse absolue déposée soit supérieure pour le verre potassique (Figure 103). Enfin les chlorures contribuent à 2% de la masse d'anions déposés pour les deux verres.

Ces résultats montrent que le dépôt de gaz atmosphériques à l'origine de la formation de néocristallisations, est plus efficace pour le SO_2 , même en dépit de la diminution de concentrations enregistrées dans les dernières décennies. Le CO_2 se dépose aussi efficacement, alors que le dépôt d'espèces azotées (NO , NO_2 , HNO_3) est moindre. Pour le SO_2 , le dépôt sec est dominant en milieu urbain (Livingstone 1992) et du dans la majorité des cas à la dissolution du SO_2 dans les films d'eau de surface (Lipfert 1989). Des mécanismes identiques sont observés dans le cas de CO_2 (moins actif). Dans le cas des composés azoté, c'est le HNO_3 qui est le plus susceptible de se déposer (Sikiotis et Kirkitos 1995), sa vitesse de dépôt rapide ne dépend virtuellement pas de la résistance de la surface (Pierson et al., 1986; Chamaeides, 1987) et sera donc indépendante de la présence d'eau ou de la réactivité du matériau. Les vitesses de dépôts sur les verres ont été calculés pour ces principaux gaz atmosphériques et seront discutées §5.2., de même que les mécanismes de dépôts associés.

Pour procéder à l'étude de l'évolution dans le temps des compositions des dépôts solubles, on a choisi de ne pas considérer les carbonates en raison des difficultés liées à la mesure de ces anions dans les solutions. Pour les verres Si-K-Ca, au cours des quatre années d'exposition (Figure 107), on peut noter que le potassium demeure le cation majoritaire pour toute la durée et témoigne de sa lixiviation régulière. Ce phénomène est confirmé par le rapport du potassium avec les autres cations modificateurs plus important dans les sels que dans le verre lui-même (Tableau 31). Le magnésium n'est en revanche extrait que bien plus tardivement de la matrice et c'est l'élément modificateur plus longtemps conservé par le verre au cours de l'exposition (Tableau 31, Figure 107). Le sodium, absent du verre, n'est présent que tardivement et en très petite quantité dans les dépôts ; il est quant à lui issu du soiling du verre. Les concentrations de potassium et de calcium dans les sels évoluent de concert (Figure 107 a), par succession de décrochements. Toutefois, il existe un léger décalage surtout au cours des 15 premiers mois d'exposition (les mesures étant plus rapprochées sur cette période). On note, en effet, que le

potassium est extrait en moyenne le mois précédent l'extraction du calcium. Ainsi, il faut s'attendre à ce qu'au sein du verre, une couche lixiviée dépourvue en potassium et riche en calcium soit mise en place en raison de l'extraction préférentielle de ce premier. Une fois le potassium perdu, l'extraction du calcium de la matrice vitreuse est facilitée. En ce qui concerne les anions, il semble exister une concordance dans l'évolution des sulfates et des nitrates et dans une moindre proportion des chlorures (jusqu'à 31 mois) (Figure 107 b) qui présentent une évolution par paliers successifs, précédés de décrochements importants avant 10, 31 et 48 mois.

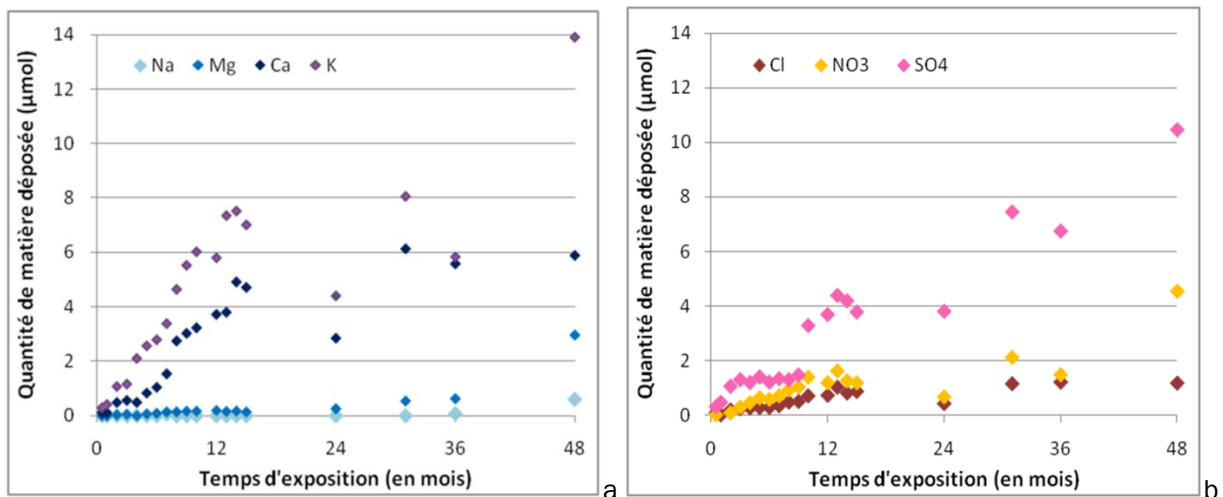


Figure 107 : Evolution des compositions de la phase soluble des dépôts présents sur les verres Si-K-Ca (en μmol) pour les anions (a) et les cations (b). Afin d'observer exclusivement les concentrations associées aux néocrystallisations et de s'affranchir du biais induit par le soiling, les valeurs obtenues pour le verre Si-Na-Ca ont été soustraites de celles des verres peu durables.

Tableau 31: Concentrations molaires relatives des cations modificateurs au sein du verre et des dépôts solubles (calculs opérés sur les dépôts à 48 mois)

| | | K ₂ O | MgO | CaO | Na ₂ O | SrO |
|----------|--------|------------------|-------|-------|-------------------|-------|
| Si-K-Ca | Verre | 40,0% | 11,3% | 48,6% | | |
| | Dépôts | 64,7% | 2,6% | 32,5% | 0,2% | |
| Si-Na-Sr | Verre | | 11,0% | | 45,7% | 43,4% |
| | Dépôts | 0,2% | 3,6% | 2,4% | 66,4% | 27,1% |

Comme pour Si-K-Ca, l'évolution des dépôts solubles sur Si-Na-Sr montre une extraction préférentielle de son cation modificateur monovalent Na par rapport au divalent Sr (Figure 108 b). Le rapport du sodium avec les autres cations modificateurs est plus grand dans les sels que dans le verre lui-même (Tableau 31). Contrairement au verre Si-K-Ca, avant 31 mois, les modificateurs montrent une évolution similaire ; ainsi, les cations monovalent et divalent (Na et Sr) sont extraits en même temps. De même l'évolution des sulfates, des nitrates et des chlorures se fait de manière coordonnée jusqu'à 31 mois. On peut observer à 31 mois la présence d'un pic de concentration de sodium, associé selon toute évidence au pic de nitrate sur le même verre, qui pourrait donc signifier la présence de NaNO_3 . La concentration en calcium avec un pic singulier à 36 mois est, quant à elle, due à un dépôt d'origine atmosphérique sur le verre.

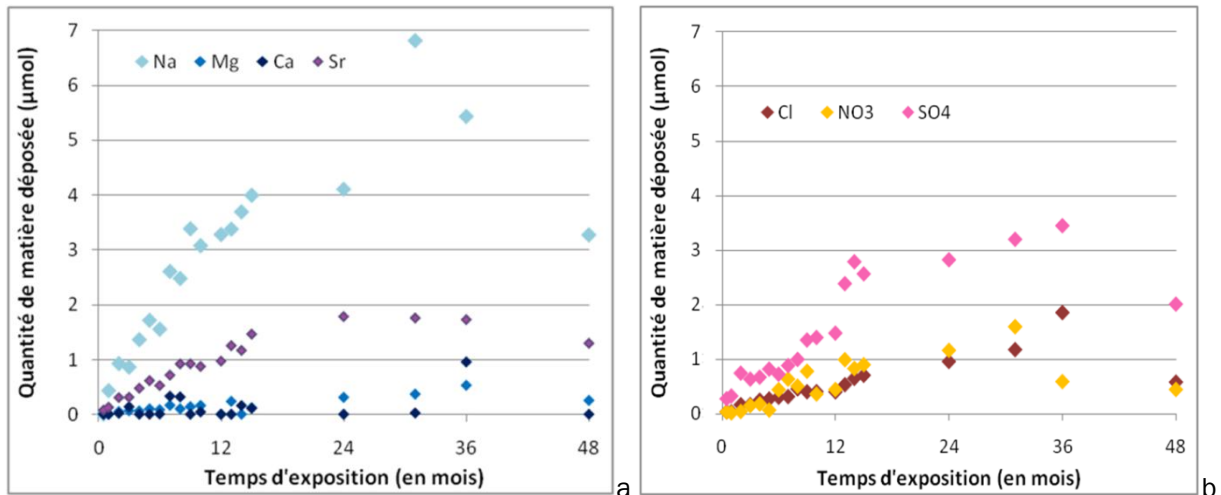


Figure 108 : Evolution des compositions de la phase soluble des dépôts présents sur les verres Si-Na-Sr (en μmol) pour les anions (a) et les cations (b). Afin d'observer exclusivement les concentrations associées aux néocrystallisations et de s'affranchir du biais induit par le soiling, les valeurs obtenues pour le verre Si-Na-Ca ont été soustraites de celles des verres peu durables.

Comme déjà indiqué, pour le verre Si-K-Ca, le rapport de concentration des deux éléments modificateurs varie de façon importante au cours du temps et il n'existe pas de relation simple entre les vitesses d'extraction du potassium et du calcium (Figure 109 a). De plus, si on regarde l'évolution du rapport de ces éléments au cours du temps (Figure 110), on observe pour les premiers temps d'exposition, une extraction préférentielle du potassium (valeurs très élevées). Avec le temps, la valeur diminue et tend vers un palier à partir de 9 à 10 mois d'exposition. Ce palier montre ainsi l'évolution vers une relation linéaire entre les concentrations de cations extraits. Pour le verre Si-Na-Sr (Figure 109 b), en revanche, le rapport des concentrations est constant, ce qui confirme les observations précédentes (Figure 108) : l'extraction des deux éléments est simultanée. Le rapport montre également que le processus de lixiviation extrait 3 fois plus de Na que de Sr.

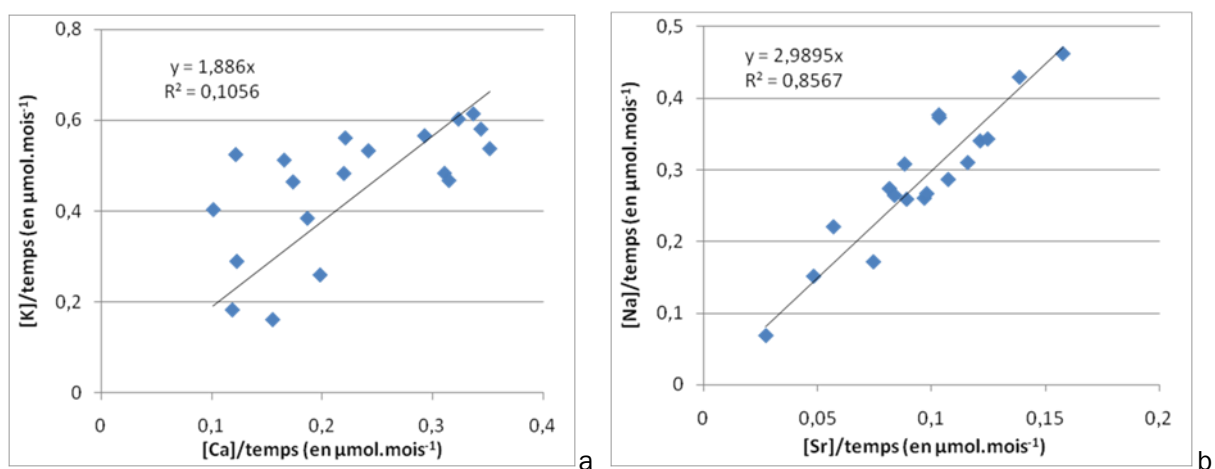


Figure 109 : Relation entre les concentrations instantanées des cations divalents et monovalents pour les verres Si-K-Ca (a) et Si-Na-Sr (b)

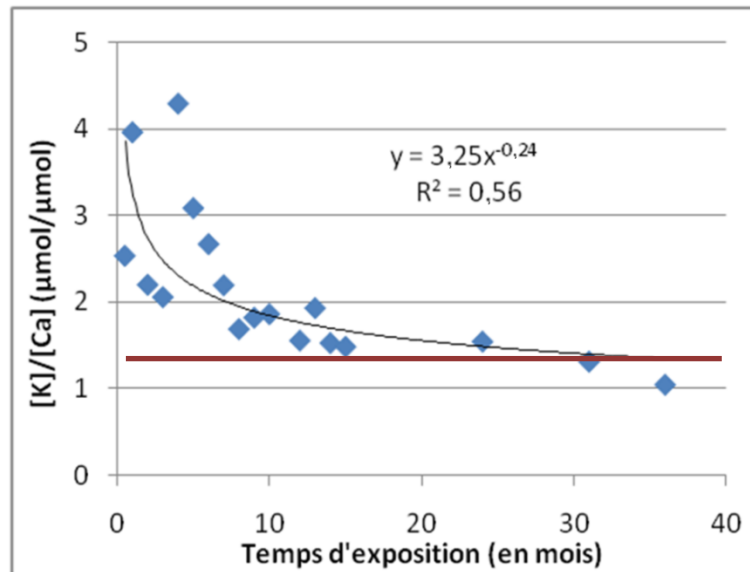


Figure 110 : Evolution temporelle du rapport des concentrations des cations modificateurs pour le verre Si-K-Ca

Une possible explication de ces différents comportements des verres Si-K-Ca et Si-Na-Sr concernant les temps d'extractions peut être avancée. Les forces de liaisons des différents éléments avec la silice sont très différents : plus elles sont faibles, plus l'extraction d'un élément sera favorisée. Les valeurs données pour K et Ca, 0,12 et 0,36 (Z/r^2 , numéro atomique par Å^2) respectivement, sont bien plus distantes que les valeurs de 0,18 et 0,29 obtenues pour Na et Sr (forces de liaisons données par Brown et al. 1995). Des valeurs différentes pour le verre Si-K-Ca sont à l'origine de la différence de vitesse d'extraction, plus rapide pour le potassium que celle du calcium ; alors que les forces de liaisons plus proches pour Na et Sr rendent leurs extractions quasi-simultanées. Enfin, le magnésium possède une force de liaison de 0,46, ce qui explique son extraction plus tardive.

4.3.4. Impact des dépôts solubles

Les néocristallisations sont issues de l'altération du verre par lixiviation, mais elles peuvent être une cause indirecte de plus amples détériorations. Ces sels peuvent en effet agir comme noyau de condensation et favoriser la présence d'eau liquide sur les surfaces, même en milieu abrité. De plus, les propriétés hygroscopiques de certains sels leurs permettent de former des solutions à des humidités relatives inférieures à l'humidité relative de condensation. Ainsi leur présence induit une augmentation du temps de mouillage. De ce fait, les néocristallisations et les dépôts solubles pourraient être responsables de l'accentuation du processus de lixiviation des verres (effet indirect). Enfin, certains de ces sels hygroscopiques peuvent former des solutions salines alcalines qui pourraient induire une dissolution congruente de la matrice vitreuse.

4.3.4.1. Caractérisation des néocristallisations présentes sur le verre Si-Na-Sr

Des analyses de MEB et μ DRX ont été menées sur les deux verres peu durables, afin d'identifier les minéraux constituant les néocristallisations. Les résultats obtenus pour les verres Si-K-Ca sont reportés au § 4.3.4.2. Pour les verres Si-Na-Sr (Tableau 32), la présence de celestine (SrSO_4) (tout au long de l'exposition) et de thénardite (Na_2SO_4) (entre 12 et 24 mois d'exposition) a été mise en évidence. La nitratine (NaNO_3) et la halite (NaCl), deux sels déliquescents autour de 75 % d'humidité relative ont également été observées. Enfin deux carbonates ont été identifiés, $\text{MgSr}(\text{CO}_3)_2$ ainsi que le natron (NaCO_3).

Tableau 32 : Minéraux détectés par μ DRX en surface des verres Si-Na-Sr

| 6 mois | 12 mois | 15 mois | 24 mois | 36 mois |
|-----------|--------------------------|-------------------------------------|---|----------------------|
| Celestine | Célestine; Thénardite | Célestine; Nitratine; Thénardite | Celestine; Thénardite; Nitratine; Halite; $\text{MgSr}(\text{CO}_3)_2$ | Célestine; Natron |

4.3.4.2. Caractérisation des néocrystallisations présentes sur le verre Si-K-Ca et de leur impact indirect sur l'altération

L'article qui suit a été accepté le 31 octobre 2011 sous réserve de révision par la revue Atmospheric Environment.

Impact of neocrystallisations on the SiO₂-K₂O-CaO glass degradation in dry atmospheric conditions

L. Gentaz^{1*}; T. Lombardo¹; A. Chabas¹; C. Loisel²; A. Verney-Carron¹

1. Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR-CNRS 7583, Université de Paris-Est Créteil, 64 avenue du général de Gaulle, 94010 Créteil, France

2. Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH); Champs sur Marne, France.

*Corresponding author: Tel. + 33 1 45 17 16 75, Fax. + 33 1 45 17 15 64, e-mail address: lucile.gentaz@lisa.u-pec.fr

Abstract:

The medieval SiO₂-CaO-K₂O stained-glasses are particularly vulnerable to the impact of their environment. In the urban atmosphere, they will tend to rapidly deteriorate by either loss of matter or by the addition of atmospheric material to their surface forming crusts. In the case where the glasses surface is protected from the rain water run-off this second phenomenon will be favoured. In the early stages of crusts formation it was shown that primary constituents were salts called neocrystallisations. However, the role of these neocrystallisations is not clear, especially their role on the glass alteration process.

In order to observe this phenomenon in the early-stages of stained-glass deterioration both field exposure and laboratory experiments were conducted. Model-glasses were exposed to the urban atmosphere in conditions sheltered from the rain. The model-glasses were chosen with compositions similar to those of ancient stained glasses. Samples exposed were analysed in order to identify the neocrystallisations and further test were conducted in order to observe their impact on the glass itself.

The analyses of the deterioration products on the glasses showed the presence of three principal minerals: syngenite, gypsum and potassium carbonate. They were then artificially deposited on model-glass samples submitted to relative humidity variation cycles. It was found that the presence of salts increased the glass degradation by prolonging the time of wetness of glass surface and forming saline solutions in the case of deliquescent salts. Evidence of strong leaching could be observed on the glass surface, even more so when considering glass samples in contact with multiple salts. Finally, the impact of potassium carbonate (K₂CO₃) on the glass was dramatic since it induced a loss of matter caused the congruent dissolution of the lattice in contact with an alkaline solution.

Keywords: Urban Atmosphere, Degradation, Model-glass, Neocrystallisations, Salts, Stained-glasses

1. Introduction

Water runoff is the main cause of degradation of medieval potassium-rich stained glasses. It is responsible for major matter loss in a propensity previously estimated in the literature (Melcher and Schreiner, 2004) and chemical modification of the glass with the formation of silica gel and secondary phases (Sterpenich and Libourel, 2001).

Nonetheless, deterioration takes also place on the glasses not directly subject to runoff. Those alterations result partly from the action of water adsorbed on the glass surfaces and partly from the deposition of other atmospheric components.

In the early stages of exposure, the apparition on the glass surface of salts, referred to as neocrystallisations, was previously described in Mumier et al. (2002), Melcher and Schreiner (2006) and Gentaz et al. (2011). The neocrystallisations result from the binding of anions and cations present on the glass surface, which together precipitate into salts.

The mineralogy of the salts can be instrumental in inducing specific pH conditions, as deliquescent salts can form saline solutions possessing specific pH-value. The influence of the deliquescent particles was highlighted in Melcher et al. (2008) which stated that these minerals can enhance the weathering of the glasses, indirectly, by attracting air-borne water and creating a water film thus increase the time of wetness on the glass surface. Therefore, this study aims at firstly thoroughly examining the early stage of the deterioration layer development and characterising neocrystallisations mineralogy using multi-technique analyses (SEM-EDX, μ DRX, Interferometry Microscopy) and secondly understanding the effect of salts on the glass deterioration processes.

2. Material and method

2.1. Model glasses

Model-glasses were used in order to reproduce the primary stage of the crust formation and the behaviour of a medieval silica-potash-lime glass. These are glasses (Si-K-Ca) with similar composition to the ancient low-durability glasses (Table 1). They were manufactured specifically for this study at the *Stazione Sperimentale del Vetro* in Murano, Italy.

Table 1: Composition of the pristine model glasses (in weight %), given by SEM-EDX.

| % | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | P ₂ O ₄ |
|---------|------------------|--------------------------------|------------------|--------|--------|-------------------------------|
| Si-K-Ca | 50±0.2 | 2±0.05 | 25±0.05 | 3±0.05 | 18±0.1 | 2±0.05 |

2.2. Field exposure experiments

Glasses were cut in 2cm x 2cm x 5mm samples and, polished in order to unify the roughness of the different samples. They were then exposed in a ventilated box, according to the norm for material degradation tests (ISO 8565:1992). Those conditions reproduce the deterioration of stained glasses sheltered from the rain and prevented the neocrystallisations from being washed away. They are similar to those found on stained-glass panels in areas where the surrounding architecture protects the glass from water runoff.

The exposure box was located in a site characterised by urban background pollution level: at ca. 44 m high, on the roof of the north tower of the Saint Eustache church in the centre of Paris.

Regular sample withdrawals (at 15 days, every month until the 15th and at 24, 31, 36, 42 and 48 months) were made. To protect glasses from further deterioration during the storage, due to adsorption/desorption cycles can take place at the glass surface (Walters and Adams, 1975), after withdrawals glass were kept at a constant 50% relative humidity. Samples were then analysed using various destructive and non-destructive techniques.

2.3. Laboratory experiments

In parallel to the *in-situ* studies, four series of three model glass samples were submitted to the effects of different salts. The experiences were conducted in enclosed cells kept at a constant temperature of 20°C and specific relative humidity (RH). The glasses were then submitted to dry/wet cycles, by alternating the RH of the surroundings between 33.4 and 97.1%. These conditions were chosen in accordance with the minimum $37\pm 2\%$ and maximum $98\pm 2\%$ RH measured *in-situ* during the exposure campaign. The given RHs were obtained using saline solution (Wexler and Hasegawa, 1954): a $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution for the 33.4% RH and a K_2SO_4 for the 97.1% RH.

Different salts and salt combinations were deposited on the glass surface in order to mimic the mineralogy of the neocrystallisations on the altered glass and to assess the impact of specific salts and their synergic effects. The salts were chosen after identifying the neocrystallisations. The total masses of salts deposited are similar for three series of samples, in order to consider the effect of the salts mineralogy or synergic effect and not just the effect of the amount of matter. On the fourth and last series, no salts were deposited and the samples are used to monitor the sole action of RH variations on the glass degradation. The different series were exposed during 8 months to the same RH variations. After exposure, the samples were rinsed using water then ethanol and analysed in order to determine their deterioration state (see details in §2.4).

2.4. Characterisation of alteration products

The glass surfaces were observed in order to identify the morphologies of the neocrystallisations using scanning electron microscopy (SEM). The upper surface of the glass were coated with Pt and observed by a Jeol JSM-6301F SEM linked with an EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy) detector (Link ISIS300 for $Z_{\text{element}} > Z_{\text{B}}$), operating at accelerating voltage 20 kV, working distance 15mm, probe current: 6×10^{-11} A.

The neocrystallisations are salts and therefore part of the soluble fraction of the depositions. The sample surfaces were hence rinsed in order to solubilise the deposits. The obtained solutions were then filtered ($\phi_{\text{filtrer}} = 0.2 \mu\text{m}$) and analysed by both liquid phase ion chromatography (Dionex 4500i) and ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 3000). Full protocol has been outlined in Gentaz et al. (2011).

Micro X-ray diffraction (μXRD) analyses were conducted on the samples in order to identify the crystals present on the glass surface. As opposed to classic XRD, this technique allows to analyse very small quantities of crystals without destroying the original sample and with a relatively short analysis time. The μXRD system is constituted of a RIGAKU MSC Micromax TM0002 X-ray generator and a 2D imaging plate Rigaku R-Axis IV detector. The X-ray tube produces 1.54186 \AA lambda monochromatic rays at 45keV and 660 μA . Data were processed to generate the diffractogram with the FIT 2D software and then with the software Eva in order to identify the crystalline phases by comparison with the reference samples of the JCPDS database (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

The samples surface were observed before and after exposure using an optic reflection microscope (Leitz LaborLux 12 Pols) in order to determine the morphological changes on the glass surface as well as assert the change in opacity or colour.

Finally, the surface of the glasses was also observed using an interferometry microscope (IM) Veeco NT1100 associated with Mirau objectives and a CCD (Charge-Coupled Device) camera (736 x 480 pixels). This device was used to observe the variation of the glass surface morphology and evaluate the arithmetic roughness (R_a) of these surfaces.

3. Theory

On glass surface, layers of deposition can often be found. These are originated from the deposition of airborne materials, such as particles and/or gases. This deposition phenomenon is a degradation process called soiling and has been described for durable glass in Lombardo et al. (2005). Deposited materials can build up into mixtures of atmospheric material with various origins: dust, metallic, biogenic or carbonaceous (soot) particles or salts.

These deposits are also observed on low durability glass, such as potassium-bearing stained-glass, and with time, this addition of material can induce an opacification of the panels (Bettembourg 1976). On these glasses, the atmospheric components often bind with other glass-originating compounds (Newton 1984) inducing at terms crust formation. Usually, these crusts are found on the ancient stained-glass windows surfaces protected from rain, where deposited matter is not removed by runoff.

As previously stated, the early stages of crusts formation is the precipitation of neocrystallisations, from the binding of anions and cations present on the glass surface (see details in §1). Anions come from the deposited matter or the atmospheric gases dissolved in water (rain or dew) present on the glass surface (Newton and Davison, 1989). Cations can come from deposited matter but also from the glass itself. In this latter case, they are extracted directly from the matrix by another degradation process: the leaching. It results from the interaction of glass and water (Doremus, 1975; Casey and Bunker, 1990). Hydrogen species from the water diffuse into the glass matrix, replacing the glass modifier cations (alkali and alkaline-earth elements) which, in turn, diffuse toward the glass surface. On medieval potassium-rich stained glasses, the leaching process is by far the major source of surface-deposition of cations (Gentaz et al., 2011). Therefore, for this glass-type, the neocrystallisations compositions reflect the composition of the glass.

Previous studies of the crusts constituents identified a great range of mineral and organic particles (carbonates, silicates, oxalates...) and very often presented high level of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Gilles and Cox, 1988; Lefèvre et al., 1998; Perez y Jorba, et al. 1978) due to the relative abundance of SO_2 in the ancient atmosphere when compared with contemporary concentration.

Neocrystallisations present on potassium-rich model glasses have been studied by the past (Munier et al., 2002; Geotti-Bianchini et al., 2005). Their composition and morphological characteristics were given and as a result some minerals were suspected to be present on the glass: gypsum, anhydrite and syngenite. In the first stages of exposure, Gentaz et al. (2011) have shown that neocrystallisations are the main component of the soluble fraction of the deposits. The fraction of salts represents the major part of the deposited particles on low-durability Si-K-Ca model-glasses, $54 \pm 5\%$ of the total deposited mass after 6 months exposure and $67 \pm 3\%$ after 12 months. However, on these glasses, due to their small size, those minerals have not often been identified using mineralogical analyses.

The minerals found on the glass are formed within specific conditions of temperature, relative humidity and pH-value. The pH-value of the surface water is a key element to understand the degradation processes occurring on the glass because it controls the leaching process. Alkaline water, with low pH-value, lead to the congruent dissolution of the glass matrix (Das, 1969; Paul, 1977).

Neocrystallisations can influence the glass further alteration. First, they can act as condensation nuclei and favouring the water presence in specific areas of the surface, which in turn may increase the glass leaching in those spots(see §1). Second, some salts are deliquescent at low relative humidity (RH) and known to form solutions with $\text{pH} > 7$, which can be responsible for the congruent dissolution of the glass matrix.

4. Results

4.1. Salts present on the field exposed glasses

SEM investigation of the surface depositions showed that salts represent the major part of the deposited particles on low-durability Si-K-Ca model glasses (42% of the deposit in number of particles). Their influence on the surface depositions increases with times and after 12 months, they represent 67% of the deposition in number of particles. These particles are mostly 1 to $10\mu\text{m}$ in diameter.

Further observation allowed identifying four principal types of salts. The first type (S1), the most abundant, is a spindle-shaped crystal (Fig1 a). The EDX analysis revealed that it was composed of sulphur, potassium and calcium. The second type (S2) is a rod-shaped crystal composed of sulphur and calcium (Fig1 b). The third type (S3) is rosette-shaped and rich in both sulphur and potassium (Fig1 c). The last type (S4) is a cubic crystal, usually characterised by imprecise contours and composed of potassium and carbon (Fig1 d). Based on their compositions and morphologies S1 and S2 are suspected to be syngenite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), respectively.

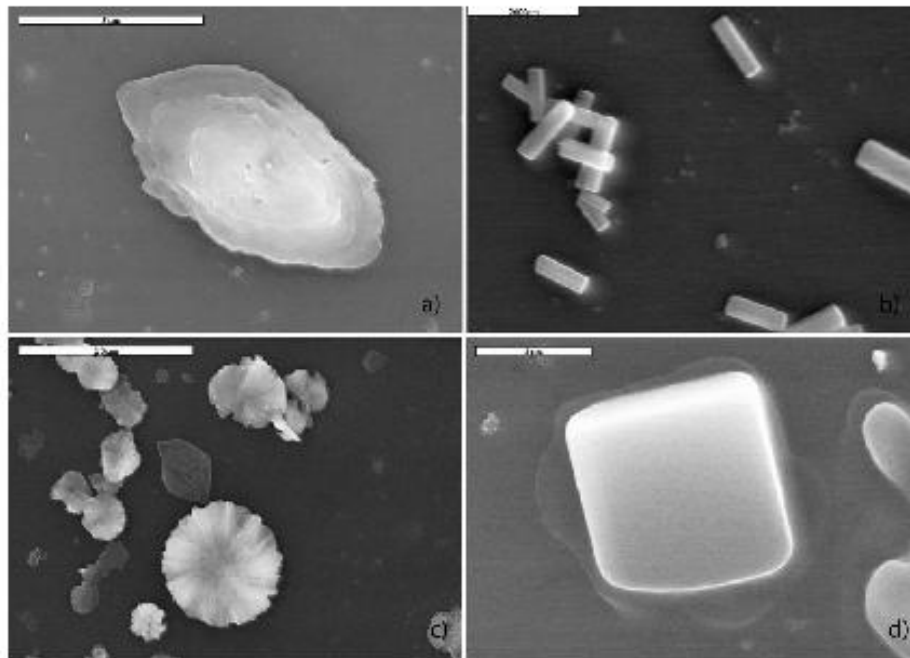


Figure 1: SEM secondary electron images of four types of salts found on the surface of the Si-K-Ca glass exposed 6 months to the atmosphere: S1 (a), S2(b), S3(c), S4 (d)

In order to confirm the salts mineralogy, μ XRD was used on the Si-K-Ca glasses exposed for different duration to the urban atmosphere. The analysis revealed the presence of several different minerals. The salts identified on the surfaces are reported in Table 2. For 6 months exposure, the μ XRD detected gypsum, mercurite (KHSO_4), arcanite (K_2SO_4), potassium carbonate (K_2CO_3) and syngenite. Similar salts were found at 8 months, with exception of the mercurite which was absent (Fig 2a) and with the addition of polyhalite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$. Gypsum, syngenite and potassium carbonate are also present on the glass surfaces after 12, 15, 24 and 36 (Fig 2b) months exposure. No other new salts were identified at 12, 15 and 36 but a sodium-calcium sulphate ($(\text{Na}_{0.8}, \text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$) and sylvite (KCl) were observed on 24 months samples. All these salts are constituted of K and/or Ca, the two major modifier cations present in the model-glass. Thus, the salts mineralogy reflects the glass composition which implies that the salts are resulting from the glass leaching and can therefore be considered to be neocrystallisations.

Table 2: Salts present on the model-glass surfaces exposed for different time duration analysed by μ XRD.

| Salt name (formula) | 6 month | 8 month | 12 month | 15 month | 24 month | 36 month |
|---|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| Mercurite (KHSO_4) | | | | | | |
| Arcanite (K_2SO_4), (S3) | | | | | | |
| Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (S2) | | | | | | |
| Syngenite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (S1) | | | | | | |
| Potassium carbonate K_2CO_3 (S4) | | | | | | |
| Polyhalite ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) | | | | | | |
| Sodium-calcium sulphate ($(\text{Na}_{0.8}, \text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$) | | | | | | |
| Sylvite (KCl) | | | | | | |

Those results confirmed the presence of syngenite, the type S1 mineral, and gypsum (S2) on the glasses. It is possible now to identify the type S3 mineral as arcanite and the type S4 mineral as potassium carbonate.

Even if the nitrates were observed in the analyses of the soluble fraction of the deposition, the SEM observation did not give any indication of the presence of nitrogen-bearing salts. The μ XRD analyses did not show traces of such salts either. Therefore, it is possible to say that the nitrates found on the glass surface are not crystallised. Indeed, some nitrate salts are highly hygroscopic, this is the case of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (DRH 10%) and should not be crystallised on the glass. Furthermore, the nitrates present on building surface in urban environment tend to originate from HNO_3 deposition (Ferm 2005), already in soluble phase. These nitrates will be more likely to stay under ion-form, in solution.

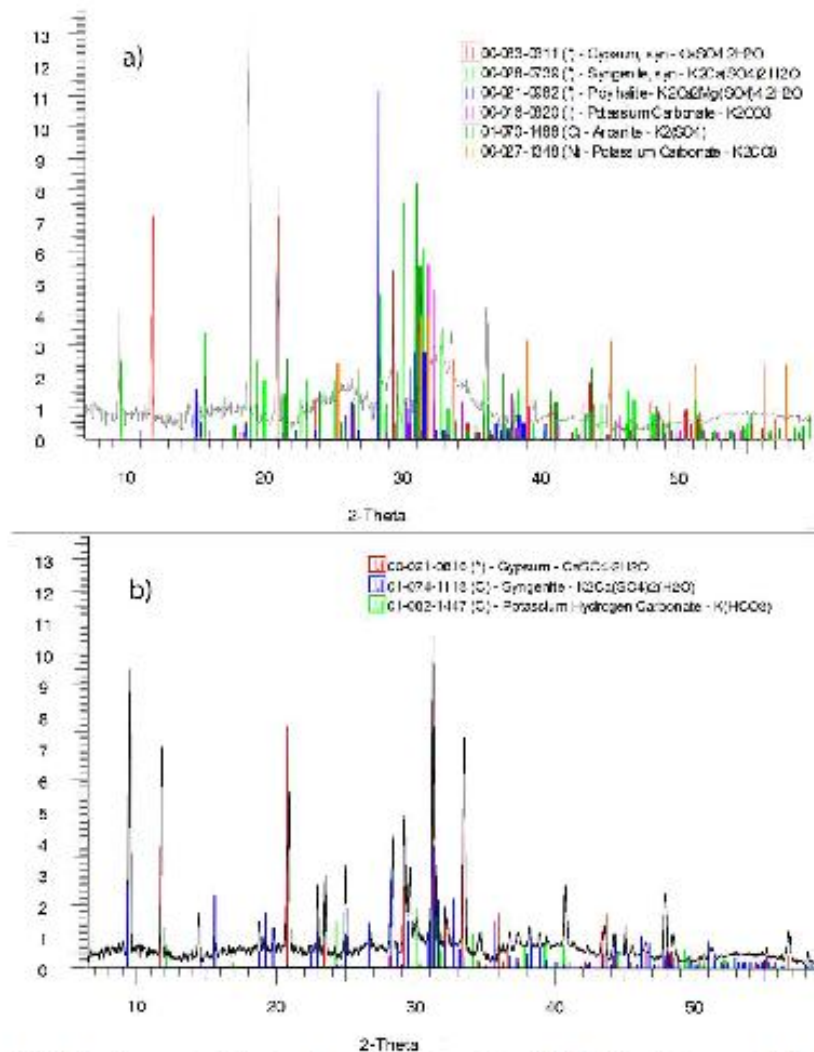


Figure 2: Diffractograms of the surface of two samples of Si-K-Ca glass exposed 8 months (a) and 36 months (b) to the atmosphere.

4.2. Effect of salts on the glass alteration processes

The influence of the identified salts on the glass degradation was explored in the laboratory. Four series of three samples were submitted to the effects of different salts (Table 3). A small quantity of K_2CO_3 (c.a. 0.76 ± 0.16 mg) was deposited on the first series of samples (series A). This salt, deliquescent above 43% RH, has the particularity to form a basic solution (pH~12). A combination of CaSO_4 and K_2SO_4 (c.a. 0.70 ± 0.08 mg altogether) was added on the second series (series B), in order to mimic the influence of K and Ca sulphate salts such as gypsum, arcanite and syngenite. The third series (series C) were submitted to the simultaneous action of all the salts listed above (c.a. 0.80 ± 0.09 mg altogether). The fourth and last series was used as a control and no salts were deposited on the sample surfaces.

After exposure and once the salts removed by rinsing the surface, only the series submitted to the K_2CO_3 recorded a significant mass loss (Table 3).

Investigation of the surface roughness showed an increase for every series of samples submitted to the tests (Table 3). The average roughness (R_a) of the glass samples before the tests was 7 ± 3 nm (Table 3). After exposure, glasses of each series show an increase of roughness, nevertheless the greatest variations were recorded in series A ($R_a = 29\pm 3$ nm) and C ($R_a = 35\pm 2$ nm) and could be related to the presence of K_2CO_3 .

Table 3: Mass loss (g) and surface arithmetic roughness (R_a , in nm) of the glasses submitted to dry/wet cycles in presence of different salts

| | Initial | Series A | Series B | Series C | Series D |
|-----------------|---------|-----------|--------------------|------------------------------|----------|
| Deposited salts | | K_2CO_3 | $CaSO_4 + K_2SO_4$ | $K_2CO_3 + CaSO_4 + K_2SO_4$ | None |
| Mass loss | | -0.0020 | 0 | 0 | -0.0001 |
| Error | | 0.0002 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0001 |
| R_a (nm) | 7 | 29 | 17 | 35 | 14 |
| Error | 1 | 3 | 1 | 2 | 1 |

The surfaces of the samples present different morphologies. Series A present traces of pitting recognisable on the interferometry microscope surface image (Fig 3a) as dark pseudo-circular spots (<10 μm in diameter and a few tens of μm in depth). The glasses also showed depressions concentric to several pits (up to hundreds of μm in diameter and few μm in depth) and an uneven surface associated with a recession. These features are responsible for the R_a increase by inducing a negative relief. On the samples of series B, even after cleaning the glass surface with water, a fairly great amount of salts could still be observed, as bright spots on the IM (Fig 3b). The increase in R_a for this series is related to the positive relief created by these salts. Series C present particularities similar to the two first series. Salts (likely $CaSO_4$) and traces of pitting and uneven surface were observed (Fig 3c). In addition, the glasses of this series were the only one to show strong iridescences (Fig 4) which is an effective indicator of glass hydration (Carmona et al., 2006) due to leaching. No traces of pitting, salt crystallisations or iridescences could be observed on Series D which only showed a slight enhancement of the surface irregularities (parallel striations) (Fig 3d). These irregularities are created by the initial polishing of the glass surface; their increase in depth was the result of the impact of condensation water during the dry/wet cycles. This result highlights the intrinsic impact of RH on glass surface, not related to the presence of salts.

In the Series B and C, salts are still observed on the surface after the water cleaning, probably due to the deposited salt solubility. Calcium sulphates, gypsum or syngenite, may not have been able to dissolve in water. Thus, another removal attempt was conducted using ethanol-soaked wipes and was unsuccessful. This may imply a strong interaction between the glass and the salts which could only be related to a chemical binding of the salts and the surface.

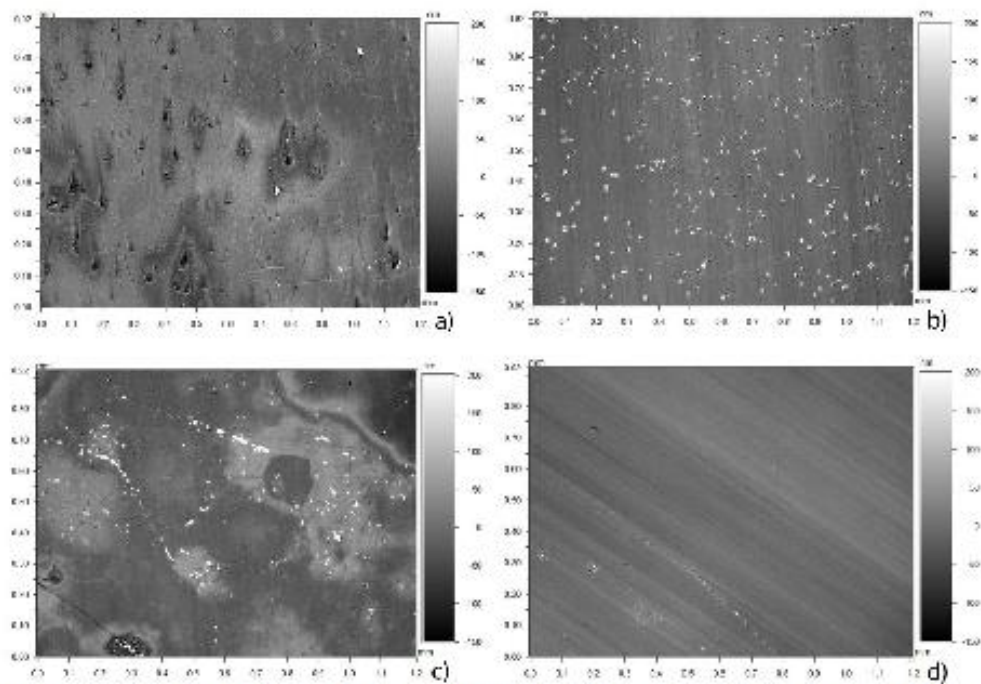


Fig 3: Images of the surface of glasses submitted to dry/wet cycles in presence of different salts using an interferometry microscope: a) Series A, b) Series B, c) Series C and d) Series D

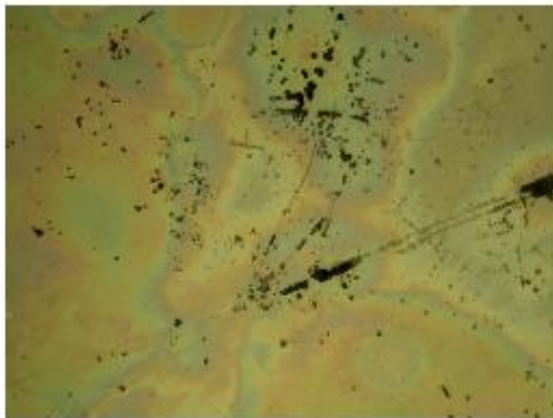


Fig 4: Image of the surface of series C glasses submitted to dry/wet cycles in presence of different salts

5. Discussion

5.1. Sequence of salt formation

As previously described, the crust-forming materials have been largely studied by the past and the constituents are diverse (Gilles and Cox, 1988; Lefèvre et al., 1998; Perez y Jorba

et al., 1978). High concentrations of gypsum, but also syngenite, calcite and organic compounds (oxalate, formate...) are found. Traces of lead are sometimes present, originating from the surrounding materials. Finally, the deposition of atmospheric particle can bring an addition of silicates, marine salts and metallic oxide, depending on the geographical situation of the building.

The presence of salts on the glass surface, even after a cleaning of the surface, can cast some elements of answer concerning the fact that with time gypsum is the main salt constituting the crusts on the ancient stained glass windows. Despite that fact, in the early stages of exposure, gypsum is not more likely to form than syngenite, arcanite or sylvite, as proven by the presence of all these species on the samples surface (Table 2). With time, the amount gypsum present on the glass increases because it is less likely to dissolve than other salts and progressively replaces them by default. If the substitution for gypsum is complete, and the other neocrystallisations are no longer present, we can also speculate that the leaching process will be a little less active on the glass and the alteration will slow down.

5.2. Role of salts in the alteration

Whatever their mineralogy, the presence of salts on the surface induce greater degradations on the glasses, as Series A to C presented modified surface state when fewer clues of deterioration could be found on the salt-free glasses (series D). This increase in the roughness and the observation of pits can be explained by weathering. The congruent dissolution of the glass matrix implies a destruction of the silanols bounds, releasing glass constituting Si which will induce a loss of matter. The lost Si tetrahedrons are removed by the rinsing of the glass surface and the surface presents a negative relief and an increased surface roughness.

Salts act as condensation nuclei and help maintaining water on the surface. The leaching occurs when water is present and can induce the concentration of leached cations to be greater near the salts. These latter can undergo further growth using the cations given up by the glass and bind with the surface. Neocrystallisations have formed. Those results are in good agreement with the traces of iridescences on series C, synonymous of glass leaching.

The results of series A and C highlight the fact that the presence of K_2CO_3 will increase greatly the glass deterioration. The mass loss measured for the first series of samples along with the increase in roughness tend to indicate that a congruent dissolution of the glass matrix occurred. During the tests, the glass was submitted to a $RH > 43\%$ for 6 months (75% of the test duration). During this time K_2CO_3 present on the surface was dissolved and the glass was therefore in contact with an alkaline solution and subject to the congruent dissolution process. For both series, the surface of the glass was rendered uneven with evidence of surface recession. If the matter loss associated with glass congruent dissolution can be associated to the pits, the simple rupture of the Si-O bounds is not systematically related to matter loss but can result in the formation of a secondary phase, a silica gel (Doremus, 1979, Brinker, 1988). This gel has a different structure from the glass which implies its volume and density will also be different. The formation of silica gel can therefore be related to a swelling or shrinking of the surface which will increase the surface roughness and render the surface uneven.

Even if the leaching is lesser when the glasses are not in contact with K_2CO_3 salts, in the case of series B, it might still occur on the glass in presence of salts. The presence of those salts and the suspected traces of leaching can explain the results relative to mass variation (Table 2). In those two cases the mass loss induced by the processes of leaching and congruent dissolution of the glass is compensated by the mass gain related to the salt presence. The masses of the samples have nevertheless been modified, but in amount not measurable by our means and scale of analysis.

Finally in the case of a 3 salts mixture (series C), the results showed that both congruent dissolution processes and glass/salts binding had occurred at the same time and the combination of those processes was responsible for the greatest variation of surface roughness. The presence of iridescence exclusively on the glasses of this series showed that the process of hydration and leaching were more important on these glasses than on any other. Therefore it is possible to say that the synergic effect of a combination of salts will induce a greater degradation, than the individual effect of a salt. It is well documented that the combination of deliquescent salts will decrease each individual salts DRH (deliquescent relative humidity) to the lesser DRH (Tang and Munkelwitz, 1991; Tang and Munkelwitz, 1993) therefore, the presence of three salts has resulted in an increased time of wetness responsible for further degradation.

6. Conclusions

The surface of the silica-potash lime model glass exposed to the urban atmosphere sheltered from the rain presents depositions composed mostly of salts. Almost all of them come from the association of anions issued from the dissolution of atmospheric gases in the surface water, but also cations originating from the glass itself via a process called leaching. These particular salts are called neocrystallisations. The study showed that on the model glass the neocrystallisations are chiefly composed of syngenite, gypsum and potassium carbonate. Mercurite, arcanite, polyhalite, sylvite and sodium-calcium sulphate ($\text{Na}_{0.8}, \text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$ could also be found in lesser proportions. Furthermore, this study highlighted the fact that even if nitrates are present on the glass surface they are not inclined to precipitate into salts, because none of the crystallised phases observed via μXRD were nitrate-bearing minerals.

The presence of syngenite, gypsum and potassium carbonate in larger amount led us to investigate the impact of calcium sulfate, potassium sulfate and potassium carbonate on the glass deterioration when submitted to RH variation cycles. The comparison of the degradation on the samples in contact with and without salts submitted to the same RH variations has demonstrated that the presence of salts increased greatly the degradation, regardless of their mineralogical composition. The experiment showed the dramatic impact of K_2CO_3 on the glass congruent dissolution. This mineral is deliquescent almost at all time in "natural" conditions ($\text{RH} > 43\%$) and possesses the ability to create basic solution. The presence of basic solution on a low-durability glass surface induces the destruction of the Si-O bounds in the glass matrix. The potassium carbonate is, hence, responsible for the destruction of the glass matrix and the formation of pits and hydrated silica-gel.

Moreover, the combination of salts leads to more alteration than one salt as it increases the time of wetness. This confirms that the combination of deliquescent salts will decrease each individual salts DRH (deliquescent relative humidity) to the lesser DRH. The presence on the glass surface of a range of different neocrystallisation will hence be enhancing the glass leaching in a greater extent than the presence of a single type of neocrystallisation would have.

These results emphasize on the necessity to quantify the specific role of the different salts in the deterioration of glass, especially the impact of potassium carbonate on the corrosion of glass in ancient potassium-rich stained glasses. Indeed K_2CO_3 may well become a key element in recent effort for the protection of stained-glass windows, as the increasing concentrations of atmospheric CO_2 could induce more carbonate precipitations on the glasses surface.

Acknowledgements:

The authors would like to thank the French Ministry of Culture for funding this research via the “national research program for the comprehension and conservation of Cultural Heritage materials” (PNRCC); and the clergy of the Saint Eustache Church, to allow the use of their platform for the exposure test.

The μ -DRX system used in the study was developed at the laboratory of the C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France). We would like to thank François Mirambet for his help as scientific local contact, responsible of the instrument at this time.

References

- Bettembourg J. M., 1976. Composition et altération des verres de vitraux anciens. *Verres Réfractaires* 30(1), 36-42.
- Brinker C.J., 1988. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on 606 structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, 31–50
- Carmona N., Laiz L., Gonzalez J.M., Garcia-Heras M., Villegasa M.A., Saiz-Jimenez C., 2006. Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain). *International Biodeterioration & Biodegradation* 58, 155-161.
- Casey W. H. and Bunker B., 1990. Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution, In: M.F. Hochella, Jr. and A.F. White, *Mineral-water interface geochemistry*. Mineral. Soc. Am. 23, pp. 397-426.
- Das C. R., 1969. Theoretical aspects of the corrosion of glass. *The glass industry*, September, 422-427.
- Doremus R. H., 1975. Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *Journal of non-cryst. solids* 19, 137-144.
- Doremus R.H., 1979. In: Tomozawa M. and Doremus R.H. (Ed.), *Treatise on materials science and technology* 17, Academic, New York, pp. 41-69.
- Ferm M., 2005. Nitric acid measurement in connection with corrosion studies. *Atmospheric Environment*, 39, 6664-6672
- Gentaz L., Lombardo T., Loisel C., Chabas A. and Vallotto M., 2011. Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model glass: evaluation of key factors, *Environmental Science and Pollution Research* 18 (2), 291-300.
- Geotti-Bianchini F., Nicole C., Preo M., Verità M., 2005. MicroIRRS and EPMA study of the weathering of potash-lime-silicate glasses. *Rivista della stazione sperimentale del vetro*, 3, 49-61.
- Gillies K.J.S. and Cox A., 1988. Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlise. Part 1. Composition of the glass and its weathering products. *Glastech. Ber.* 61, 75-84.
- Lefèvre R. A., Grégoire M., Derbez M., Ausset P., 1998. Origin of sulphated grey crusts on glass in polluted urban atmosphere: stained glass windows of Tours Cathedral (France). *Glastech. Ber., Glass Sci. Technol.* 71, 75-80.
- ISO 8565:1992, Metals and alloys - Atmospheric corrosion testing - General requirements for field tests 90.92 TC 156 vegetation. *Indian journal of radio and space physics*, 37, 272-278
- Lombardo T., Ionescu A., Lefevre R. A., Chabas A., Ausset P., Cachier H., 2005. Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modelling. *Atmospheric Environment* 39, 989-997.
- Melcher M. and Schreiner M., 2004. Statistical evaluation of potash-lime-silica glass weathering. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379 (4), 628-639

- Melcher M. and Schreiner M., 2006. Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses. *Journal of non-crystalline solids* 352, 369-379.
- Melcher M., Schreiner M., Kreislova K., 2008. Artificial weathering of model glasses with medieval compositions – an empirical study on the influence of particulates. *Phys. Chem. Glasses, Eur. J. glass Sci Technol* 49 (6), 346-356.
- Munier I., Lefevre R. A., Losno R., 2002. Atmospheric factors influencing the formation of neocrystallisations on low durability glass exposed to urban atmosphere. *Glass technology* 43 (C), 114-124.
- Newton R., 1984. The Durability of Glass – a review. *Glass Technology* 26 (1), 21-38.
- Newton R. and Davison S., 1989. Butterworth Heinemann ed, *Conservation of glass*, pp. 318.
- Paul A., 1977. Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. *J. Mater. Sci.* 12, 2246-2268.
- Perez y Jorba M., Dallas J.P., Collongues R., Bahezre C., Martin J.C., 1978. Etude de l'altération des vitraux anciens par microscopie électronique à balayage et microsonde. *Silicate Industriels*, 89-99.
- Sterpenich J. and Libourel G., 2001. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. *Chemical Geology* 174, 81-193.
- Tang I. N. and Munkelwitz H. R., 1991. Simultaneous determination of refractive index and density of an evaporating aqueous solution droplet. *Aerosol Sci. Technol.* 15, 201-207.
- Tang I. N. and Munkelwitz H. R., 1993. Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmospheric Environment* 27A (4), 467-473
- Walters H.V., Adams P.B., 1975. Effects of humidity on the weathering of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 19, *Glass Surfaces*, December, 183-199
- Wexler A., Hasegawa S., 1954. Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0°C to 50 °C. *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.)* 53 (1), 19-26.

4.3.4.3. Impact des sels sur la morphologie de surface des verres

Avec l'altération, les verres Si-K-Ca acquièrent progressivement une rugosité de surface. Celle-ci se manifeste par une récession de la surface due à la formation de piqûres (pits) et cratères, mais aussi par la création d'espèces salines néoformées évoluant en croûtes embryonnaires. Afin d'étudier l'incidence de ces espèces néoformées dans le développement d'altération potentielle, un test a été spécifiquement conduit en laboratoire. Quatre séries d'échantillons comportant divers dépôts de sels ont été soumis à des cycles d'humidité relative allant de 33% à 92% et analysés par microscopie interférométrique.

A partir des profils obtenus par microscope interférométrique, on a établi des courbes de dispersion des différentes altitudes rencontrées, en effectuant une décomposition de ces profils verticaux en pics gaussiens. Chaque occurrence d'altitude correspond à une partie égale de la surface d'analyse. A partir du rapport des aires relatives de chaque pic sur l'aire total de la courbe d'occurrence, on est donc en mesure d'évaluer le pourcentage moyen de surface couverte par chaque mode d'altitude. Grâce à des profils de la surface, on peut également mesurer, pour chaque champ d'analyse, les diamètres des figures observées. Ainsi il est possible de relier les hauteurs des piqûres et dépôts (mesure verticale) à leurs diamètres (mesure horizontale). Des renseignements précieux sur les profondeurs de récession de surface et la taille de ces croûtes embryonnaires ont été obtenus.

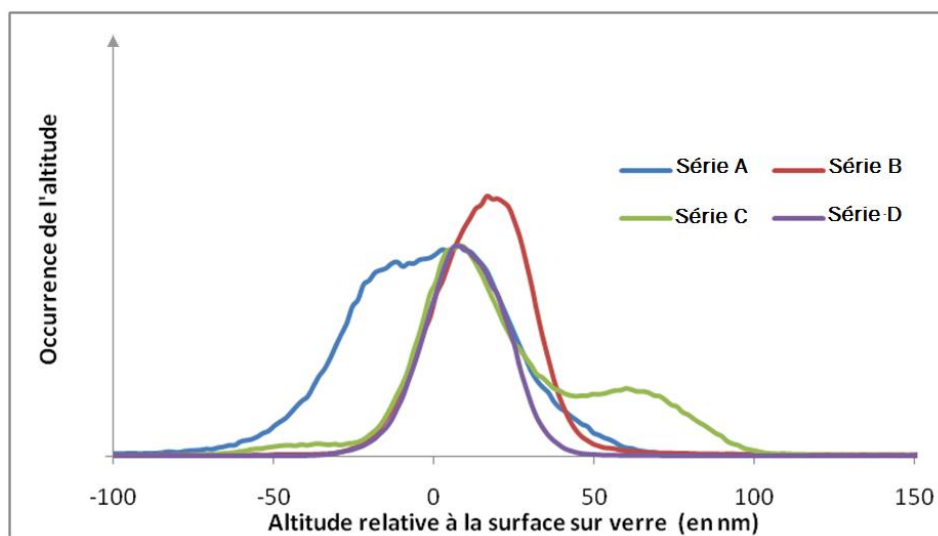


Figure 111 : Courbes de dispersion des différentes altitudes mesurées pour les quatre différents types de dépôts (Séries A, B, C et D, § 4.3.3.2) en surface des verres Si-K-Ca. L'altitude zéro correspond à la surface originelle du verre.

Tableau 33: Altitudes moyennes des dépressions et dépôts induits par la présence des sels, obtenus par décomposition gaussiennes des courbes de dispersion données Figure 111. Les altitudes principales sont données en gras.

| | Série A | | | Série B | | Série C | | | Série D |
|---------------|------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|
| altitude (nm) | -41 | -19 | 35 | -10 | 27 | -52 | -20 | 60 | -17 |

Les reliefs positifs (Figure 111 et Tableau 33) sont observés seulement sur les échantillons des séries B (anhydrite CaSO_4 et arcanite K_2SO_4) et C (anhydrite CaSO_4 , arcanite K_2SO_4 et K_2CO_3). Pour ces deux séries, la surface occupée par ces dépôts représente en moyenne pour chaque champ, 20% de la surface totale. Pour la série B, il existe un mode à 27 nm d'altitude au-dessus de la surface. Cette valeur représente l'épaisseur moyenne des dépôts composés à partir des sels déposés sur les verres et correspond à des sels de diamètre inférieur à 10 μm (largeur sur le profil). Sur la série C, un seul mode d'altitude est observé, également à environ 60 nm au-dessus de la surface. L'épaisseur moyenne des dépôts sur cette série de verre est donc bien plus élevée. Ces dépôts diffèrent aussi de ceux présents sur la série B par leur grande envergure jusqu'à 200 μm de long et quelques dizaines de μm de large. Vraisemblablement, l'ajout de K_2CO_3 (HRD 43 % à 20 °C) induit une augmentation de la largeur et de l'épaisseur des sels formés à la surface car sa présence entraîne une diminution très importante du point de déliquescence (Wexler et Seinfeld 1991, Tang et Munkelwitz 1993, Price et Brimblecombe 1994, Steiger et Dannecker 1995) de l'arcanite K_2SO_4 , initialement de HRD 97 % (HRD mélange < plus faible HRD des sels présents). La présence des deux sels dissous sur les verres de la série C, entraîne un réarrangement morphologique, ainsi qu'une possible précipitation de nouveaux sels (notamment CaCO_3 ou des sels doubles de potassium et calcium, ainsi que des formes hydratées) à partir des différents ions en solution. Ces sels peuvent présenter des tailles différentes des sels initiaux. Dans le cas de la série B, seul l'arcanite est déliquescence (97%) : son HRD ne varie donc pas, le réarrangement n'est pas opéré et les cristaux conservent leur taille initiale. Pour la série A, on note également la présence d'un mode positif autour de 35 nm, même s'il n'est présent que de façon anecdotique en surface, et qui correspond également à un dépôt conservé en surface du verre après rinçage.

Les **reliefs négatifs** observés sur les verres sont constitués par des pits et cratères dont l'altitude est inférieure à celle de la surface initiale (Figure 111 et Tableau 33). Pour la série A, on a pu observer deux modes. Le mode 1 est situé autour de 19 nm et représente, en termes de surface moyenne par champ, d'environ 20% de la surface totale. Le mode 2 est situé autour de 41 nm de profondeur est couvre un peu plus de 12% de la surface des champs. Pour la série C, on retrouve également deux modes. Le mode 1, à 20 nm de profondeur, représente près de 60% de la surface totale en termes de recouvrement et le mode 2, à 52 nm de profondeur, représente 3% de la surface totale. Enfin, pour les séries B et D, non soumise à l'impact de K_2CO_3 , on retrouve également le mode 1 à 10 nm et 17 nm de profondeur respectivement, sur une toute petite partie de la surface (2 et 3%). Pour toutes les séries, les modes 1 ou 2 correspondent à des types de reliefs similaires identifiables grâce à ces mesures et à l'observation directe des interférogrammes. Le mode 1 correspond à la formation d'irrégularités de surface étendues sur le verre, il s'agit des cratères formés par la modification du verre en sub-surface. Leur étendue est très faible sur les verres des séries B et D et rend compte de l'accentuation d'irrégularités de surface induite par l'action de l'humidité de l'air. Entre les séries A et C, on note que la surface

correspondant à ces déformations est triplée, ce qui montre que l'impact des sels sur l'altération du verre est amplifié par la combinaison de ceux-ci. Le second mode correspond à des déformations plus restreintes en surface et plus profondes, il s'agit de pits. On n'observe pas pour ces pits d'augmentation du nombre d'occurrence avec la combinaison des sels, car la quantité de K_2CO_3 n'est pas plus importante sur les verres de la série C. Cependant, la combinaison entraîne un doublement de leur profondeur. On a vu précédemment que la présence simultanée de plusieurs sels déliquescents permettait d'abaisser la valeur HRD en dessous de la plus faible, ici 43%. On peut donc supposer que, dans les conditions d'expérimentation, le K_2CO_3 sera toujours déliquescent. Ainsi pour des cycles de variation de HR identiques, le temps pour lequel les sels de la série C seront déliquescents pourra être supérieur à celui de la série A. Ainsi la dissolution congruente opérée par K_2CO_3 sera plus avancée et les pits plus profonds.

Enfin une étude similaire a été menée en parallèle sur les verres Si-Na-Ca et confirme que même dans le cas d'un verre durable, la présence de K_2CO_3 induit une détérioration de l'état de surface du verre (Figure 112). En effet, comme pour le verre Si-K-Ca, ce sel entraîne la mise en place de cratères, d'une vingtaine de nanomètres de profondeur, formés par la modification du verre en sub-surface.

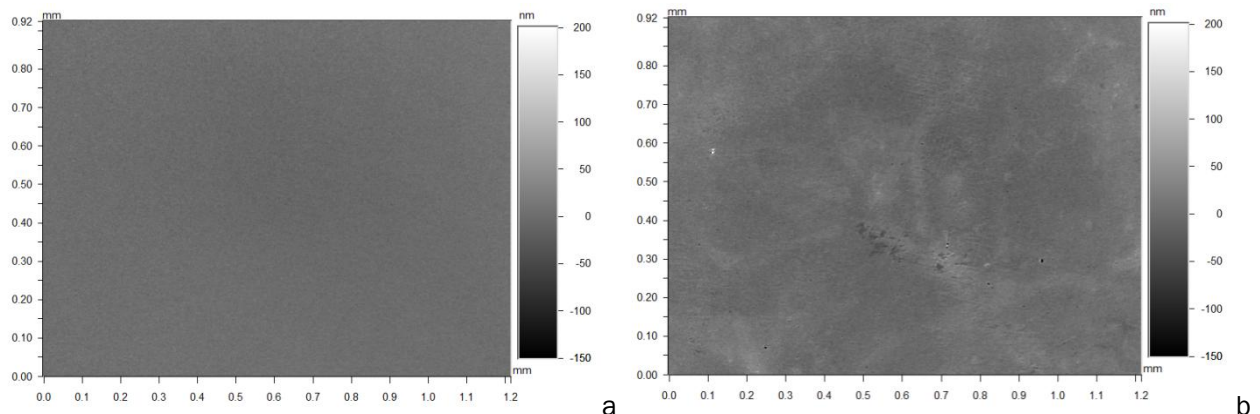


Figure 112: Images de la surface du verre Si-Na-Ca soumise à des cycles de variation d'humidité seuls, série D (a) ou en présence de K_2CO_3 , série A (b)

4.3.3. Conclusions

L'étude des verres exposés à l'abri des précipitations a permis, tout d'abord, de montrer que les verres peu durables présentent des traces de lixiviation. Pour le verre Si-K-Ca, le potassium est extrait préférentiellement et avant le calcium. Dans le cas des verres Si-Na-Sr, les deux cations majoritaires sont extraits en même temps. Le délai d'extraction observé dans le premier verre peut être expliqué par l'écart important entre les forces de liaisons du K et du Ca avec la silice. Ainsi, la présence conjointe de cations de forces de liaisons différentes pourra influencer la mise en place d'une zone de diffusion appauvrie en monovalent et toujours

concentrée en divalent, localisée entre le verre sain et le verre complètement lixivié comme cela a été observé pour les verres exposés à la pluie (4.2.5.3.).

L'étude des verres modèles a aussi permis de mieux caractériser la nature des dépôts présents. Pour le verre durable Si-Na-Ca, une majorité de particules insolubles, biogéniques et terrigènes a été identifiée, mais certaines phases solubles comme la nitratine (NaNO_3), le gypse, des carbonates ou encore la présence d'un film en surface des verres sont également présentes. On a pu confirmer, pour ce verre durable, que le principal processus d'altération est le soiling en condition abritée des précipitations. Les dépôts sur les verres peu durables sont, quant à eux, principalement des sels solubles. Ceux-ci sont majoritairement des sulfates associés pour plus de 2/3 avec les cations monovalents (K ou Na) issus de la lixiviation de la matrice vitreuse et pour le dernier tiers avec des cations divalents (Ca ou Sr). Les analyses minéralogiques montrent que sur Si-K-Ca, les principaux sels formés sont la syngénite, le gypse et le K_2CO_3 , en revanche sur les verres Si-Na-Sr on détecte la célestine, la thénardite et la nitratine.

La formation de néocristallisations en surface du verre, a lieu grâce aux interactions entre les cations lixiviés et les gaz atmosphériques, en particulier le SO_2 et le CO_2 . Cette lixiviation est induite en milieu abrité par la présence d'eau d'adsorption ou de condensation en surface des verres. Cette eau permet la dissolution de ces gaz et la formation de leurs acides respectifs. Ces derniers peuvent plus facilement réagir avec les cations (§4.3.3.). La présence d'eau est directement dépendante des conditions météorologiques, notamment de l'humidité relative et de la température.

Enfin, parmi les néocristallisations observées, certaines sont déliquescents (syngénite, K_2CO_3 , nitratine). Des tests mis spécifiquement en place ont mis en évidence l'impact de ces néocristallisations dans le développement de la rugosité du verre. En effet, il a été observé que la rugosité du verre augmente, quelle que soit sa composition, durable et peu durable. En présence de K_2CO_3 seul, ou en mélange avec d'autres sels, des piqûres et des cratères se forment progressivement sur la surface du verre, par simple variation de l'humidité relative. Le K_2CO_3 entraîne donc une exacerbation de l'altération, qui est à relier à la dissolution congruente de la matrice vitreuse.

Partie 5

5. Bilan et perspectives

A l'issue des expérimentations réalisées et des résultats obtenus, il est à présent possible de réaliser un bilan et répondre aux questions soulevées en introduction :

- **Comment débute l'altération ? Quels en sont les prémisses ?**
- **Comment la composition du verre va-t-elle influencer l'altération ?**
- **Quel sont les rôles et impacts respectifs des différents facteurs extrinsèques sur l'altération ?**
- **Les produits néoformés ont-ils un impact indirect sur l'altération ?**
- **Quel va-t-être l'ordre de succession des processus d'altération?**

Les premières réponses sur les prémisses et le rôle des facteurs extrinsèques sur l'altération ont été traitées dans la partie 4.

Les questions restantes sont abordées dans les paragraphes suivants.

5.1. Influence de la composition des verres sur leur altération

Pour cette étude, 12 verres de compositions variées ont été analysés (3 récent et 9 anciens). La plupart de ces verres possèdent une composition potassique, le verre modèle Si-K-Ca ainsi que les verres anciens, tandis que pour les deux autres verres modèles les cations constitutifs du verre sont très différents.

5.1.1. Cas des verres modèles

Les verres modèles présentent des compositions très diverses et l'on peut effectuer un premier classement selon leur teneur en silice, dont dépend directement leur durabilité. En effet, le verre le plus riche en silice, le **verre durable Si-Na-Ca**, est bien moins sujet à l'altération que les verres Si-K-Ca et Si-Na-Sr. Celui-ci montre une très légère hydratation lors de son exposition aux dépôts humides (§ 4.2.1.), L'impact des dépôts secs sur ce verre est également moindre (Figure 99, § 4.3.1.) avec des quantités déposés à 48 mois est 1,7 fois (Si-Na-Sr) et 3 fois (Si-K-Ca) plus faibles que sur les verres peu durables. C'est donc principalement le soiling qui affecte Si-Na-Ca. Les plus faibles concentrations de silice dans les verres **Si-K-Ca** et **Si-Na-Sr, peu durables**, engendrent la mise en place d'une lixiviation importante pour ces échantillons, qui progresse au cours du temps, comme le montrent les épaisseurs de la couche altérée (§4.2., Tableau 27, et 4.3., Tableau 30) quel que soit le type de dépôts. Les dépôts humides engendrent une perte de matière importante, car la couche lixiviée se fracture et s'écaille au cours du temps. L'altération par dépôt sec se manifeste par une lixiviation et la formation de produits néoformés par réaction entre les gaz atmosphériques et les cations lixiviés (§4.3.). Ce même phénomène se produit également lors du dépôt humide mais l'accumulation est bien moindre (excepté pour les espèces moins solubles) du fait du lessivage périodique par les pluies. (§4.2.2.).

Comparons maintenant les verres Si-K-Ca et Si-Na-Sr. A partir de 12 mois d'exposition à l'abri et 24 mois aux précipitations, on observe une différence nette entre les deux verres avec une altération plus intense du verre Si-K-Ca et ce pour les deux types de dépôts :

- pour les dépôts humides, les pertes de matière induites par l'écaillage se poursuivent (progression linéaire) alors qu'on note un ralentissement pour Si-Na-Sr (Figure 75, § 4.2.1.).
- pour les dépôts secs, la croissance des espèces néoformées est accrue et le dépôt direct de particules l'est également (augmentation des espèces insolubles) (Figure 110, § 4.3.2.).

Cette altération préférentielle du verre Si-K-Ca peut être reliée directement à sa composition via son ΔG (-14,6 kcal/mol) plus faible que Si-Na-Sr (-8,1 kcal/mol).

La nature des cations alcalins et alcalino-terreux présents dans le verre jouent aussi un rôle. Alors que pour le verre Si-Na-Sr, on a pu observer une extraction simultanée des alcalins et des alcalino-terreux (Na et Sr) en raison de leur forces de liaisons proches (0,18 et 0,29 respectivement, §4.3.3.), le verre Si-K-Ca présente une extraction séquencée avec un départ préférentiel du potassium (alcalin) suivi du calcium (alcalino-terreux) en raison de leurs forces de liaisons différentes (0,12 et 0,36 respectivement, §4.3.3.).

Enfin, le type de cations modificateurs pour ces verres peu durables va influencer la nature des produits néoformés. De plus, la minéralogie de ceux-ci détermine leur capacité à induire une altération (effet indirect). La formation par dépôt sec de K_2CO_3 sur les verres Si-K-Ca pourra, de part sa déliquescence et sa capacité à former des solutions basiques (pH=11,5 à 19,58 °C pour une solution à 0,1M), entraîner une dissolution congruente du verre, intensifier la lixiviation, et modifier les propriétés de surface (§ 4.3.4.2.). Ce phénomène n'est pas possible sur Si-Na-Sr, car aucune des néocristallisations observées, y compris celles déliquescences, n'ont la capacité d'engendrer une dissolution.

La formation de $CaCO_3$ lors du dépôt humide entraîne aussi une exacerbation de l'altération. En effet, ce minéral très peu soluble en comparaison des autres sels formés sur Si-K-Ca (§4.2.5.1.) joue un rôle important dans la perte de matière. Avec les pressions de cristallisation, de loin plus élevées que celle des autres sels (Hammecker 1993) en précipitant au sein même de la couche altérée (Figure 93, §4.2.5.2.), il pourra favoriser l'écartement des fissures présentes dans le verre et ainsi l'écaillage (§4.2.5.). Pour le verre Si-Na-Sr, aucune phase néoformée n'a pu être mise en évidence au sein de la couche altérée et on remarque en parallèle une intensité d'écaillage plus faible pour ce verre.

5.1.2. Cas des différents verres potassiques

Rappelons que l'étude de la composition des verres anciens a permis d'effectuer une classification de ces verres selon leur composition (Figure 33, §3.2.1.). Le verre modèle Si-K-Ca possède une composition parente de celle de ces verres anciens et a pu être ainsi classé parmi

ces échantillons de vitraux. Ce dernier possède une composition plus riche en éléments alcalins et alcalino-terreux (cations modificateurs) par rapport à la majorité des verres anciens, toutefois très proche de la composition du verre Ev2 (Figure 113).

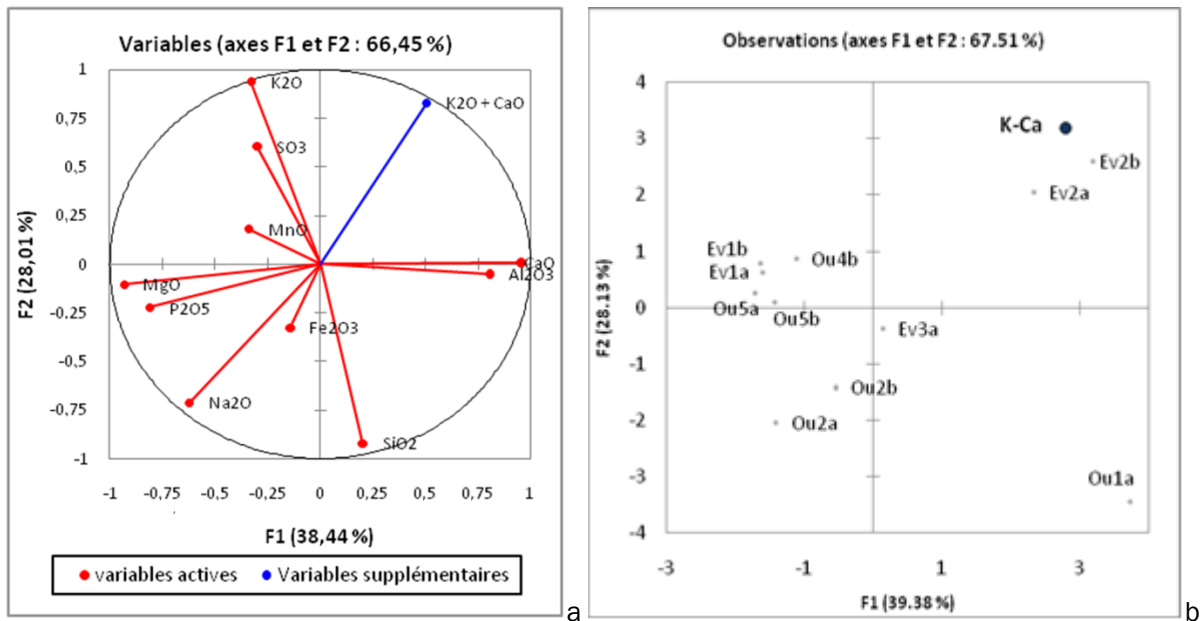


Figure 113 : Analyse en composante principale des compositions élémentaires des verres de vitraux (Figure 32 chapitre 3.2.1.) et du verre modèle peu durable Si-K-Ca, représentation des relations entre les éléments (a) et classification des échantillons (b). L'axe F1 correspond à la teneur des verres en CaO, tandis que F2 correspond aux teneurs en SiO_2 et K_2O .

Cette similarité compositionnelle entre l'échantillon Ev2b et le verre modèle Si-K-Ca, s'observent aussi par des morphologies d'altération semblables (Figure 114). Leurs couches altérées sont continues, hétérogènes en composition et montrent une fracturation très intense ainsi que des veines et des ilots de compositions plus denses (densité atomique plus élevée). Aucune trace de la surface d'origine n'est observée sur la face extérieure d'Ev2b témoignant d'une importante perte de matière. Dans le cas de l'échantillon Si-K-Ca, la perte de surface initiale a aussi lieu suite à un écaillage intensif du verre au cours du temps (Figure 114b).

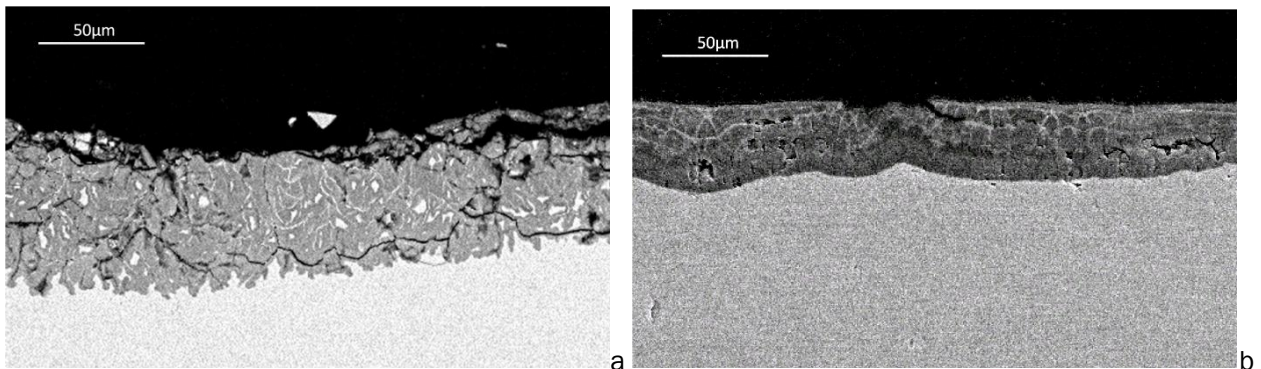


Figure 114 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des coupes transversales de l'échantillon anciens Ev2b (a) et du verre Si-K-Ca modèle exposé 48 mois aux précipitations

D'autre part, l'étude des produits néoformés montre la présence de composés similaires sur les verres anciens comme les récents (Tableau 34). Elles reflètent la composition des verres, très riches en calcium et potassium, tels que le gypse, la syngénite, la calcite, la polyhalite, mais également la présence de phosphates et de phases argileuses. Cette similarité témoigne des mêmes mécanismes d'altération.

Tableau 34 : Tableau de comparaison des phases cristallisées obtenues pour les verres de vitraux anciens et les verres modèle Si-K-Ca

| | | Vitraux | Si-K-Ca |
|------------------|--|-------------------|-------------|
| Sulfates | Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et/ou Anhydrite (CaSO_4) | | |
| | Syngénite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) | | |
| | Arcanite (K_2SO_4) et/ou Mercallite (KHSO_4) | | |
| | Polyhalite ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | | |
| Carbonates | Calcite (CaCO_3) et/ou Ikaite - $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | | |
| | K_2CO_3 | | |
| | Ankérinite ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) | | |
| | Eitelite ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$) | | |
| | Cerussite PbCO_3 | | |
| Phosphates | $\text{K}_6\text{P}_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | |
| | $\text{K}_2\text{CaP}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | | |
| | $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_9$ | | |
| | $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | | |
| | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | |
| Silicates | Silice | Quartz et Amorphe | |
| | Argile | Stevensite | Palygorkite |
| Chlorure | Sylvite (KCl) | | |
| Oxydes et métaux | Hématite, Fe_2O_3 | | |
| | Mn_2O_3 | | |
| | Permanganate de plomb (PbMnO_4) | | |
| | Plomb métallique (Pb) | | |

Enfin, la composition va également jouer un rôle dans les mécanismes d'altération à nano-échelle. Sur les verres anciens comme sur les verres modèles, on a pu observer la mise en place de figures d'altération très similaires à nano-échelle. La couche altérée est constituée de lamines et de laminations ainsi que de fissures remplies ou non de produits néoformés (§3.3.2.2. et §4.2.5.3.). La succession et l'interconnexion de ces figures indiquent des mécanismes de formation de la couche altérée similaires (§5.3.3). Pour tous les verres, les lamines sont d'épaisseur semblables, de quelques dizaines de nanomètres (20 à 50 nm en moyenne). Toutefois, des différences existent entre les échantillons anciens et récents. Le verre Si-K-Ca présente en effet des laminations d'épaisseur variant entre 2 et 7 μm , supérieures à celles observées sur le verre Ou2b (1 à 4 μm) et bien plus grandes que les laminations observées sur le verre Ev1b (rarement supérieures à 1 μm). Mais la principale différence concerne le comportement du phosphore. Pour les verres anciens, on observe la reconcentration du

phosphore au niveau de la zone d'interface, ainsi que sa présence dans le reste du verre altéré au niveau des lamines. Le phosphore se comporterait donc comme un formateur, probablement en raison de ses plus fortes concentrations et pourrait jouer un rôle protecteur de part son maintien au sein du verre lixivié (nombreuses phases précipitées, lamines et interfaces). Sa présence à l'interface pourrait être l'indice de la mise en place d'une barrière de diffusion. Pour le verre modèle, cette reconcentration n'a été observée dans aucun des cas. Deux hypothèses sont possibles : soit les concentrations en phosphore dans le verre Si-K-Ca sont trop faibles (2 fois moins que les verres anciens) pour permettre de telles reconcentrations, soit dans les verres modèles, le phosphore se comporte comme un modificateur, mobile au sein du verre, qui aura tendance à être lixivié.

Pour les verres anciens, le comportement du phosphore est plus proche de celui des formateurs du réseau, probablement en raison de ses plus fortes concentrations. On lui connaît un rôle protecteur vis-à-vis de l'altération des verres aidant le ralentissement de l'altération (Perez Y Jorba, 1984) et sa présence à l'interface pour les verres anciens pourrait être l'indice de la mise en place d'une barrière de diffusion. Pour les verres anciens, le phosphore joue ainsi un rôle préventif sur l'altération.

5.2. Rôle des facteurs extrinsèques sur l'altération

Les verres modèles exposés montrent des altérations différentes en fonction des modalités de dépôts. A partir des mesures de masse et de l'analyse des compositions des différentes phases d'altération, une évaluation des contributions de différents stimuli atmosphériques (précipitation, humidité, particules et gaz atmosphériques) à l'altération totale des verres Si-Na-Ca et Si-K-Ca a été opérée. Les résultats de cette étude sont exposés dans l'article suivant.

Environ Sci Pollut Res (2011) 18:291–300
DOI 10.1007/s11356-010-0370-7

RESEARCH ARTICLE

Early stage of weathering of medieval-like potash–lime model glass: evaluation of key factors

Lucile Gentaz · Tiziana Lombardo · Claudine Loisel ·
Anne Chabas · Marta Vallotto

Received: 4 February 2010 / Accepted: 23 June 2010 / Published online: 17 July 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract

Purpose Throughout history, a consequent part of the medieval stained glass windows have been lost, mostly because of deliberate or accidental mechanic destruction during war or revolution, but, in some cases, did not withstand the test of time simply because of their low durability. Indeed, the glasses that remain nowadays are for many in a poor state of conservation and are heavily deteriorated. Under general exposure conditions, stained glass windows undergo different kinds of weathering processes that modify their optical properties, chemistry, and structure: congruent dissolution, leaching, and particle deposition (the combination of those two leading together to the formation of neocrystallisations and eventually crusts). Previous research has studied the weathering forms and the mechanisms from which they are originated, some others identified the main environmental parameters responsible for the deterioration and highlighted that both intrinsic (glass composition) and extrinsic (environmental parameters) factors influence glass degradation. Nevertheless, a clear quantification of

the impact of the different deterioration extrinsic factors has not been performed.

Methods By analysing the results obtained with model glass (durable and nondurable) exposed in the field, this paper proposes a simple mathematical computation evaluating the contribution of the different weathering factors for the early stages of exposure of the stained glasses.

Results In the case of non durable glass, water runoff was identified as the main factor inducing the leaching ($83.4 \pm 2.6\%$ contribution), followed by gas ($6.4 \pm 1.5\%$) and particle deposition ($6.8 \pm 2.2\%$) and adsorbed water ($3.4 \pm 0.6\%$). Moreover, it was shown that the extrinsic stimuli superimposes with the impact of glass composition to the weathering.

Conclusions Those results show that the role played by dry deposition, even if less important than that of the wet deposition, cannot be neglected.

Keywords Stained glass windows · Field exposure · Model glass · Atmosphere · Weathering · Evaluation

Responsible editor: Philippe Garrigues

L. Gentaz (✉) · T. Lombardo · A. Chabas
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA),
Universités Paris-Est Créteil et Paris Diderot CNRS,
61 Avenue du Général de Gaulle,
94010 Créteil, Cedex, France
e-mail: lucile.gentaz@lisa.u-pec.fr

C. Loisel
Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH),
Champs-sur-Marne, France

M. Vallotto
Stazione Sperimentale del Vetro (SSV),
Via Briati 10, IT-30141 Murano-Venice, Italy

1 Introduction

In usual exposure conditions, the interaction between stained glass windows and environmental parameters induces a deterioration of glass, mainly manifested by loss of colour, transparency and even matter (Bettembourg 1976). Medieval glass from the north of Alps is a well-known Si–Ca–K glass, highly vulnerable to the deterioration phenomena (Newton 1984). It is mainly characterised by silica contents lower than 60% and by high contents in modifier cations. Therefore, it is considered a low-durability glass included in the type IV of the Hench classification (Hench 1975).

The deterioration of low-durability glass immersed in aqueous solutions was extensively studied and especially for confined environment (Douglas and El-Shamy 1967). In those conditions, two main forms of deterioration occur on glasses: leaching (selective dissolution) and congruent dissolution. *Leaching* takes place in aqueous solutions with a $\text{pH} < 7$ or 9 (the value varies with the glass composition: Doremus 1975; Casey and Bunker 1990). The modifier cations present in the glass matrix (alkali and alkaline-earth elements) diffuse towards the glass surface, whereas H^+ (or H_3O^+) ions diffuse into the glass. A weak (and often brittle) hydrated layer forms on the surface of the glass. In certain cases, the growth of this layer is limited by its own thickness, and, after some time, it acts as a barrier against the interdiffusion (Boksay et al. 1968). Contrarily, when the glass surface is in contact with a $\text{pH} > 7$ or 9 (Das 1969; Paul 1977), *congruent dissolution* occurs. Parts of the glass network itself are lost and the structure of the glass is affected. Pits and craters are common morphologies related to this type of deterioration. Although with different rates, this type of deterioration affects any type of glass, durable or not.

Atmospheric exposures of Si–Ca–K model glasses were conducted (Römich 2000; Schreiner 1988; Munier et al. 2002a; Melcher 2007), and both congruent dissolution and leaching were observed. The deterioration is triggered when the glass surface comes in contact with water, due to either the presence of condensation water (Newton and Bettembourg 1976) or to the streaming of rain on the surface, inducing, in some cases, a loss of material and the formation of pits, cracks and scales. A silica gel layer can form, in some cases, as a result of the recombination and precipitation of the glass components (Doremus 1979; Brinker 1988). Nevertheless, the degradation of the glass is not solely caused by a loss of material. A considerable amount of pollutants (particulate and gas) are transported in the air and are able to react with glass regardless of its durability. First, the addition of atmospheric particles to the glass surface alters its physicochemical properties, leading to a loss of transparency (direct effect), modifying the roughness of the surface and increasing its time of wetness, as water vapour can condensate around particles (indirect effect). They can exacerbate the leaching impact. This type of deterioration is referred to as the *soiling* of the glass (Lombardo et al. 2005). Another phenomenon observed in atmospheric conditions is a crystallisation of small crystals of salts formed at the surface of the glass and called *neocrystallisations* (Munier et al. 2002b; Melcher and Schreiner 2004). They result from the interaction between the atmospheric gases and the cations present on the surface. The cations can be issued by the particle deposited on the glass surface or by the glass itself. On low-durability model glasses, where the glass can be heavily depleted of its cations, the formation of neocrystallisations is a consequence of the leaching of the glass. At the beginning of the

exposure, the composition of the salts reflects the composition of the glass matrix and gives an indication of the preferential extraction of the different cations. The growth of neocrystallisations can lead to the formation of *crusts* at the surface of the glass. On the ancient glasses, the crusts are constituted of complex mixture of mineral and organic particles (carbonates, silicates, oxalates, etc.) and very often present high level of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Gillies and Cox 1988; Lefèvre et al. 1998; Perez y Jorba et al. 1978) due to the relative abundance of SO_2 in the ancient atmosphere when compared with contemporary concentration. Gypsum is poorly soluble and tends to stay on the surface, while other salts are washed away. The presence of calcium can be related to the relative abundance of that element in the ancient glasses, but considering that black gypsum crusts were found on non-calcium-bearing ancient materials (copper alloys, Ca-free stones, etc.), calcium can also have an atmospheric origin (Lefèvre and Ausset 2002).

As pollution levels vary from one location to another, the intensity of glass deterioration is also variable. Under atmospheric stress, as is the case in an urban atmosphere, it is critical to determine in what proportion the pollutants and the climate affect the ancient glasses. Quantification of the influence of environmental factors in the decay of Si–Ca–K glass was initiated by Melcher (2007) who calculated the dose–response functions of such environmental factors. These functions are effective in evaluating the parameters to take into account, and operate a dichotomy, between wet and dry deposition impacts. The present paper intends to give a combined evaluation of the two types of deposition. Parallel exposures under atmospheric conditions of a Si–Na–Ca glass (durable) and a Si–K–Ca glass (low durability) have been used in order to investigate the different effects of composition and surrounding environment on the decay of glasses. The durable modern glass is used as a reference. The survey of the environmental parameters during the exposure period helped: first, identifying anthropic (pollutants) and meteorological [rain, temperature, relative humidity (RH)] atmospheric factors having a role in glass degradation, and second, classifying them. It is important to notice that, for this evaluation, the sole influence of atmospheric parameters was taken into account. This excludes study of the biotic parameters and omission of microorganisms as specific degradation factors.

2 Material and methods

2.1 In situ model glass exposures

Two different glass types were exposed in the field (Table 1). The first type, a low-durability potash–lime model glass, was

Table 1 Composition of the pristine model glasses (in wt.%), given by SEM-EDS

| % | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | P ₂ O ₄ | Na ₂ O | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ |
|----------|------------------|--------------------------------|------------------|---------|---------|-------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|
| Si–K–Ca | 50±0.2 | 2±0.05 | 25±0.05 | 3±0.05 | 18±0.1 | 2±0.05 | – | – | – |
| Si–Na–Ca | 71.6±0.2 | 0.7±0.05 | 0.4±0.2 | 4.1±0.1 | 9.6±0.1 | 0.1±0.05 | 13.1±0.2 | 0.3±0.1 | 0.1±0.1 |

created in order to simulate the composition of transparent medieval stained glass windows. However, it shows higher concentrations in modifier cations than the latter, which allowed quantification of the weathering in the time frame of the present research. It is highly concentrated in K and Ca and will be hereafter referred to as Si–K–Ca glass. It was manufactured at the Stazione Sperimentale del Vetro in Murano. The glass melt was poured in a cylinder crucible, allowed to cool down, and cut in 2 cm × 2 cm × 5 mm samples. Finally, the side that would face directly the environment was polished. The second glass, durable one, referred to as Si–Na–Ca, is a typical modern window glass and was purchased at a hardware store and cut into 2 cm × 2 cm × 2 mm samples.

Both samples were exposed to urban atmosphere, sheltered or unsheltered from the water runoff (ISO 8565 1992), simulating the exposure conditions that can be simultaneously encountered in churches or even in single panels. The exposure site is located in the centre of Paris at ca. 44 m high, on the roof of the north tower of St. Eustache church. A parallel air quality and meteorological survey was carried out. The first one was undertaken by the Airparif agency (the service responsible for the air quality surveillance in Paris) at the station “Les Halles” located just below the exposure site. Meteorological monitoring was carried out on site, using a Davies instrument station implanted on the church roof. An experimental setup was developed in order to measure the pH of the rain continuously.

A first set of samples was withdrawn after 15 days of exposure and other sets each month during a year and a half. Finally, a last set was withdrawn after 2 years of exposure. The frequent withdrawals and extended exposure period allowed documenting the early stage of weathering at a fine time resolution.

2.2 Analytical techniques

After withdrawal, the samples were placed for at least 24 h in a vacuum desiccator conditioned at 50% RH in order to maintain the stored glass in similar conditions to those it experienced on site. Indeed, RH variations could allow water adsorption/desorption cycles to take place at the surface of the samples and induce further degradation of the glass after withdrawal. The samples were then analysed using various destructive and nondestructive techniques in

order to identify the different forms of alteration occurring on their surface and structural modifications.

Gravimetric measurements were conducted in order to quantify the mass variations in both exposure conditions. Measures were obtained with Sartorius Expert LE225D scales (±0.1 mg accuracy). Samples were weighted before and after exposure and, in the case of the sheltered samples, after rinsing the deposited particles from the surface.

The observation of the glass surface involved different microscopic methods. The optic microscopes were equipped with a Sony 3CCP colour video camera. Primarily, optic microscopy (Leica MZ12 binocular microscope, magnification ×80, focus 7 μm) was used to observe the presence of various deterioration features on the glasses such as salt crystals, particles, cracks, etc. The images obtained with the microscope were analysed by the software Histolab (Microvision) in order to give a quantification of the percentage of the glass surface covered by the deposition over the total analysed surface (%CS). A Nikon Eclipse E200 microscope was used to observe the optic manifestation of the glass hydration: the irisation of surface. The glass surface irisation was observed by reflecting an exterior light source (Fort GLI154) on the glass. Further identifications were made by scanning electron microscope (SEM) including counting and characterisation of particles on the surface of the glasses, observation of alteration morphologies and determination of chemical compositions of altered and pristine glasses. The upper surface of the glass was coated with platinum and observed by a Jeol JSM-6301 F linked with an energy-dispersive spectroscopy (EDS) detector (Link ISIS 300 for $Z_{\text{element}} > Z_{\text{B}}$), operating at an accelerating voltage of 20 kV, with a working distance of 15 mm and a probe current of 6×10^{-11} A. The cross-sections were observed after carbon coating by a Jeol JSM-5900, linked with an EDS detector Oxford ISIS 300, operating at accelerating voltage of 20 kV, with a working distance of 8–10 mm and a probe current of 5×10^{-10} A.

The identification of the deposited matter was largely related to the specific identification of the soluble depositions. The sample surfaces were hence rinsed in order to solubilise the deposits. The solutions obtained by that process were then filtered ($\varnothing_{\text{filter}} = 0.2 \mu\text{m}$) and analysed by both liquid phase ion chromatography and induced coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Both instruments were used in a clean room to avoid any contamination. Similarly,

samples were also rinsed in a clean environment and kept refrigerated in Teflon recipients to avoid any adsorption of ions on the recipient surface. In the specific case of ICP-AES measurements, 5 ml of solution were acidified, prior to the analysis, using 2 μl HNO_3 (14.44 M) (Desboeufs et al. 2003). A Dionex 4500i ion chromatography was used to analyse the rinsing water in order to quantify the following anions SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , and HCO_3^- and cations Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} and NH_4^+ . The error (%RSD) was determined to be lower than 10%, for each cation. ICP-AES analyses were carried out, using a Perkin-Elmer Optima 3000 spectrometer, complementarily to the ion chromatography analyses in order to determine whether other cations were present in relatively high concentration in the rinsing water. The CO_3^{2-} concentration was calculated from the rinsing solution pH using the following formula: $[\text{HCO}_3^-] = -\log(11.24 - \text{pH})$. The insoluble part of the deposit was assessed using the difference between the mass of the deposit and the mass of the soluble fraction.

The hydration level of glasses was determined in a nondestructive manner by using Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry. The spectrometer (Perkin-Elmer FTIR 2000) is equipped with a 4,000 à 370 cm^{-1} DTGS detector. The FTIR spectrometer measures the OH absorption band. The comparison of the absorption (ΔE) at 3,300 cm^{-1} before and after exposure was used to quantify the OH variation due to the hydration of the glass and to the crystalline water (Fuchs et al. 1991).

3 Results and discussion

As the main purpose of this article is to quantify the weathering of potash–lime medieval-like glass (Si–K–Ca) in the early stages of exposure, results will be presented using Si–Na–Ca glass as a reference of the sole atmospheric deposition.

3.1 Sheltered samples

On the sheltered samples, hydration of the subsurface of the glass over the first 15 months of exposure was 3 times higher on Si–K–Ca than on Si–Na–Ca (Table 2). A similar remark can be made for mass variation as an increase in sample mass was observed, on average 24% lower on the Si–Na–Ca glass (Table 2). Hydration of the glass implies the diffusion of hydrated species in the glass matrix and clearly indicates the process of leaching; the migration of glass-borne cations results from this interaction. Observation of the glass surface showed the presence of particles, and over the first 2 years of exposure, the %CS of the Si–K–Ca glasses (Table 2) was found to be on average 2.4 times superior to the one of Si–Na–Ca glasses. SEM observation confirmed

this tendency as the number of deposited particles was higher on the Si–K–Ca glasses. After a year of exposure, the overall particle load on the surface of the sheltered Si–K–Ca glasses was 3.1 times greater than on the Si–Na–Ca glass (Fig. 1) and greater for every particle fraction studied. It has to be noted that the number of deposited particles on the glasses also increased with time, especially in the fine ($\varphi < 1 \mu\text{m}$) and medium ($\varphi < 10 \mu\text{m}$) fractions. The surplus in mass, the higher %CS and the number of particles on the Si–K–Ca glass is attributed to the presence of soluble salts, confirming that leaching is more strongly affecting these glasses than Si–Na–Ca ones. This mechanism is induced by the presence of condensation water at the glass surface.

Morpho-chemical analyses of the deposit, performed by SEM+EDS, showed that K and K+Ca-rich species were more abundant on the Si–K–Ca glass: spindle-shaped crystal characteristic of syngenite and prismatic crystals usually associated with gypsum were observed on the glass. Those findings are in agreement with previous studies (Munier et al. 2002a). Furthermore, early micro X-ray diffraction (μXRD) results seem to confirm the mineralogy.

In order to confirm the nature of the different types of deposit and to assess their contribution to sample mass variations, the soluble fraction (salts) of the deposition was investigated by IC and ICP-AES. It represented $79 \pm 13\%$ of the total deposited mass for the Si–K–Ca glasses against $34 \pm 11\%$ for Si–Na–Ca (Fig. 2). On Si–K–Ca glasses, the cations composing those salts were confirmed to be K and Ca, the major modifier cations leached from the underlying glass. On Si–Na–Ca glasses, the calcium is the most abundant cation and, due to the limited leaching of the glass matrix, is very likely to have an atmospheric origin. Concerning the anion content, analyses showed that on Si–K–Ca glasses, SO_4^{2-} was the major anion ($22 \pm 8\%$), followed by HCO_3^- ($16 \pm 7\%$), NO_3^- ($6 \pm 1\%$) and finally Cl^- ($2 \pm 0.5\%$). On Si–Na–Ca, HCO_3^- is the most abundant anion ($9 \pm 5\%$) directly followed by SO_4^{2-} and NO_3^- ($7 \pm 3\%$ each).

The concentration of the anions on the glass also reflects the respective reactivities of the atmospheric gases towards these glass surfaces. Different studies listed further below have shown that atmospheric gases are able to dissolve in small quantities of water (dew, condensation water or adsorbed water) present on various monument surfaces. The more the material surface attracts water, the higher the reactivity of the gases towards the material (Camuffo and Giorio 2003). Nitrates and sulphates are known to be reactive on building material (Hamilton 1995; Kumar 2005) and the greater reactivity of HNO_3 as compared to them of NO_x has been highlighted by Ferm (2005). As glass material has a very high-energy surface, its contact angle with water is perfect (0°), hence a high wettability. Glass reactivity towards vapour water, and other atmospheric gases, can therefore be very high. Indeed, this reactivity

Table 2 Values of the hydration (ΔE) given by infrared (IR) spectrometry, the mass variation and the percentage of covered surface (%CS) of Si–K–Ca and Si–Na–Ca glasses, in sheltered and unsheltered conditions, averaged over the first 15 months of exposure

| | IR (ΔE) | | Mass variation (μgcm^{-2}) | | %CS | |
|-------------|-------------------|-------------|---|---------|----------|----------|
| | Si–Na–Ca | Si–K–Ca | Si–Na–Ca | Si–K–Ca | Si–Na–Ca | Si–K–Ca |
| Sheltered | 0.008±0.006 | 0.024±0.014 | 110±22 | 145±20 | 8.7±2.5 | 21.2±3.3 |
| Unsheltered | 0.006±0.008 | 0.059±0.010 | 9±30 | 1134±29 | 3.2±1.0 | 4.7±1.4 |

has been assessed by comparing the anion concentrations found on the glass surface to the respective concentrations in the surrounding air (Fig. 3). Results showed that on the Si K Ca glass, SO_4^{2-} and NO_3^- displayed

good correlations with SO_2 ($R^2=0.92$) and HNO_3 ($R^2=0.87$), respectively. For the Si Na Ca glasses, the correlation coefficients of the sulphate and nitrate and their respective atmospheric precursors are still high (0.61 for both), which confirms the reactivity of both SO_2 and HNO_3 towards any glass. The correlation coefficients are nevertheless higher for the Si K Ca glasses due to the formation of neocrystallisation on the surface, which binds more efficiently the gases to the glass. The fluxes of both gases on the Si K Ca glass were hence calculated: $0.48 \mu\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ for SO_2 and $0.20 \mu\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ for HNO_3 . In comparison, the reactivity of the SO_2 towards limestone is lesser with a flux of $0.26 \mu\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$. The values of deposition velocity calculated for the glasses are consistent with the rate commonly found for SO_2 and HNO_3 in the natural environment, when the deposition velocity is mostly influenced by the surface resistance (R_c), which makes deposition a substrate-limited deposition (Kumar et al. 2008).

3.2 Unsheltered samples

Unsheltered samples presented evidence of leaching as well as congruent dissolution. Both processes induce a loss of material. Leaching provokes a subsurface hydration of glasses. This one is 10 times higher for the Si K Ca, then for Si Na Ca (Table 2; average value for the 15 first months of exposure). On Si K Ca glass surface, irisations were observed, after 4 months of exposure and increasing with time (Fig. 4b). A three-dimensional network of cracks developed, as the leaching increased, isolating portions of the glass (*scales*) that were periodically lost (Fig. 5a and c). Chemical modifications of the glasses were detected at the uppermost surface, highlighting a cations depletion gradient (Table 3). Loss of scales and cation proton diffusion in the leached layer resulted in an important mass loss (Table 2). This loss was not compensated by the addition of material to the glass, such as gas (neocrystallisations) and particle deposition (soiling), since those were washed away by running water (*open system*). No evidence of scaling was found on Si Na Ca glass, whose mass variation is minute (Table 2).

On Si K Ca, pits were found underneath the scales (Fig. 5b). Congruent dissolution, being a precursor of the

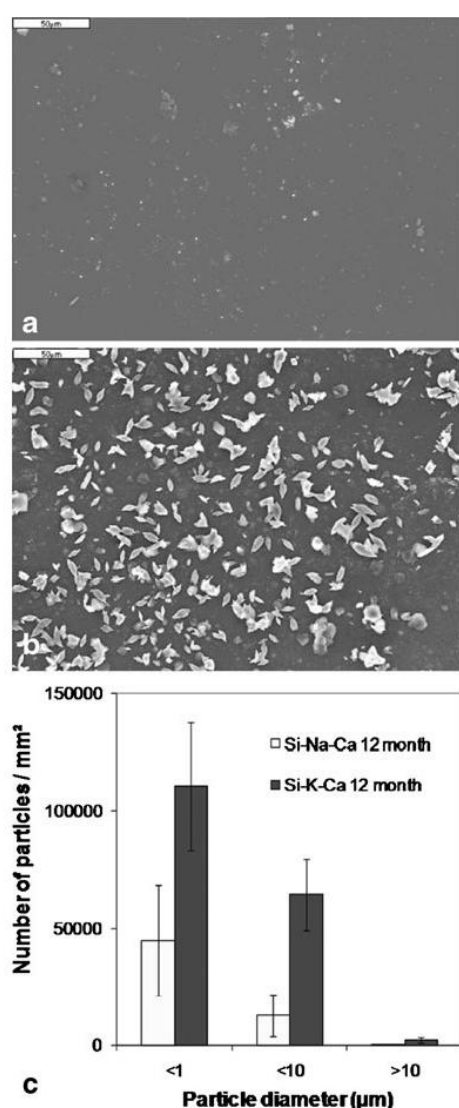


Fig. 1 Morphology of the deposits observed on the glass Si–Na–Ca (a) and Si–K–Ca (b) (scales=50 μm), and particle number (c) after 12-month exposure assessed by SEM

296

Environ Sci Pollut Res (2011) 18:291–300

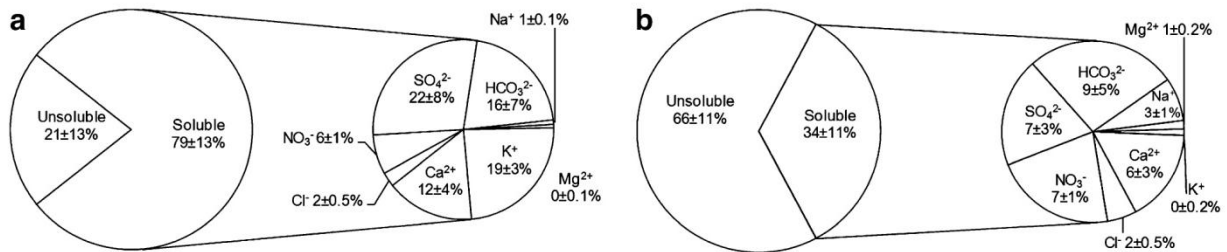


Fig. 2 Average composition of the soluble fraction of the deposits over the 15 first months of exposure for Si–K–Ca (a) and Si–Na–Ca (b)

pit formation, the occurrence of alkaline pH, was investigated. Rainwater did not seem to have a major role as only eight rain episodes (over 167 events in the first year of exposure) had a rain pH superior to 7. Therefore, the formation of pits can be explained as follows: water infiltrates in cracks, and when it reaches the base of the scales, it is submitted to specific conditions (*isolated system*); the leaching of the surrounding glass depletes the water in protons; the water pH rises and congruent dissolution can take place. In such condition, congruent dissolution is a direct consequence of leaching. Since the two mechanisms are closely related here, their specific contributions could not be accounted for independently.

3.3 Exposure comparison

3.3.1 Influence of glass composition on weathering

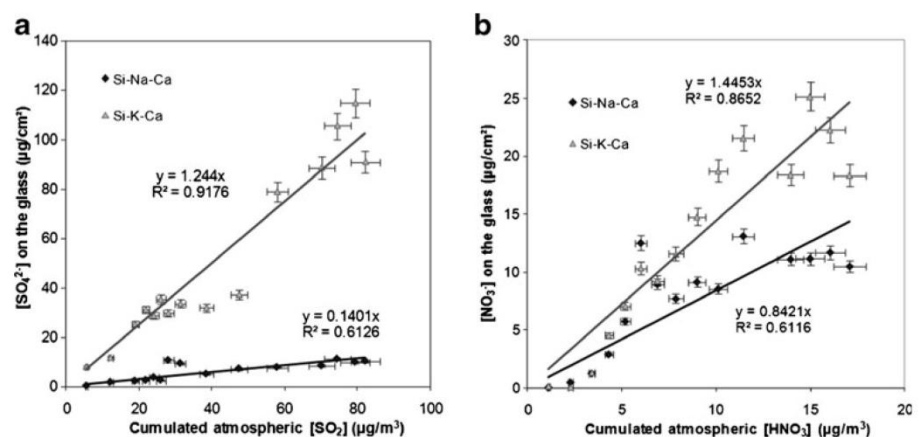
Comparing the two exposure conditions, the impact of wet deposition is highlighted by the higher hydration values in the unsheltered mode (Table 2). The observation of the irised surfaces on unsheltered samples and their absence on sheltered ones (Fig. 4) gives a good appreciation of the extent of the surface hydration. The intensity of irisation also increases with time from 4 to 12 months on the unsheltered samples, although the degree of hydration seems to be restricted by the scaling. This induces the

uncovering of a fresh and less hydrated surface of the glass (Fig. 5). Results show that the glass composition influences the behaviour of the two model glasses as a higher degradation is always found on the Si–K–Ca glass when compared to the Si–Na–Ca glass. Quantification of the effect of the chemical composition on the deterioration of glass has highlighted that in sheltered conditions, weathering of Si–K–Ca glass is 3 times higher than the decay of Si–Na–Ca glass. Even more so in unsheltered conditions, deterioration of Si–K–Ca glass is up to 126 times higher than the weathering of Si–Na–Ca glass (Table 2). Although chemical composition plays an important role on the deterioration of glass (especially Si–K–Ca glass), discrepancy between the two exposure modes in Table 2 shows that the environmental conditions are crucial on defining glass decay. For example, weathering of Si–K–Ca glass in unsheltered conditions is 3 times higher than in sheltered ones.

3.3.2 Influence of abiotic extrinsic factors on weathering

Evaluation of the contribution of the different atmospheric factors inducing glass weathering is done, considering the mass parameter, by comparison of the different types of glass and exposure. Indeed, mass is commonly affected by any deterioration phenomena and is an easily measurable value. A mass loss is induced by depletion of cations due to

Fig. 3 Concentration of SO_4^{2-} (a) and NO_3^- (b) on the glass over the atmospheric concentrations of the relative atmospheric precursor SO_2 , and HNO_3 , cumulated over the exposure time



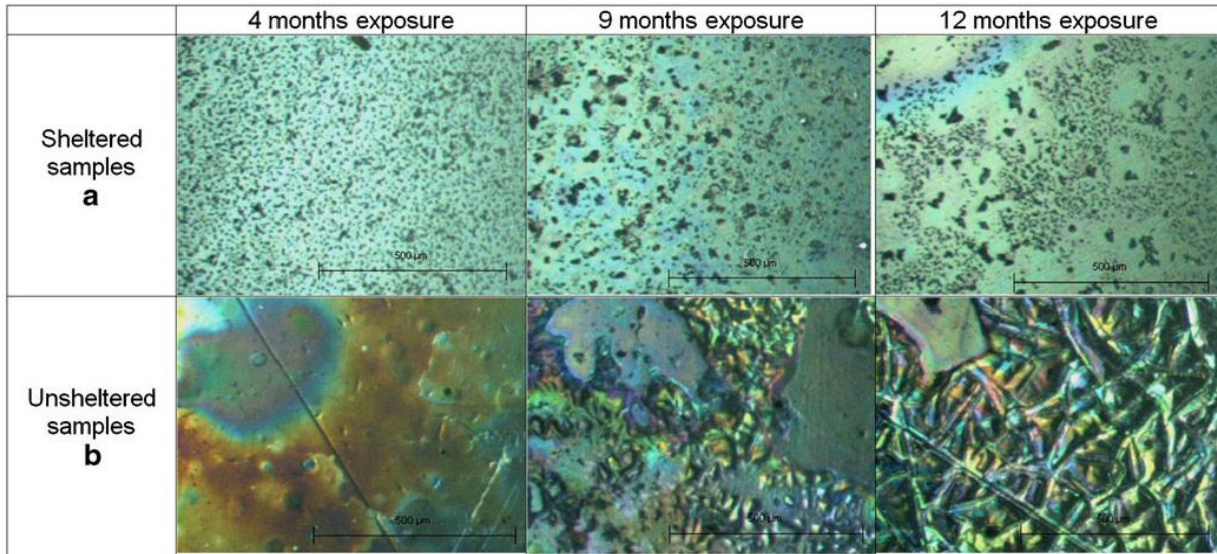


Fig. 4 Optical microscopy observation, in reflection mode, of the irised surface of Si–K–Ca glasses in a sheltered and b unsheltered conditions

leaching, congruent dissolution and scaling, whereas a mass gain results from particle deposition and neocrystallisation growth (addition of atmospheric gases). Within the experiment time frame, the evolution of the glass hydration and the deposition of particle were found to follow a linear progression. Thus, the weathering can be considered here a steady-state process; an evaluation of relative influence of specific parameter could be performed.

A simple mathematical computation has been thus set up to quantify the contribution of environmental parameters: wet deposition (rainwater) and dry deposition (condensation water, particles and gases). First, it must be reminded that, even though leaching is affecting the Si Na Ca glass (Table 2), it is acting in such a minute propensity (extremely low mass variation and hydration) that, when compared to the Si K Ca glass, it is possible to assume it reflects the direct impact of particles on the deterioration (soiling). Thus, the particle contribution to degradation (C_p)

was approximated by the mass added to the Si Na Ca glasses in sheltered condition:

$$C_p = m_a^{\text{Si-Na-Ca}(s)} - m_b^{\text{Si-Na-Ca}(s)} \quad (1)$$

where C_p = the contribution of the particles, m_b = the mass before exposure, m_a = the mass after exposure, and (s) denotes sheltered samples.

The gaseous pollutants contribution (C_g) is calculated considering the mass of the anions present in the neocrystallisations as issued from the atmospheric gas deposit:

$$C_g^{x(s)} = \sum \left\{ ([X_i]V)^x - ([X_i]V)^{\text{Si-Na-Ca}} \right\} \quad (2)$$

where C_g = the contribution of the gases, x = the glass type (Si Na Ca or Si K Ca), $[X_i]$ = concentration in μg/L, of the anion i in the rinsing solution, and V = the volume of rinsing solution.

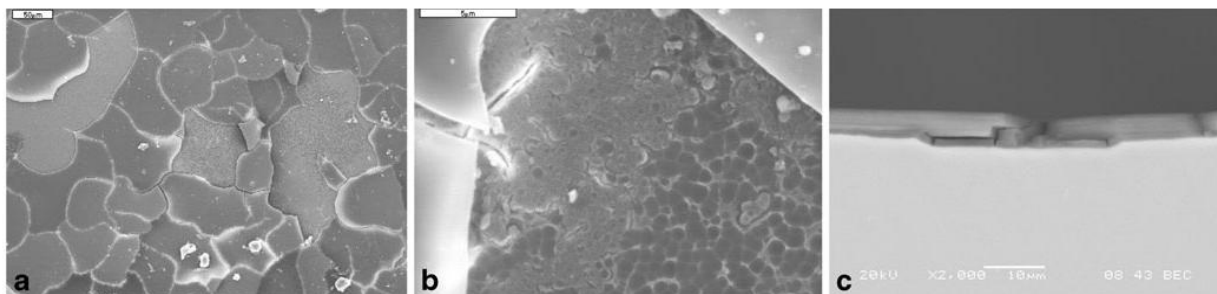


Fig. 5 SEM photographs of the unsheltered Si–K–Ca glass surface (a) (scale=50 μm), detail of a gap created by a scale loss (b) at 6-month exposure (scale=5 μm), cross-section detail of the leached layer and cracks (c) at 12-month exposure (scale=10 μm)

Table 3 Composition of the Si–K–Ca glass after 6 months exposure at different depths, in the leached layer and of the pristine glass (in oxide %), given by SEM-EDS

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | CaO | P ₂ O ₄ |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|----------|---------|-------------------------------|
| Upper leached layer (scale) | 73±3 | 5.7±0.3 | 10.8±0.5 | 0.7±0.05 | 9.5±0.5 | n.a. |
| Lower leached layer (gap) | 59±3 | 2.4±0.1 | 20.6±1.0 | 2.1±0.1 | 16±1 | n.a. |
| Pristine Glass | 53±3 | 1.8±0.1 | 24.5±1.2 | 2.7±0.1 | 17±1 | n.a. |

n.a. P peak overlapping with coating peak

As in sheltered conditions, leaching is conditioned by the dry deposition (adsorbed condensation water), the mass of the cations from the neocrystallisations can be used to assess the contribution of this water (C_{aw}):

$$C_{aw}^{x(s)} = \sum \left\{ ([X_j]V)^x - ([X_j]V)^{Si-Na-Ca} \right\} \quad (3)$$

where C_{aw} = the contribution of the adsorbed condensation water, $[X_j]$ = concentration, in µg/L, of the cation j in the rinsing solution.

Durable glass scarcely reacts with adsorbed water or gases (as testified by a very low hydration level); hence, the effects of those two were not taken into account. Consequently, this calculation will lead to a null value for C_{aw} and C_g on this particular glass.

As leaching of glasses exposed in unsheltered condition is strongly related to the presence of rainwater at their surface, the contribution of rainwater (C_{rw}) can be estimated through the mass lost during the exposure, that is to say the difference between the mass before and after exposure minus the mass of particles remaining on the surface [m_{rp} ; Eq. 4]. This last mass is calculated assuming that the effect of the natural rinsing of the surface (rain runoff) is the same as the effect of rinsing performed at the laboratory. As the latter is being possibly more effective than the former, the values obtained with Eq. 5 might underestimate the impact of the particles, but in a lesser extent, than if they were completely neglected:

$$C_{rw}^{x(u)} = m_b^{x(u)} - m_a^{x(u)} - m_{rp} \quad (4)$$

where C_{rw} = the contribution of the rainwater, and (u) denotes unsheltered samples;

$$m_{rp} = \left[m_r^{x(s)} - m_b^{x(s)} \right] + \sum ([X_j]V)^x \quad (5)$$

where m_r = the sample mass after rinsing of its surface.

For both model glasses, the contribution of wet and dry deposition factors to mass variation (value after 15 months of exposure) is presented in Fig. 6a and b. As previously observed, the deterioration of the Si K Ca glass is driven by the presence of running water on its surface, with an 83.4±2.6% contribution to the mass variation of the model glass over the first 15 months. Nevertheless, the contribution of the dry deposition of gases and adsorbed water (6.4±1.5%

and 3.4±0.6%, respectively, of the mass variation) must not be neglected, showing that leaching is also active in the sheltered samples. Particle deposition, that is to say soiling, is accounting for 6.8±2.2% of the deterioration. On the Si Na Ca glass, the trend reverses and soiling is the leading deterioration phenomena. Nevertheless, rainwater still plays a strong role to play in the deterioration with almost a third of the contribution (32.0±13.4%).

4 Conclusion

The study of medieval-like model glasses, exposed to atmospheric conditions, led to the evaluation of the role of both the composition and the surrounding environment on the potash lime glass weathering in the early stages of exposure.

As expected, independently of exposure conditions, the low-durability glass (Si K Ca) always presents a greater alteration than the durable one (Si Na Ca). In sheltered conditions, for each parameter used and assuming that Si

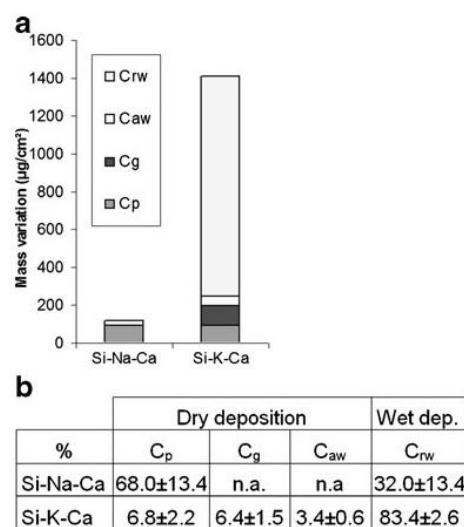


Fig. 6 Contribution of the four atmospheric deterioration factors (C_p for particles, C_g for gas, C_{aw} for adsorbed water and C_{rw} for rainwater contributions), to the mass variation, after 15 first months of exposure (a) and their relative percentage contribution for each model glass (b). n.a. Data nonavailable through the calculation

Na–Ca is almost inert, the impact of the glass composition can be estimated to be responsible for two thirds of the degradation. No general trend is found in unsheltered conditions, the impact of the chemical composition ranges from 2 times (for the %CS) to 126 times (for the mass variation). The difference between those deterioration ratios in the two exposure conditions shows that the environmental conditions, and especially wet deposition, enhance the role of the chemical composition on the glass weathering.

A mathematical computation led to the calculation of the contribution of both wet and dry deposition. The presence of running water drives the Si–K–Ca glass deterioration as it is responsible for ~83% of the weathering. The impact of leaching in dry exposure conditions is ~10% and imputable to the action of gaseous deposition (~6%) and the condensation water (~4%). The direct effect of particles (soiling) on Si–K–Ca glass degradation is ~7%. On the Si–Na–Ca glass, particle deposition is directly responsible for ~68% of the deterioration. The only other contribution to the weathering of Si–Na–Ca is due to rainwater, which induces ~32% of the glass mass variation, whether by leaching or chipping of glass. Therefore, although to a much lesser extent than with Si–K–Ca glasses, leaching can affect also Si–Na–Ca glass. Note that this computation was performed assuming that after 15-month exposure, the deterioration processes (soiling and hydration) present a steady-state evolution.

Even when SO₂ atmospheric concentration severely dropped during the last decades, it is the first contributor to “dry leaching” of low-durability glasses with the highest deposition rate. This phenomenon results from the high reactivity of this gas towards surfaces. Its presence in the atmosphere is thus still critical to the deterioration processes happening on the stained glass windows and its monitoring has to be carried on.

Whether glasses are ancient and highly sensitive or modern and durable, the impact of each pollutant is determinant for the appreciation of deterioration and must not be minimised or neglected. Those results raise the question of the indirect effect of particle deposition on the deterioration of the glass. Further studies will focus on determining their impact on glass wettability and their active role in leaching and congruent dissolution.

The most commonly found protection system for the stained glass windows is the double-glazing windows. They protect the glasses from the impact of running water. It will be thus important to adapt the conservation strategies in order to protect glass from both wet and dry degradation. This paper highlights that the impact of the “dry” leaching is not to be neglected. In that perspective, other complementary measures of conservation must be taken. Focusing on this idea, preventive conservation (double glazing) is necessary but will need the backing of regular specific maintenance of stained

glass windows in all the historical monuments in order to counteract the effect of dry deposition.

Acknowledgements The authors would like to thank the French Ministry of Culture for funding this research via the “national research program for the comprehension and conservation of cultural heritage materials” (PNRCC). The authors would like to thank M. Verità of the University IUAV of Venice, Laboratorio Analisi Materiali Antichi.

References

- Bettembourg JM (1976) Composition et altération des verres de vitraux anciens. *Verres Réfract* 30(1):36–42
- Boksay Z, Bouquet G, Dobos S (1968) The kinetics of the formation of leached layers on glass surface. *Phys Chem Glasses* 9(2):69–71
- Brinker CJ (1988) Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J Non-Cryst Solids* 100:31–50
- Camuffo D, Giorio R (2003) Quantitative evaluation of water deposited by dew on monuments. *Boundary-Layer Meteorol* 107:655–672
- Casey WH, Bunker B (1990) Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: Hochella MF Jr, White AF (eds) *Mineral-water interface geochemistry*. Mineral Soc Am 23:397–426
- Das CR (1969) Theoretical aspects of the corrosion of glass. *The glass industry*. September:422–427
- Desboeufs KV, Losno R, Colin JL (2003) Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment. *Anal Bioanal Chem* 375(4):567–573
- Doremus RH (1975) Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J Non-Cryst Solids* 19:137–144
- Doremus RH (1979) In: Tomozawa M, Doremus RH (eds) *Treatise on materials science and technology*, vol 17. Academic, New York, pp 41–69
- Douglas RW, El-Shamy TM (1967) Reactions of glasses with aqueous solution. *J Am Ceram Soc* 50:1–8
- Ferm M (2005) Nitric acid measurement in connection with corrosion studies. *Atmos Environ* 39:6664–6672
- Fuchs D, Römich H, Schmidt H (1991) Glass sensors: assessment of complex corrosive stresses in conservation research. *Mat Res Soc Symp Proc* 239–251
- Gillies KJS, Cox A (1988) Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlisle: Part 1. Composition of the glass and its weathering products. *Glastech Ber* 61:75–84
- Hamilton RS (1995) Sulphur and nitrogen particulate pollutant deposition on to building surface. *Sci Total Environ* 167:57–66
- Hench LL (1975) Characterisation of glass corrosion and durability. *J Non-Cryst Solids* 19:27–39
- ISO 8565 (1992) Metals and alloys—atmospheric corrosion testing—general requirements for field tests 90.92 TC 156 vegetation. *Ind J Radio Space Phys* 37:272–278
- Kumar R (2005) Atmospheric dry deposition to marble and red stone. *J Atmos Chem* 50:243–261
- Kumar R, Srivastava S, Maharaj Kumari K (2008) Modelling deposition of S and N compounds on vegetation. *Indian J Radio Space Phys* 37:272–278
- Lefèvre RA, Grégoire M, Derbez M, Ausset P (1998) Origin of sulphated grey crusts on glass in polluted urban atmosphere: stained glass windows of Tours Cathedral (France). *Glastech Ber Glass Sci Technol* 71:75–80
- Lefèvre RA, Ausset P (2002) Atmospheric pollution and building materials: stone and glass. In *Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*. Geol Soc London Special Publ 205:329–345

- Lombardo T, Ionescu A, Lefevre RA, Chabas A, Ausset P, Cachier H (2005) Soiling of silica–soda–lime float glass in urban environment: measurements and modelling. *Atmos Environ* 39:989–997
- Melcher MS (2007) Quantification of the influence of the atmospheric pollution on weathering of low-durability potash–lime–silica glasses. *Pollution atmosphérique*. Octobre:32–36
- Melcher MS, Schreiner M (2004) Statistical evaluation of potash–lime–silica glass weathering. *Anal Bioanal Chem* 379:628–639
- Munier I, Lefèvre RA, Geotti-Bianchini F, Verità M (2002a) Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses. *Glass Technol* 43(6):225–237
- Munier I, Lefevre RA, Losno R (2002b) Atmospheric factors influencing the formation of neocrystallisations on low durability glass exposed to urban atmosphere. *Glass Technol* 43(C):114–124
- Newton RG (1984) The durability of glass—a review. *Glass Technol* 26(1):21–38
- Newton RG, Bettembourg JM (1976) Effects of repeated condensation. *CMVA News Lett* 22:9–10
- Paul A (1977) Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. *J Mater Sci* 12:2246–2268
- Perez y Jorba M, Dallas JP, Collongues R, Bahezre C, Martin JC (1978) Etude de l'altération des vitraux anciens par microscopie électronique à balayage et microsonde. *Silicate Industriels* 89–99
- Römich H (2000) Simulation of corrosion phenomena of historical glasses on model glasses: an update. *Riv StazSper Vetro* 6:9–14
- Schreiner M (1988) Deterioration of stained medieval glass by atmospheric attack: Part 1. Scanning electron microscopic investigation of the weathering phenomena. *Glastech Ber Glass Sci Technol* 61(7):197–204

Ainsi, après 15 mois d'exposition, pour Si-K-Ca l'impact des dépôts humides est majoritaire comme l'est le dépôt de particules (soiling) pour le verre Si-Na-Ca. Ces évaluations peuvent être vérifiées à plus long terme et appliquées au verre Si-Na-Sr.

Les contributions ont été évaluées jusqu'à 48 mois (Figure 115) et montrent une tendance similaire avec une contribution accrue pour les facteurs extrinsèques principaux et cela pour les deux verres. Pour Si-Na-Sr, on observe un comportement similaire aux verres Si-K-Ca avec toutefois un impact moindre des dépôts humides, qui est corrélé avec l'écaillage plus limité observé sur ce verre.

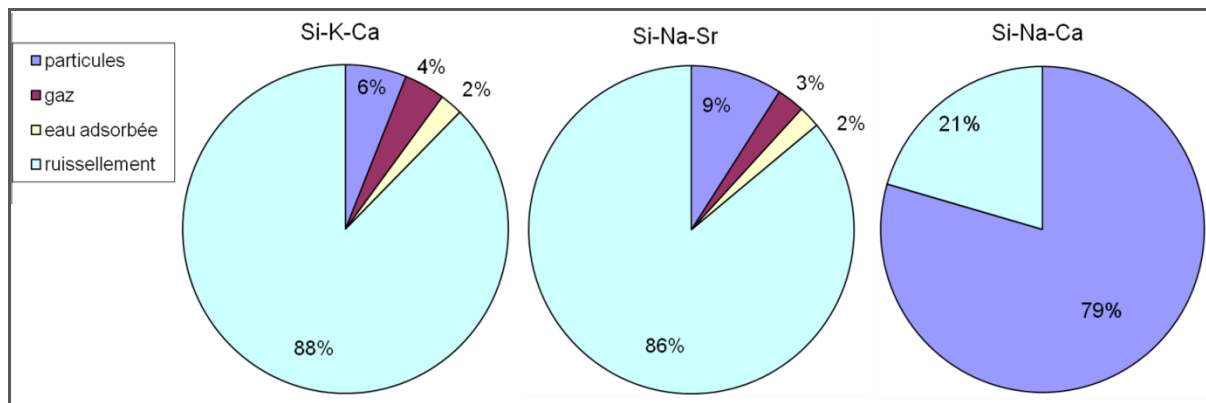


Figure 115 : Contributions relatives des différents facteurs atmosphériques sur l'altération des verres au cours de 4 ans d'exposition

Qu'en est-il des vitesses de dépôt sec ?

En milieu naturel, les vitesses de dépôts des gaz atmosphériques sont influencés principalement par la résistance de surface (R_c) (Kumar et al. 2008), à l'exception de HNO_3 (Pierson et al. 1986, Chamaeides 1987). Ainsi elles dépendent de la réactivité du substrat, très élevée pour le verre. On a montré précédemment que les sulfates et carbonates sont issus du dépôt de SO_2 et CO_2 par dissolution de ces gaz dans les films d'eau de surface (§4.3.3.). Dans le cas des nitrates, leur origine est vraisemblablement liée au dépôt de HNO_3 (Sikiotis et Kirkitsos 1995, Ferm 2005). Les résultats des analyses de composition des dépôts de surface et le suivi des polluants atmosphériques montrent une bonne corrélation dans le temps entre les quantités de sulfates et de nitrates déposés et les concentrations de SO_2 et HNO_3 dans l'atmosphère environnante (cf. Gentaz et al. 2010, ci-avant). Au terme des résultats, les sulfates sont les anions les plus présents en surface et le SO_2 domine donc le dépôt parmi les autres gaz.

Grâce à ces observations, on a pu calculer les vitesses de dépôts (v_d , en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) des principaux gaz atmosphériques sur les verres à partir du rapport entre le flux de gaz sur ceux-ci (concentration de l'anion divisée par la surface de réaction) et la concentration atmosphérique du gaz précurseur :

$$v_d = \frac{\text{FluxGaz}_{\text{verre}}}{[\text{gaz}]_{\text{atmosphere}}} = \frac{\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}}{\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}} \quad \text{Eq 21}$$

Ces vitesses sont données dans l'article précédent après 15 mois d'expositions pour les verres Si-K-Ca et Si-Na-Ca et reportées dans le Tableau 35 pour 48 mois d'exposition. On note que les vitesses de dépôt sont supérieures pour HNO_3 par rapport au SO_2 et cela quelque soit le type de verre. D'autre part, ces vitesses sont toujours plus rapides pour les verres peu durables que le verre durable. Pour les premiers, on note des vitesses plus rapides que pour Si-Na-Sr. Enfin, on remarque que le verre Si-K-Ca est particulièrement réactif, puisque ses vitesses de dépôts de sulfates sont supérieures à celles communément rencontrées pour ce gaz sur d'autres substrats dont le calcaire.

Tableau 35: Vitesses de dépôts (V_d , en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) de SO_2 et HNO_3

| | Si-K-Ca | Si-Na-Sr | Si-Na-Ca | Calcaire |
|--------------------|---------|----------|----------|-------------|
| V_{SO_2} | 0,30 | 0,10 | 0,03 | 0,19 - 0,28 |
| V_{HNO_3} | 0,58 | 0,29 | 0,18 | |

Pour les verres modèles Si-K-Ca exposés aux précipitations on retrouve également au sein de la couche lixiviée des carbonates et des sulfates issus de la lixiviation et du dépôt de CO_2 et SO_2 atmosphériques.

Existe-t-il un lien entre la force de la pluie et le taux d'altération des verres ?

Aucune relation n'a été observée entre les épisodes de forte pluie (courte durée et hauteur élevée) et l'altération des verres. On peut en déduire que l'altération par les dépôts humide se fait de façon constante et que les épisodes de pluies discrets, n'ont que peu d'impact sur l'altération. En revanche, l'eau stagnante en surface des échantillons, sous forme de gouttelettes, pourra entraîner une altération plus conséquente que le lessivage. En effet, les résultats des tests de dissolution montrent des épaisseurs de lixiviation supérieures en milieu non renouvelé, $1,2 \mu\text{m}$, qu'en milieu dynamique, $0,9 \mu\text{m}$ (§ 4.2.3.). Le pH de la solution en milieu non renouvelé augmente rapidement pour atteindre des valeurs avoisinant pH 9 alors que la solution utilisée en milieu renouvelé (dynamique) possède un pH comparable au pH moyen observé sur site pour les eaux de pluies (pH = 6,3). Pour cette raison, la dissolution de la matrice vitreuse se fera préférentiellement en milieu non renouvelé, comme au contact des gouttelettes.

5.3. Evolution de l'altération des verres potassiques

5.3.1. Prémisses de l'altération

Après polissage, des échantillons de verres de vitraux Ou2, Ev1 et SP1 ont été réexposés in-situ, en milieu lessivé, en parallèle d'échantillons de verres modèles Si-K-Ca sains (§2.1.3.1.). Sur ces verres, on a pu observer la mise en place d'altérations très similaires. Après 1 an

d'exposition, les échantillons ont tous montré des irisations témoignant d'une hydratation ainsi qu'une augmentation de leur rugosité. En effet, la rugosité initiale pour les échantillons avant exposition est de l'ordre de 10 nm. Elle augmente intensément pour les verres modèles (> 300nm) et de façon moindre pour les verres anciens. (Tableau 36), On note une progression notable pour les verres Ou2 avec une rugosité moyenne d'environ 100 nm. Ces verres nous serviront par la suite de référence pour les verres anciens.

Tableau 36 : Rugosités de surfaces des verres après 12 mois d'exposition aux précipitations (en nm)

| | Si-K-Ca | | OU2 | | Ev1 | SP1 |
|------------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | c | d | c | d | - | - |
| moyenne | 334 | 346 | 84 | 152 | 35 | 70 |
| maximale | 423 | 527 | 300 | 269 | 125 | 204 |
| écart-type | 45 | 100 | 73 | 58 | 28 | 51 |

Des piqûres et des cratères soulignent cette rugosité, en particulier sur échantillons Ou2 et Si-K-Ca. Ils atteignent plus de 4 μm de profondeur sur le verre Ou2, et près de 6 μm sur les verres Si-K-Ca.

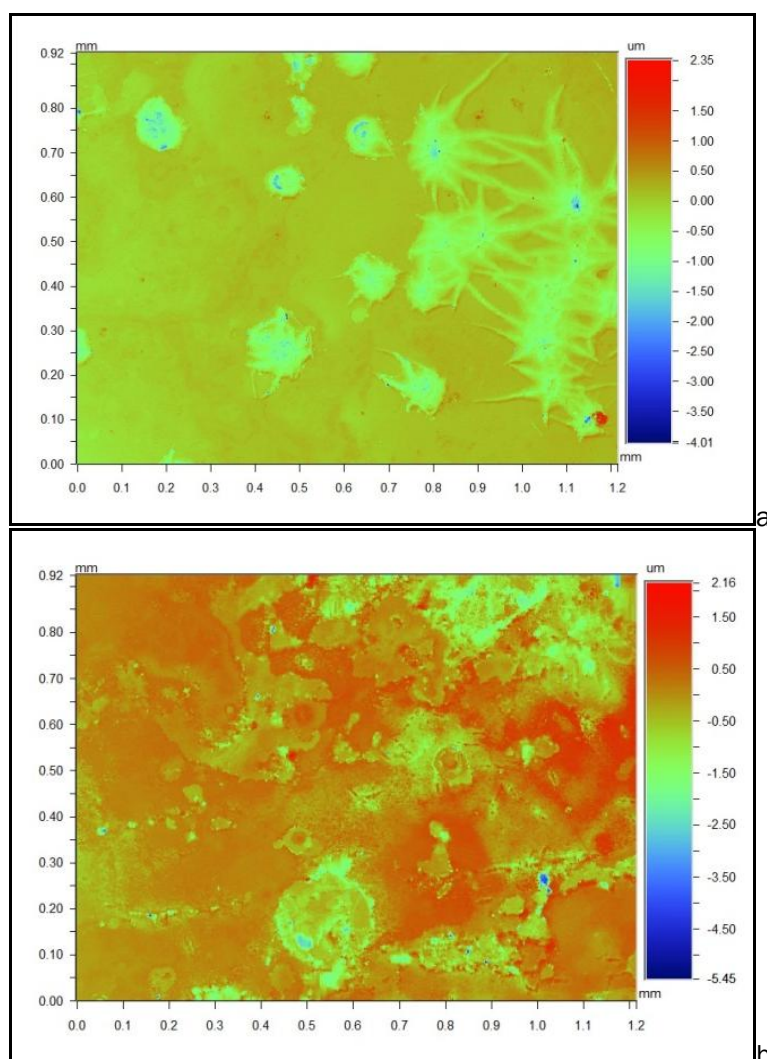


Figure 116 : Image des surfaces d'Ou2d (a) et Si-K-Ca (b) exposés 12 mois aux précipitations

Sur les verres modèles exposés 12 mois, la mise en place de marches de 2 μm de hauteur, suite à une perte de matière importante sur toute la surface du verre, est due à la lixiviation et au départ d'écaillés (§4.2.2.). Des variations de la hauteur de la surface sont également mesurées sur les verres de vitraux réexposés (Figure 117). Toutefois, les variations sont bien plus faibles pour ces derniers, avec la formation sur Ou2 de paliers de hauteurs comprises entre 0,1 et 0,2 μm .

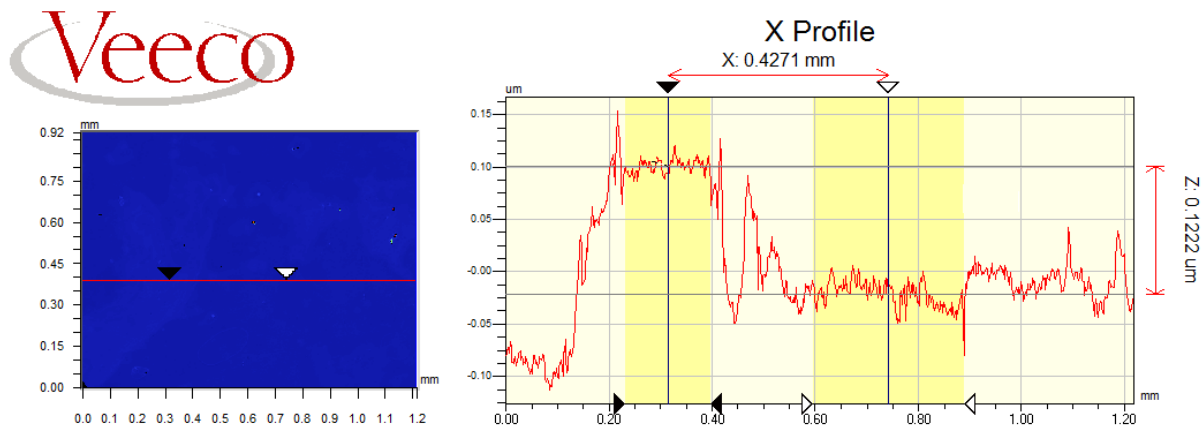


Figure 117 : Profil obtenu par microscopie interférométrique à la surface de l'échantillon Ou2c

Dans les premiers temps d'altération des verres, on observe donc des réactions similaires bien que plus lentes en surface des verres anciens (facteur 10 entre les hauteurs de marches en surface entre Si-K-Ca et Ou2).

L'étude plus détaillée des prémisses de l'altération grâce aux verres modèles Si-K-Ca a permis en premier lieu de comprendre l'évolution de la couche lixiviée. En condition de dépôts humides, la couche lixiviée se met en place sur le verre de façon hétérogène, avec la présence d'îlots de verre non altérés. Cette hétérogénéité d'altération pourrait être due à une hétérogénéité de rugosité ou composition locale du verre, influençant respectivement le temps de contact du verre avec la solution ou l'altérabilité de celui-ci. La présence de ces îlots pourrait également être influencée par des facteurs extrinsèques, en effet, on peut imaginer que la présence de dépôts et de gouttelettes déposés de façon aléatoire à la surface du verre influencera le temps de contact et pourra favoriser l'altération du verre sous-jacent. Grâce aux tests en laboratoire, on a montré que la cinétique d'évolution de la couche d'altération des verres peu durables dépend à la fois de la lixiviation (dissolution sélective) et de la dissolution congruente du verre.

Pour tous les types d'exposition (dépôts secs ou humides), le verre potassique subit en premier lieu une hydratation associée à une lixiviation de ces cations modificateurs **(1)**.

- Dans le cas des verres abrités qui ne subissent que l'impact du dépôt sec, les cations lixiviés ayant diffusé vers la surface réagissent avec les particules déposées ou les gaz atmosphériques pour former de nouvelles phases salines, les néocrystallisations **(2a)**. Ces néocrystallisations,

stades primitifs des encroûtements rencontrés sur les verres de vitraux, peuvent être des sels déliquescents. Ces derniers seront dissous à des humidités relatives précises **(3a)** très faibles dans le cas des mélanges de sels et pourront ainsi augmenter le temps mouillage du verre, ce qui pourra favoriser la poursuite de la lixiviation **(4a)**. Dans certains cas extrêmes, par exemple pour K_2CO_3 observé sur le verre modèle, ces solutions possèdent un pH basique qui pourra engendrer la dissolution congruente du verre et ainsi amplifier l'altération **(5a)**.

- Dans le cas des verres soumis à l'impact des dépôts humides, la lixiviation intense entraîne une fragilisation de la couche. Les contraintes internes liées à la perte de densité de celle-ci vont engendrer la mise en place de fissures **(2b)** (§4.2.2.). L'eau s'infiltré dans les fissures **(3b)** et va favoriser leur développement. Au sein de ces fissures, à mesure que la lixiviation progresse, l'interdiffusion protons/cations provoque l'augmentation du pH des solutions et favorise la dissolution congruente comme en témoignent les traces de piqûres observées entre les écailles et le verre §4.2.2. **(4b)**. Au cours de ce stade, la fragmentation de la couche continue à augmenter. Dans le même temps, les eaux de précipitations, acidifiées par les gaz atmosphériques, s'infiltreront au sein des fissures **(5b)** où les gaz dissous vont pouvoir réagir avec les cations en solution et précipiter sous forme de minéraux néoformés **(6b)**. Les contraintes liées à la précipitation de ces phases (pression de cristallisation) vont favoriser la séparation des fissures **(7b)** et à terme, isoler une partie du verre du reste de l'échantillon, c'est-à-dire une écaille, qui tombera avec le temps **(8b)**. Enfin, la mise à jour d'une surface fraîche après le départ de l'écaille et va pouvoir entraîner une reprise de la lixiviation **(9b)**.

Au niveau des étapes **(6b)** et **(7b)**, la calcite ($CaCO_3$) est la phase néoformée, la plus souvent rencontrée. Sa pression de cristallisation, plus élevée que celles des autres phases néoformées, lui confère un rôle clé dans la séparation des fissures. De plus, sa faible solubilité lui permettra d'être plus facilement précipitée mais aussi conservée tandis que les autres produits néoformés seront dissous et éliminés.

5.3.2. Evolution de l'altération

Les processus d'altération sur les verres modèles et les verres anciens sont similaires pour des courts temps d'expositions. En conséquence, il est tout à fait raisonnable de considérer que les cinétiques d'altération mises en places pour les verres récents et les verres anciens seront semblables.

Les évolutions temporelles des épaisseurs de couches lixiviées, mesurées sur les verres Si-K-Ca en EPMA et au MEB, en milieu atmosphérique réel, sont comparées avec des cinétiques de lixiviation (diffusion, $f(\sqrt{t})$) et de dissolution (congruente, $f(t)$) (Figure 118).

Les verres abrités montrent une évolution de la couche qui suit \sqrt{t} . Celle-ci est donc soumise à l'effet seul de la lixiviation (Figure 118a). En revanche, pour les verres lessivés par les pluies, l'évolution de la couche semble être linéaire et ainsi caractérisée par le phénomène de

dissolution, bien que la cinétique de diffusion montre également une très bonne approximation des valeurs (Figure 118b), ce qui pourrait indiquer, une compétition des phénomènes de lixiviation et de dissolution lors de l'altération en condition soumise à l'effet des précipitations.

Ainsi, afin de déterminer le phénomène prévalent en milieu de dépôts humides, on compare les vitesses d'altération moyennes (en $\mu\text{m}/\text{an}$) pour les verres modèles et anciens (Tableau 35). On obtient des valeurs jusqu'à 75 fois inférieures pour les verres anciens avec des vitesses de $4,52 \mu\text{m}/\text{an}$ pour les verres modèles, $0,13 \mu\text{m}/\text{an}$ pour les verres altérés 600 ans et $0,06 \mu\text{m}/\text{an}$ pour ceux altérés 700 ans. Ces résultats montrent que l'évolution linéaire de l'altération n'est pas vraisemblable pour les altérations à long terme, car, si l'on extrapole les vitesses obtenues pour les verres modèles, plus de 3 mm d'altération seraient obtenus après 700 ans, soit la perte de toute l'épaisseur du verre de vitrail. On suppose donc qu'un ralentissement de l'altération s'opère. Une hypothèse pour expliquer ce ralentissement peut-être avancer par analogie avec des séquences d'altérations mises en évidence en milieu aqueux sur des verres durables (Frugier 2008), bien que les contextes et les altérabilités de ces verres différents, on peut imaginer que pour les verres de vitraux également, une succession de plusieurs stades d'altération montrant des cinétiques différentes au cours du temps se met en place. D'autre part, l'écaillage intensif de la surface mis en évidence sur les verres modèles comme sur un grand nombre de verres de vitraux entraîne une limitation de l'épaisseur de la couche d'altération présente dont la valeur est constamment restreinte par la perte de matière.

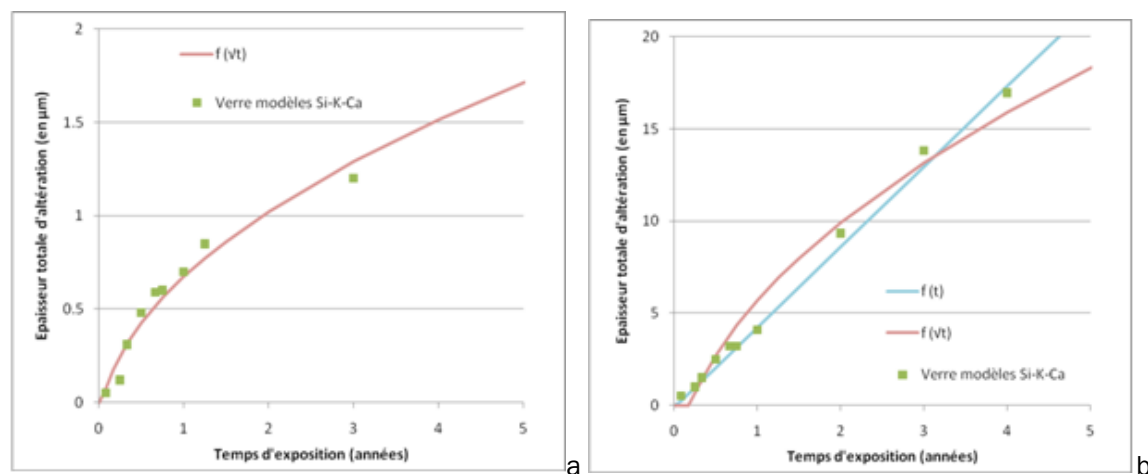


Figure 118 : Cinétiques d'altération (évolution de l'épaisseur de couche lixiviée) des verres modèles soumis au dépôt sec (a) et soumis au dépôt humide (b)

Tableau 37 : Vitesse d'altération moyenne (en $\mu\text{m}/\text{an}$) pour les expositions de verre modèles et les différents échantillons de verres anciens, en fonction des épaisseurs de couche altérée

| | min | moy | max |
|-------------|------|------|------|
| Court terme | 0,39 | 4,52 | 8,86 |
| 600-650 ans | 0,03 | 0,13 | 0,26 |
| 700 ans | 0,03 | 0,06 | 0,12 |

Si l'on extrapole maintenant les cinétiques d'altération des verres modèles aux temps d'altération des verres anciens (Figure 119), les cinétiques \sqrt{t} permettent de modéliser l'altération pour une partie des échantillons, aussi bien dans le cas des expositions en milieu abrité qu'en milieu lessivé.

Pour ce dernier, on peut donc en déduire qu'avec le temps, c'est le phénomène de diffusion et non de dissolution qui prévaut. Ceci témoigne d'un impact moindre de la dissolution congruente par rapport à la dissolution sélective. Ces cinétiques à court terme sont en bon accord avec celles obtenues pour les tests de dissolution qui montrent un impact des deux processus d'altération.

Dans le cas du milieu abrité, la cinétique à court terme sous-estime les épaisseurs observées à long terme (Figure 119a), alors que pour les expositions au ruissellement, la cinétique à court terme les surestime (Figure 119b). Ceci pourrait indiquer un effet couplé des deux modes d'exposition sur l'altération des verres anciens, avec un impact alterné des dépôts secs et humides.

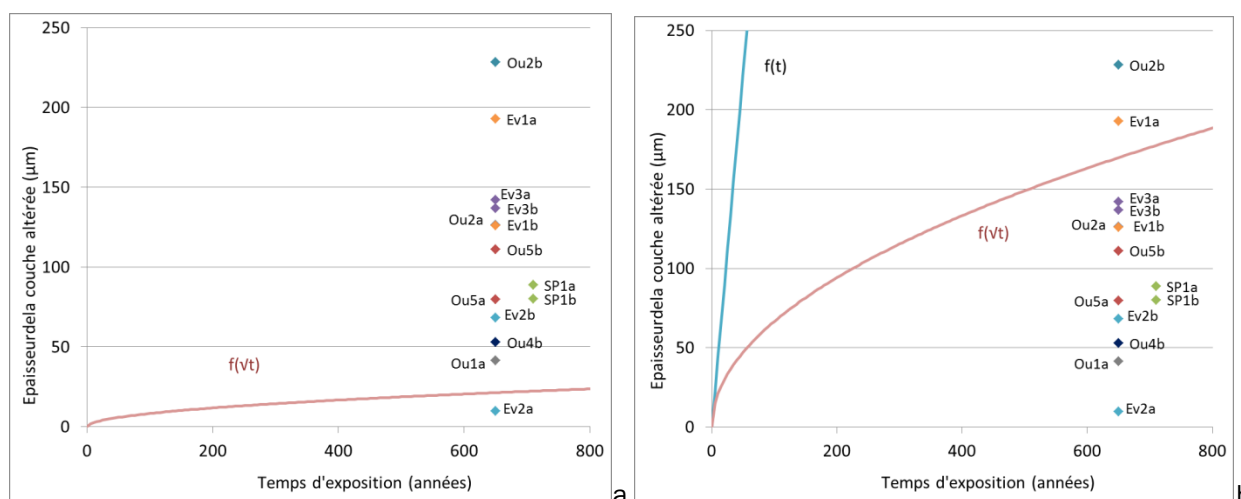


Figure 119 : Cinétiques d'altération, extrapolées aux temps d'altération des verres anciens, obtenues à partir des verres modèles soumis au dépôt sec (a) et au dépôt humide (b). Les valeurs reportées pour les verres anciens sont les épaisseurs maximales.

5.3.3 Scénario de formation de la couche d'altération

Les premiers stades de l'altération des verres ont été décrits précédemment (§5.3.1.). Un scénario peut être proposé à présent sur la mise en place de l'altération et de la formation de la couche modifiée. Pour rappel, la lixiviation du verre va conduire à sa fragilisation et à sa fissuration. Au sein de ces fissures, l'eau transporte les ions issus du dépôt de gaz atmosphériques dissous ainsi que des ions lixiviés et dont les réactions vont pouvoir entraîner la précipitation de produits néoformés. On a pu identifier l'origine exogène des phases néoformées carbonatées, sulfatées et azotées pour les verres peu durables (§5.2.). Dans le cas des phosphates, le milieu atmosphérique en étant dépourvu, ils sont certainement formés par le phosphore du verre. En ce qui concerne les silicates, l'origine est plus incertaine. Ils pourraient

provenir du dépôt de particules (pour les dépôts superficiels) ou de la reprécipitation de la silice extraite du verre par la dissolution de la matrice. Concernant ce dernier point, en milieu aqueux confiné, la formation de phases argileuses, de structure proches de celles observées sur les verres potassiques, ont pu être mises en évidence (Frugier 2006, Stroncik et Schmincke 2001, Crovisier 2003).

Dans la couche d'altération, on a pu observer, à micro-échelle, la mise en place de figures d'altération complexes : des fissures parallèles ou perpendiculaires à la surface, des produits cristallins précipités au sein de ces fissures associés, dans certains cas, à la formation de liserés concentriques de densité atomique différente du reste de la couche. Ces figures d'altération se répètent également à la nano-échelle où l'on observe la mise en place d'un réseau de fissures sécantes et parallèles au front d'altération ainsi que des phases de densités différentes au sein de la couche (les lamines). Cette altération « géogogne » témoignerait d'un système progressant par fractales.

A partir des informations recueillies à nano-échelle et leurs confrontations avec des résultats macro et microscopiques, on peut proposer un modèle décrivant la genèse des couches d'altération et la succession des processus qui en sont responsables (Figure 120). La couche d'altération se met en place par l'avancée d'un front d'altération pour lequel on observe un départ séquencé et préférentiel du potassium puis du calcium. La mise en place de ce front va entraîner la formation d'une interface diffuse présentant des compositions différentes de celles du verre sain et de la couche altérée (lixiviation préférentielle et reconcentration). Les lamines sont des traces d'avancée de ce front et semblent ne pas s'être mises en place immédiatement lors de l'altération (car absentes de l'interface) mais après que le verre altéré ait retrouvé un équilibre chimique et structurel. Ceci a lieu souvent après la mise en place d'une structure indépendante du reste de la couche, la lamination (Figure 120 a). Ce réarrangement des éléments dans la couche altérée peut, dans certains cas, s'opérer par une séparation de phase. Dans le cas du verre Ev1b, on a pu observer une séparation du verre selon les oxydes de ces différents éléments constitutifs, ce qui pourrait indiquer une démixtion du verre dans ces zones. En parallèle de l'avancé du front d'altération, la perte des cations et les modifications de la structure du verre vont entraîner une fragilisation de celui-ci et conduire à des ruptures mécaniques de la matrice, matérialisées par la mise en place de fissures. Celles-ci vont favoriser le transport des fluides vers l'extrémité inférieure de la couche lixiviée et ainsi participer à la progression de l'altération (Figure 120 b stade 2 et 3). Ainsi, après l'apparition d'une discontinuité qui limite la lamination, on peut avoir une reprise de lixiviation qui va permettre la mise en place d'une seconde série de lamines dont l'orientation pourra être différente de celle de la lamination précédente (Figure 120 b stade 3). La discordance structurale créée par les orientations différentes des plans de lamines peut, dans certaines cas, entraîner la mise en place de lamines dentelées ou en vagues (Figure 120 b stade 3). Si cette discordance est trop forte (angle important par exemple), elle peut séparer les séries en deux laminations distinctes et

parfois augmenter la fragilité du verre, à tel point qu'elle peut engendrer la formation de fractures discordantes (Figure 120 b stade 4). Les lamines constituent des discontinuités chimiques et ainsi seront des zones fragilisées le long desquelles des fissures concordantes peuvent se former (Figure 120 b stade 3). On peut également observer dans ces zones l'apparition de fissures sécantes (perpendiculaires au plan de lamine), souvent mises en place après que ces dernières se forment (Figure 120 b stade 3) et qui séparent ainsi les lamines.

Enfin, les fissures nouvellement créées (sécantes et parallèles) permettront l'acheminement des fluides vers l'intérieur du verre et avec eux de nombreux cations ou anions dissous (éléments exogènes et éléments lixiviés). Une fois la saturation atteinte, la précipitation de phases cristallines aura pour conséquence de séparer les lamines les unes des autres (Figure 120 b stade 5 - §5.3.1.). Des cycles successifs de cristallisation entraîneront une augmentation de l'ampleur des fissures et aboutiront à la création des fracturations et la perte de la surface initiale du verre. Suite à ces cycles d'interdiffusion-fracturation, l'interface entre ces lamines et le verre sain se déplace ainsi de plus en plus en profondeur dans le verre. L'orientation des fissures joue un rôle dans cette progression. De même, la formation des piqûres au niveau des fissures (entre les écailles) aura tendance à mettre en place des figures d'altération hémisphériques dans ces zones. La poursuite de la lixiviation se fera préférentiellement dans ces piqûres, fragilisées et ainsi plus vulnérables, ce qui favorisera la mise en place de l'altération de façon hémisphérique, en lamines concentriques.

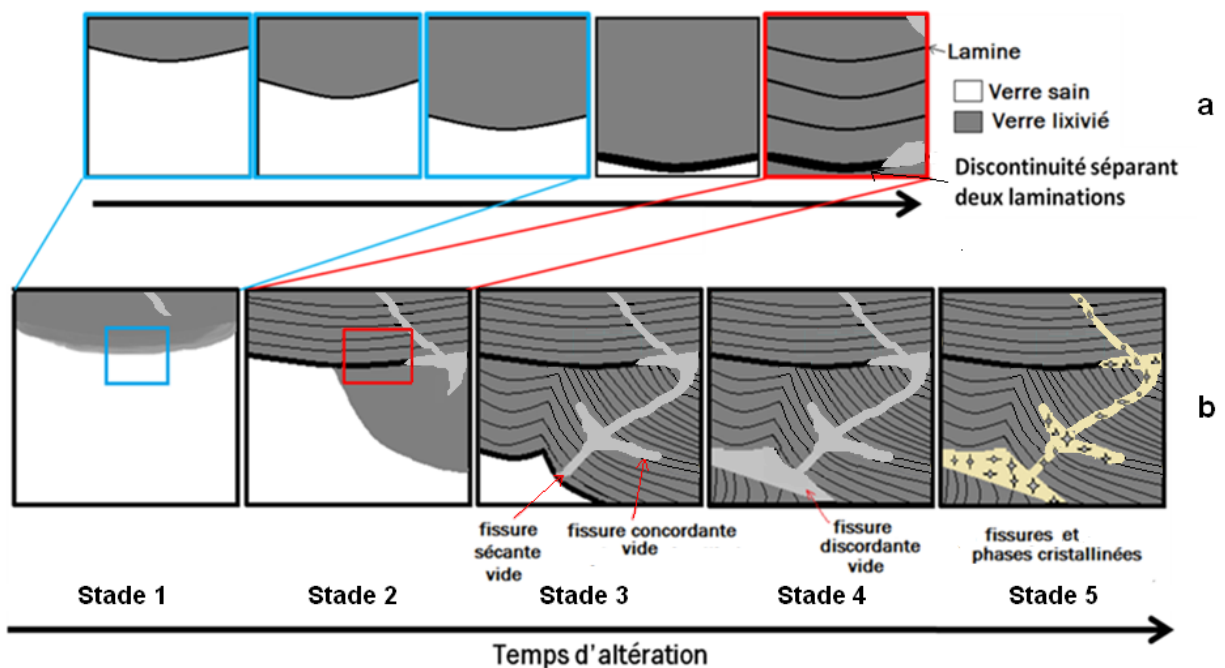


Figure 120 : Schéma d'évolution de la couche lixiviée. Les détails de a zone bleue et de la zone rouge sont dessinés dans le schéma (a)

A terme, on peut toutefois envisager un ralentissement ou un arrêt de la lixiviation. Une fois les fissures remplies de phases néoformées, la circulation des eaux interstitielles dans les fissures est limitée et les parties inférieures de la couche seront donc rendues moins accessibles.

Les produits néoformés pourraient d'autre part agir comme une barrière de diffusion, empêchant la diffusion des cations vers la surface, ce qui tendrait à être confirmé par les gradients de concentration observés autour des liserés au sein du verre Si-K-Ca (§4.2.5.2. Figure 93 et 4.2.5.3. Tableau 29).

La circulation et la reconcentration des éléments dans la couche altérée, sans pour autant engendrer la formation de produits cristallins, pourra également avoir un effet limitant sur la diffusion des cations. Pour les verres anciens, on a pu mettre en avant le rôle du phosphore présent dans les lamines et à l'interface et qui semble agir comme une barrière à la diffusion. Sa présence en concentrations élevées dans ces verres peut expliquer le ralentissement de l'altération dans les verres anciens par rapport aux verres modèles, malgré des compositions proches pour ces deux types de verres.

Perspectives

Grâce aux comparaisons de l'altération à court et long termes (verres modèles altérés en site réel et vitraux anciens exposés plusieurs centaines d'années), on a pu mettre en avant des mécanismes identiques d'évolution de la couche d'altération à nano-échelle. Ainsi, on a pu établir un modèle conceptuel décrivant les différentes étapes de l'altération des verres potassiques. A partir de ces données, on peut maintenant envisager de mettre en place un modèle mécanistique décrivant chaque étape de l'altération par une équation. Ce modèle permettra d'évaluer les étapes limitantes dans le développement de l'altération, et à terme, de décrire l'altération de façon quantitative (Figure 121). Pour ces étapes, on peut identifier des rétroactions sur l'altération ultérieure aggravantes (rétroaction +) ou protectrices (rétroactions -). Dans le cas de la mise en place de la couche altérée, il s'agit respectivement de l'écaillage qui favorisera son évolution selon une cinétique linéaire (+) et de la limitation de la diffusion des cations engendrée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'altération (-). Dans le cas des phases secondaires, il s'agit respectivement de l'augmentation du temps de contact entre le verre et l'eau ainsi que des impacts spécifiques des carbonates de potassium et calcium (+) et de l'effet supposé limitant de certains éléments, comme le phosphore (-).

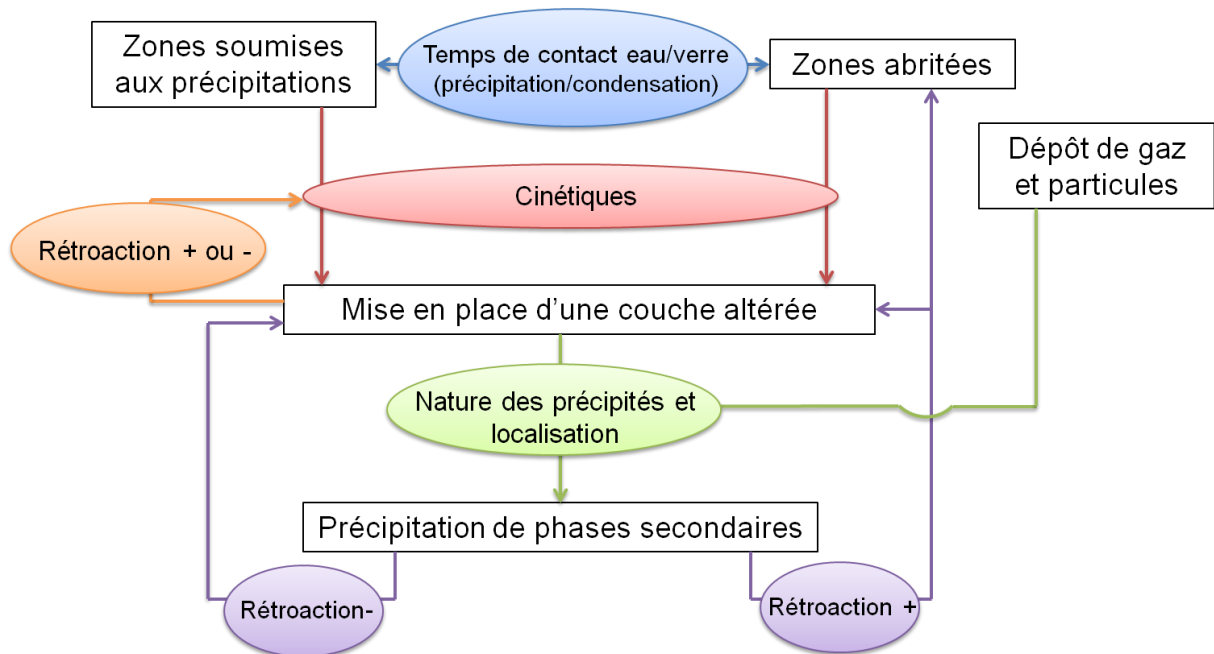


Figure 121 : Modèle mécanistique relatif à l'évolution de l'altération pour les verres silico-potassico-calcaïques de type médiévaux. Les étapes limitantes sont représentées par les cercles colorés.

Afin de parfaire la connaissance du mécanisme, un certain nombre de paramètres restent à éclaircir concernant ces étapes limitantes. Dans le cas du temps de contact du verre avec l'eau, il reste encore à évaluer précisément le temps et du volume de contact pour la condensation (Figure 121 - bleu).

Les expositions *in-situ* et les tests de dissolution menés sur les verres modèles ont permis de décrire l'évolution de l'altération atmosphérique comme un phénomène dépendant à la fois de la dissolution congruente et de la lixiviation. Pour cette raison, on observe que l'évolution emprunte à la fois à des cinétiques dépendantes de t et de \sqrt{t} . Toutefois, la comparaison des résultats avec les épaisseurs d'altération observées à long terme ne sont pas totalement concluants. En effet, la perte de matière induite par la dissolution et ainsi l'écaillage de la surface ne peut pas être estimée pour ces vitraux anciens. Des mesures cinétiques pour les verres anciens et les verres modèles doivent également être entreprises (Figure 121 - rouge). Afin de continuer l'étude cinétique, on peut donc envisager d'une part de se pencher sur le calcul d'un coefficient de correction, basé sur la composition des verres, afin de corréliser les cinétiques des verres modèles et des verres anciens. Une autre étude envisageable est la mise en place de tests de dissolution en laboratoire, similaires à ceux mis en place pour les verres modèles, sur des verres de vitraux repolis afin de calculer les cinétiques correspondantes et d'observer l'effet de la perte de matière sur l'évolution de l'épaisseur de la couche altérée des vitraux au cours du temps.

Cette étude de l'évolution des cinétiques à long terme permettra également de paramétrer l'influence de la progression de la couche altérée sur l'accélération ou le ralentissement du phénomène (Figure 121 - orange). Toutefois, l'effet rétroactif protecteur ou aggravant de la couche altérée est influencé par sa capacité à limiter ou faciliter le passage des ions et ainsi la lixiviation. La porosité de la couche et du gel de même que la présence et l'intensité du réseau de fissure (écailles) leur vont promouvoir l'une ou l'autre de ces actions et il conviendrait donc de caractériser finement la texture de ces phases afin de connaître les rétroactions mises en place. On peut envisager à cet effet d'effectuer des analyses tomographiques pour déterminer la porosité ou encore un marquage isotopique au ^{22}D afin d'observer la progression de l'eau au sein de la couche altérée.

Concernant l'influence des gaz atmosphériques, on a pu mettre en évidence que si le dépôt de SO_2 prédomine, celui de CO_2 semble le plus dommageable pour le verre à courte échelle de temps. En effet, l'influence indirecte des produits néoformés carbonatés sur l'altération a pu être observée aussi bien pour les verres soumis au dépôt sec qu'au dépôt humide. En milieu lessivé, la formation de CaCO_3 dans les fissures va entraîner la création de contraintes, et à terme, précipiter le détachement des écailles. En milieu abrité, c'est une autre phase carbonatée, le K_2CO_3 , qui présente un impact indirect aggravant sur l'altération du verre, cette phase étant mise en cause dans la dissolution du réseau vitreux. Si la caractérisation des phases est avancée, il reste encore des points à éclaircir quand à la nature et localisation des précipités (Figure 121 - vert) et on peut envisager pour cela une détermination précise des séquences de cristallisation pour les différents sels en fonction de leurs conditions de formation. Il semble d'ailleurs que le phosphore joue un rôle particulier au sein de la couche altérée et il conviendrait de poursuivre l'étude de sa localisation précise dans le verre.

Pour le moment, l'étude des verres à long terme a montré la présence d'autres phases néoformées que celle présentent sur les verres modèles. Aussi, pour comprendre l'influence indirecte de ces phases sur l'altération à long terme, il est nécessaire de mieux connaître l'évolution de celles-ci au cours du temps (Figure 121 - violet). Pour cela, l'utilisation de modèles de précipitation/dissolution non présentés dans ce travail a été testée (par exemple avec JCHESS). Toutefois, dans la plupart des modèles existants, les volumes de dissolution ne sont pas suffisamment faibles pour pouvoir simuler les mécanismes opérant dans la couche de condensation en milieu atmosphérique. Il faut envisager la mise en place de modèles spécifiques au milieu atmosphérique qui permettront de mieux étudier l'évolution des phases néoformées.

Enfin, en vue de déterminer précisément l'origine des éléments constitutifs de ces produits d'altération, on peut envisager l'utilisation de techniques d'analyse isotopique afin de déterminer les ratios élémentaires et déterminer l'origine notamment des silicates et des phosphates.

Une meilleure évaluation des cinétiques de ces mécanismes passe ainsi par une connaissance accrue des paramètres environnementaux qui les influencent, tels que les mesures précises des volumes et pH de précipitations pour chaque site d'exposition, mais aussi comme décrit précédemment l'estimation du temps et du volume de contact entre le verre et l'eau de condensation, et enfin les humidités relatives de déliquescentes pour les mélanges de sels complexes que représentant les néocristallisations. Cette évaluation passe également par une meilleure connaissance des paramètres cinétiques et thermodynamiques intrinsèques au verre et il convient à cet effet de compléter les mesures cinétiques sur les verres anciens, comme indiqué précédemment, mais aussi de prédire l'évolution chimique du système en décrivant le mieux possible les séquences de cristallisation pour les différents sels en fonction des conditions de formation.

Index des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Variation du volume de matière en fonction de la température (Scholze 1991) | 12 |
| Figure 2 : Représentation du réseau CRN (a) (Verità 2002 modifié) et du réseau MRN (b) (Greaves 1981 modifié) | 15 |
| Figure 3 : Vitesse d'altération du verre (Frugier et al. 2008) | 18 |
| Figure 4 : Différents types de surfaces de verre (Hench 1982) | 19 |
| Figure 5 : Diagramme triangulaire représentant une classification des verres en fonction de leur composition (en % molaire) : verres haute durabilité (III), durable (IV) et peu durables(V) (Iliffe et Newton 1976 modifié)..... | 20 |
| Figure 6 : Représentation schématique d'une surface de verre (Chartier 1997) | 21 |
| Figure 7 : Taux d'altération (Decay Rate) en fonction du pH et de la nature du verre à 95°C (d'après Adams 1984)..... | 22 |
| Figure 8 : Nombre de couche d'eau présente en surface du verre en fonction de l'humidité relative (Hagymassy 1969 modifié)..... | 24 |
| Figure 9 : Méthodologie mise en place pour de l'étude comparée des verres anciens et analogues | 30 |
| Figure 10 : Site d'exposition au sommet de la tour nord de l'église Saint Eustache | 37 |
| Figure 11 : Détail des échantillons inclus (a) et rack d'exposition extérieur (b et c) | 38 |
| Figure 12 : Boîte ventilée pour l'exposition des échantillons abrités (a), détail de l'intérieur (b) . | 39 |
| Figure 13 : Schéma de l'enceinte hygrostatie | 40 |
| Figure 14 : Photographie de l'une des plaques d'exposition des verres dans les enceintes d'altération en laboratoire : les différents types et séries d'échantillons et un data logger pour la mesure de température et humidité relative. | 41 |
| Figure 15: Schéma du montage expérimental des enceintes de dissolution fonctionnant en mode dynamique | 43 |
| Figure 16: Microscope interférométrique : Schéma et fonctionnement en mode VSI (source : Roberto VARGIOLU, Hassan ZAHOUANI, Cyril Pailler-Mattei, LTDS)..... | 46 |
| Figure 17 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie) | 48 |
| Figure 18 : Cliché MEB sur une coupe d'échantillon en mode électrons rétrodiffusés, avant et après traitement d'image (Histolab®, Microvision). La zone bordée de rouge correspond à la sélection automatique de la couche altérée effectuée par le logiciel..... | 50 |
| Figure 19: Images de réalisation d'une coupe FIB sur la section transversale de l'échantillon EV1b. Echantillons perpendiculaire (a) et incliné (b) par rapport au faisceau d'ions | 52 |
| Figure 20: Graphique représentant la valeur ΔE à 3300 cm ⁻¹ d'un échantillon avant (bleu) et après (rouge) exposition. | 56 |

| | |
|---|----|
| Figure 21: Différents types de tétraèdres (Q_n) pour un verre de silice contenant des proportions variables de cations modificateurs. F : Si, le formateur de réseau (sphère en jaune) ; BO ou NBO : Oxygène, respectivement pontant ou non-pontant (sphère rouge); M : cations modificateurs | 58 |
| Figure 22: Spectre Raman ($200-1400\text{ cm}^{-1}$) des verres modèles non-exposés | 59 |
| Figure 23: Illustration de la loi de Bragg..... | 60 |
| Figure 24: Image de la position d'analyse de l'échantillon de verre modèle Si-K-Ca sur la Micro-DRX RIGAKU MSC Micromax TM0002 (a) et cliché de diffraction obtenu sur Rigaku R-Axis IV (b) | 61 |
| Figure 25 : Echantillon OU1, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée | 67 |
| Figure 26 : Echantillon OU2, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée | 68 |
| Figure 27 : Echantillon OU4, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée | 68 |
| Figure 28 : Echantillon OU5, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée | 69 |
| Figure 29 : Echantillon EV1, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée..... | 69 |
| Figure 30 : Echantillon EV2, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée..... | 70 |
| Figure 31 : Echantillon EV3, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée..... | 70 |
| Figure 32 : Echantillon SP1, face interne (a) et face externe (b), lumière réfléchiée..... | 71 |
| Figure 33 : Analyse en composante principale des compositions élémentaires des verres de vitraux, représentation des relations entre les éléments (a) et classification des échantillons (b). L'axe F1 correspond à la teneur des verres en CaO, tandis que F2 correspond aux teneurs en SiO_2 et K_2O | 75 |
| Figure 34 : Image MEB de la surface extérieure du verre OU4b, sur coupe transversale, en mode électrons rétrodiffusés..... | 76 |
| Figure 35 : Images MEB, en électrons rétrodiffusés, de la surface externe échantillons étudiés présentant une altération continue, obtenues sur des coupes transversales. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16. | 78 |
| Figure 36 : Image MEB, en électrons rétrodiffusés, de la face externe de l'échantillon SP1a | 80 |
| Figure 37 : Images MEB, en électrons rétrodiffusés, de la surface externe échantillons étudiés présentant une altération discontinue, obtenues sur des coupes transversales. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16. | 81 |
| Figure 38: Images MEB, en électrons rétrodiffusés, de la surface externe échantillons étudiés présentant une altération discontinue compacte, obtenues sur des coupes transversales. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16 | 82 |
| Figure 39 : Image MEB, en électrons rétrodiffusés, d'un détail de l'altération de la face externe de l'échantillon Ou2b, cratère et fissuration concentrique. | 82 |
| Figure 40 : Images MEB, en électrons rétrodiffusés, des dépôts en surface des échantillons étudiés. La largeur du champ est indiquée dans le Tableau 16. | 84 |
| Figure 41 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la couche modifiée du verre OU2b et profils des concentrations relatives, obtenue au MEB EDS. Le zéro en abscisses correspond à la surface du verre..... | 86 |

| | |
|---|-----|
| Figure 42 : Concentrations du verre modifié (mod) en fonction du verre sain, normalisées par la concentration initiale de silice dans les différents échantillons, pour Si (a), Fe et Al (b), K et Ca (c), Na et Mg (d), P et Mn (e), S et Pb (f). La bissectrice représente l'axe $y=x$, limite entre l'enrichissement (au dessus) et l'appauvrissement (en dessous). | 88 |
| Figure 43: Analyse en composante principale des morphologies des couches modifiées des verres de vitraux, représentation des relations entre les différents critères (a) et classification des échantillons (b) | 94 |
| Figure 44: Analyse en composante principale des relations entre la composition du verre, de la couche modifiée et la morphologie de celle-ci, représentation des relations entre les différents critères (a) et classification des échantillons (b). « I.D-alc » est l'indice de dé-alcalinisation. | 95 |
| Figure 45: Schéma de développement de l'altération dans Sterpenich 1998. | 96 |
| Figure 46: Diffractogramme de la surface de l'échantillon Ev1 | 98 |
| Figure 47: Spectres Raman obtenus pour les échantillons Ou2, Ou4, Ou5 et Ev3 entre 200 et 1400 cm^{-1} | 99 |
| Figure 48: Spectres Raman obtenus pour l'échantillon Ou4 entre 200 et 1400 cm^{-1} (a) à différents points sur le verre (b) sain (à gauche) et altéré (droite) | 100 |
| Figure 49: Spectres Raman obtenus pour l'échantillon Ou4 entre 2600 et 3800 cm^{-1} à différents points au sein de la couche modifiée (Figure 48) | 101 |
| Figure 50 : Spectres Raman obtenus pour les échantillons Ev3 et Ou2 entre 200 et 1400 cm^{-1} au sein de la couche modifiée. | 102 |
| Figure 51: Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés d'une partie de la couche altérée : de l'échantillon Ou2b (a) et Ev1b (c). Localisation des lames FIB (image en mode électron secondaire (b) ; lame 1 (verre altéré) et lame 2 (à l'interface). 1bis et 2bis sont des essais de coupe FIB non aboutis. Localisation des lames FIB (images en mode électron secondaire) dans Ev1b pour la lame 3 de verre altéré (d) et la lame 4 à l'interface (e). | 103 |
| Figure 52: Clichés MET en mode champ clair des coupes FIB des coupes réalisées pour Ev1b et Ou2b à l'interface (a et b) et dans la couche altérée (c et d). Les lames sont orientées, de gauche à droite, selon un axe parallèle à la surface et, de haut en bas, de la surface vers le cœur du verre. | 104 |
| Figure 53: Image et schémas des laminations et lamines observées sur l'échantillon OU2b | 105 |
| Figure 54: Image et schéma des laminations et lamines observées sur l'échantillon Ev1b | 106 |
| Figure 55: Image de la lame Ou2b (a), cartographie de la zone de l'image a encadrée en rouge (c) et détail de la zone cristallisée (b) (1 pixel = 25 nm) | 107 |
| Figure 56: Profil des concentrations relatives (pourcentages d'oxydes) réalisée au niveau de laminations sur la lame Ou2b repéré à l'image par la ligne rouge (largeur de l'image 200 nm) . | 107 |
| Figure 57 : Image MET en champ clair de la lame Ou2b à cœur et repères des pointés STEM. Les taches sombres circulaires sont des artéfacts (glace) créés par le refroidissement de l'échantillon. | 109 |

| | |
|--|-----|
| Figure 58 : Image de l'interface en mode champ clair pour l'échantillon Ou2b (a) et l'échantillon Ev1b | 110 |
| Figure 59 : Image en champ sombre et profil des concentrations relatives (pourcentages des éléments présents) réalisée à l'interface sur la lame Ev1b. | 111 |
| Figure 60 : Image en champ clair (a) à l'interface sur la lame 2 de l'échantillon OU2b, profil de concentration des éléments majeurs (b) (moyenné sur la bande verte) et cartographie de répartition des éléments (c) (dans le rectangle rouge); résolution : 1 pixel = 40 nm. | 111 |
| Figure 61 : Clichés de diffraction d'électrons d'un matériau monocristallin (a) d'un matériau polycristallin (b) sur la lame Ev1b. | 113 |
| Figure 62 : Fissure au sein de la couche altérée, près de l'interface dans l'échantillon Ou2b et les images de diffractions associées | 114 |
| Figure 63 : Fissure au sein de la lame 2 de l'échantillon Ou2b et les images de diffractions associées à la bande de phase cristalline au centre de l'image | 115 |
| Figure 64 : Détail de la lame Ou2b, à différents grossissements (a, b et c), centré sur une zone cristalline et cliché de diffraction associé à cette zone (d) ; rectangle rouge. Le rectangle bleu correspond à la Figure 55 b..... | 116 |
| Figure 65: Zone cristalline sur la lame Ou2b (a) et le cliché de diffraction du plomb métallique (b). | 116 |
| Figure 66 : Images en champ clair de fissures présentent à l'intérieur du verre altéré dans la lame Ev1b. Les pois ne sont que des cristaux de glace formés sous la lame. | 117 |
| Figure 67: Zone cristalline sur la lame Ev1b (a) et clichés de diffraction associés (b et c). | 117 |
| Figure 68 : Suivi de l'évolution temporelle des concentrations moyennes mensuelles sur 4 années d'expositions pour les principaux polluants atmosphériques à proximité du site d'exposition | 125 |
| Figure 69 : Valeurs de température mesurées sur le site au cours de la 4ème année d'exposition, le symbole ♦représente la moyenne, les barres verticales correspondent aux valeurs maxima et minima enregistrées au cours d'une semaine. | 126 |
| Figure 70 : Evolution horaire du pourcentage d'humidité relative au cours d'une semaine type (du 11 au 17 juin 2007) et pourcentage de temps hebdomadaire (moyenne sur les 4 années d'expositions) durant lesquels l'humidité relative enregistre des valeurs comprises dans les différents intervalles. Chaque journée commence à 00h. | 128 |
| Figure 71 : Hauteur de précipitations journalières mesurées pour les 4 années d'exposition | 129 |
| Figure 72 : Valeurs de pH des précipitations mesurées in situ au cours de la première année d'exposition des verres..... | 129 |
| Figure 73 : Evolution de l'hydratation des verres modèles, exposés à la pluie, représentée par la valeur de ΔE calculée à partir des spectres FTIR en transmission. | 131 |
| Figure 74 : Images des surfaces des échantillons de verre modèle Si-K-Ca (a) et Si-Na-Sr (b) exposés 15 jours aux précipitations. | 131 |

| | |
|--|-----|
| Figure 75 : Variation de masse des échantillons de verre modèle exposés en condition non abritée des précipitations. Les variations individuelles des échantillons sont représentées par les points et les moyennes par les lignes..... | 132 |
| Figure 76 : Image MEB en mode électrons secondaires de sulfates de calcium (a) et de débris riches en Fe (b) sur un verre Si-Na-Ca exposé 6 mois à la pluie et d'un amas de suies (c) à la surface du verre Si-K-Ca exposé à 2 mois à la pluie. | 133 |
| Figure 77 : Images MEB en mode électrons secondaires de fissures en surface des échantillons Si-K-Ca (a) et Si-Na-Sr (b) exposés 2 mois à la pluie | 133 |
| Figure 78 : Images des surfaces des verres modèles Si-K-Ca exposés aux précipitations 10 mois (a), 12 mois (b) et 36 mois (d) et Si-Na-Sr exposés aux précipitations 13 mois (c) et 36 mois (e). | 134 |
| Figure 79 : Image MEB, en mode électrons secondaires, d'une zone de lacune laissée par le départ d'une écaille (a) et détail des piqures mis au jour sur le fond de cette zone écaillée (b) sur le verre Si-K-Ca exposé 6 mois aux précipitations (d'après Gentaz <i>et al.</i> 2010) | 135 |
| Figure 80 : Images issues des interférogrammes obtenus pour les surfaces des échantillons Si-K-Ca exposés 24 mois aux précipitations, schémas explicatifs et profils (vertical, Y, et horizontal, X) associés à chaque image. Les zones orangées représentent les zones hautes et les bleues les basses..... | 137 |
| Figure 81 : Images issues des interférogrammes obtenus pour les surfaces des échantillons Si-K-Ca exposés 36 mois aux précipitations, schémas explicatifs et profils (vertical, Y, et horizontal, X) associés à chaque image. Les zones orangées représentent les zones hautes et les bleues les basses..... | 137 |
| Figure 82: Images issues des interférogrammes et schémas obtenus pour les surfaces du verre Si-K-Ca exposé aux précipitations 6 (a), 12 (b), 24 (c) et 48 mois (d). Le zéro de l'échelle colorimétrique n'est pas absolu (surface initiale) mais correspond à la hauteur moyenne pour le champ. Sur les schémas (A, B, C et D), les zones rouges correspondent à la surface initiale. | 139 |
| Figure 83 : Courbes de dispersion des différentes profondeurs des paliers mesurées pour les échantillons des verres Si-K-Ca en fonction de leur occurrence et de la durée d'exposition. L'altitude zéro correspond à la surface originelle du verre. Les bandes grises correspondent aux paliers..... | 139 |
| Figure 84 : Evolution de la perte de masse normalisée (NL) au cours du temps pour les éléments constitutifs des verres soumis à l'action de l'eau MilliQ (a) et de l'eau de pluie de synthèse (b) | 142 |
| Figure 85 : Evolution du pH au cours du temps dans les différentes cellules en statique | 142 |
| Figure 86 : Evolution de l'épaisseur théorique (en μm) de la couche lixiviée (appauvrie en K) en fonction du temps..... | 143 |
| Figure 87 : Evolution de la vitesse d'extraction de la silice et du potassium au cours du temps, pour des verres soumis au lessivage par une solution d'eau de pluie de synthèse ou d'eau milliQ, en continu (a) et cycles lessivage/séchage (b)..... | 144 |

| | |
|---|-----|
| Figure 88: Image de la surface de l'échantillon de verre modèle Si-K-Ca exposé 6 mois en conditions non abritées des pluies, et schéma explicatif (a): les points numérotés représentent les zones analysées. Spectres Raman obtenus entre 150 et 1400 cm^{-1} (b) et entre 2600 à 3800 cm^{-1} (c). | 149 |
| Figure 89 : Images et schéma explicatif de la surface d'un verre modèle Si-K-Ca exposé 36 mois en conditions non abritées des pluies (les points représentent les zones a, b, c et d analysées (a) spectres Raman obtenus entre 150 et 1400 cm^{-1} et (b) entre 2800 et 3800 cm^{-1} . Pour chaque zone on présente les spectres caractéristiques : les spectres 2 pour la zone a et 10 et 11 pour la zone d. | 150 |
| Figure 90 : Diffractogramme de la surface d'un échantillon de verre modèle Si-K-Ca exposé 36 mois aux précipitations..... | 151 |
| Figure 91 : Spectres Raman de la surface des verres Si-K-Ca exposés 36 mois montrant la présence de calcite (Annexe F)..... | 152 |
| Figure 92 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés réalisés sur des coupes transversales de verres Si-K-Ca exposés 24, 36 et 48 mois aux précipitations. Les traits pointillés orangés correspondent à la surface d'origine, le cadre correspond à la Figure 93. | 154 |
| Figure 93 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés réalisés sur une coupe transversale de Si-K-Ca exposé 36 mois aux précipitations et profils des concentrations en Si, K, Ca, Mg et Al. | 155 |
| Figure 94 : Clichés MET, en mode champ clair, des coupes FIB réalisées pour Si-K-Ca à 36 mois à l'interface (a) et dans la couche altérée (b) et détail dans cette dernière (c). | 156 |
| Figure 95 : Image en champ clair, et profil de concentrations relatives pour la lame représentative de l'interface verre sain/verre altéré pour l'échantillon Si-K-Ca exposé 36 mois aux précipitations. Le champ analysé correspond au rectangle orange. 1 pixel = 5nm | 157 |
| Figure 96 : Image en champ clair et cartographie de répartition des éléments réalisée dans la couche altérée du verre Si-K-Ca exposé 36 mois aux précipitations. Le rectangle orange montre la zone de cartographie. 1 pixel = 40 nm..... | 157 |
| Figure 97 : Images en champ clair de zones présentant à la fois des lamines dans le verre altéré et des phases cristallisées à l'intérieur des fissures. Les deux pointés bleus sur l'image (a) correspondent aux analyses du Tableau 29. | 158 |
| Figure 98 : Images de diffractions électroniques au sein des phases cristallisées localisées dans les fissures de la couche altérée. | 159 |
| Figure 99 : Variation de masse des échantillons de verres modèles exposés en condition abritée des précipitations avant (a) et après (b) rinçage des surfaces. Les variations individuelles des échantillons sont représentées par les points et les valeurs moyennes par les lignes. | 162 |
| Figure 100 : Evolution de l'hydratation des verres modèles, exposés à l'abri, représentée par la valeur de ΔE calculée à partir des spectres FTIR en transmission. | 163 |
| Figure 101 : Evolution temporelle de l'épaisseur de la couche lixiviée du verre Si-K-Ca en milieu abrité des précipitations | 164 |

| | |
|--|-----|
| Figure 102 : Cliché MEB mode électrons secondaires des dépôts présents en surface d'un verre Si-Na-Ca exposé 6 mois à l'abri des précipitations : particules biogéniques (a), carbonate complexe (b), sel sodique (c) et film (d)..... | 165 |
| Figure 103 : Masses des différents dépôts solubles et insolubles mesurés en surface des verres Si-K-Ca, Si-Na-Ca et Si-Na-Sr après 48 mois d'exposition en condition abritée des précipitations | 166 |
| Figure 104 : Masse totale des dépôts non adhérents à la surface du verre, dépôts rincés (en μg) en fonction de la masse de dépôts solubles sur le verre (en μg). | 167 |
| Figure 105 : Images en mode électrons secondaires des surfaces des verres Si-K-Ca (a) et Si-Na-Ca (b) exposés 6 mois à l'abri des précipitations..... | 168 |
| Figure 106 : Pourcentages massiques moyens des différents dépôts solubles (anions et cations) et insolubles présents sur Si-K-Ca (a), Si-Na-Sr (b) et Si-Na-Ca (c), pour les 4 années d'exposition. | 168 |
| Figure 107 : Evolution des compositions de la phase soluble des dépôts présents sur les verres Si-K-Ca (en μmol) pour les anions (a) et les cations (b). Afin d'observer exclusivement les concentrations associées aux néocristallisations et de s'affranchir du biais induit par le soiling, les valeurs obtenues pour le verre Si-Na-Ca ont été soustraites de celles des verres peu durables. | 170 |
| Figure 108 : Evolution des compositions de la phase soluble des dépôts présents sur les verres Si-Na-Sr (en μmol) pour les anions (a) et les cations (b). Afin d'observer exclusivement les concentrations associées aux néocristallisations et de s'affranchir du biais induit par le soiling, les valeurs obtenues pour le verre Si-Na-Ca ont été soustraites de celles des verres peu durables. | 171 |
| Figure 109 : Relation entre les concentrations instantanées des cations divalents et monovalents pour les verres Si-K-Ca (a) et Si-Na-Sr (b) | 171 |
| Figure 110 : Evolution temporelle du rapport des concentrations des cations modificateurs pour le verre Si-K-Ca | 172 |
| Figure 111 : Courbes de dispersion des différentes altitudes mesurées pour les quatre différents types de dépôts (Séries A, B, C et D, § 4.3.3.2) en surface des verres Si-K-Ca. L'altitude zéro correspond à la surface originelle du verre. | 187 |
| Figure 112: Images de la surface du verre Si-Na-Ca soumise à des cycles de variation d'humidité seuls, série D (a) ou en présence de K_2CO_3 , série A (b) | 189 |
| Figure 113 : Analyse en composante principale des compositions élémentaires des verres de vitraux (Figure 32 chapitre 3.2.1.) et du verre modèle peu durable Si-K-Ca, représentation des relations entre les éléments (a) et classification des échantillons (b). L'axe F1 correspond à la teneur des verres en CaO , tandis que F2 correspond aux teneurs en SiO_2 et K_2O | 195 |
| Figure 114 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés des coupes transversales de l'échantillon anciens Ev2b (a) et du verre Si-K-Ca modèle exposé 48 mois aux précipitations .. | 195 |

| | |
|---|-----|
| Figure 115 : Contributions relatives des différents facteurs atmosphériques sur l'altération des verres au cours de 4 ans d'exposition | 208 |
| Figure 116 : Image des surfaces d'Ou2d (a) et Si-K-Ca (b) exposés 12 mois aux précipitations | 210 |
| Figure 117 : Profil obtenu par microscopie interférométrique à la surface de l'échantillon Ou2c | 211 |
| Figure 118 : Cinétiques d'altération (évolution de l'épaisseur de couche lixiviée) des verres modèles soumis au dépôt sec (a) et soumis au dépôt humide (b) | 213 |
| Figure 119 : Cinétiques d'altération, extrapolées aux temps d'altération des verres anciens, obtenues à partir des verres modèles soumis au dépôt sec (a) et au dépôt humide (b). Les valeurs reportées pour les verres anciens sont les épaisseurs maximales. | 214 |
| Figure 120 : Schéma d'évolution de la couche lixiviée. Les détails de la zone bleue et de la zone rouge sont dessinés dans le schéma (a) | 216 |
| Figure 121 : Modèle mécanistique relatif à l'évolution de l'altération pour les verres silico-potassocalcique de type médiévaux. Les étapes limitantes sont représentées par les cercles colorés. . | 218 |

Index des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1: Composition des verres en % molaire (d'éléments) et %massique (d'oxydes) analyse réalisée par EMPA (Si-K-Ca) et par MEB (Si-Ca-Na) | 35 |
| Tableau 2 : Nombre d'échantillon prélevés à chaque intervalle de temps | 39 |
| Tableau 3: Composition de l'eau de pluie synthétique, en quantité de matière apportée pour 4 L de solution (n) et concentration (C) (pH initial 6.8)..... | 42 |
| Tableau 4: Conditions d'analyse des mesures par MEB | 49 |
| Tableau 5: Epaisseur de verre analysée par EPMA en fonction de la tension d'accélération | 55 |
| Tableau 6 : Nombre d'ondes associées aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O pour les espèces possédant des oxygènes non-pontants Q0 à Q3 dans la région spectrale 850 à 1150 cm ⁻¹ | 59 |
| Tableau 7: Caractéristiques de l'analyse par Chromatographie Ionique Dionex 4500i | 62 |
| Tableau 8: Caractéristiques de l'analyse par Chromatographie Ionique Metrohm IC 850 | 63 |
| Tableau 9 : Valeurs seuil de concentrations détectées par la chromatographie ionique pour les ions majeurs (en µmol/L), Form : Formates, Ox = Oxalates. | 63 |
| Tableau 10 : Valeurs seuil (en µmol/l) mesurables par ICP-AES. Seuil = 3 x concentrations du blanc (eau Ultra pure). | 64 |
| Tableau 11 : Composition chimique élémentaire du verre sain, moyenne (µ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes obtenue par MEB-EDS et paramètres qualitatifs de durabilité NBO/T et ΔG (en kcal.mol ⁻¹)..... | 74 |
| Tableau 12 : Classification des échantillons à partir des morphologies de la couche modifiée... .. | 83 |
| Tableau 13 : Composition chimique élémentaire, moyenne (µ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes et indice de dé-alcalinisation (I. Dé-Alc.) de la couche de verre modifiée. | 85 |
| Tableau 14: Matrice de proximité (Coefficient de corrélation de Pearson) | 90 |
| Tableau 15 : Composition chimique élémentaire, moyenne (µ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes des dépôts de surface | 91 |
| Tableau 16 : Largeur (en cm) des échantillons et épaisseur (en µm) des couches modifiées présentes en face externe des échantillons mesurées sur des coupes transversales. Valeurs des épaisseurs moyennes, min, max et écart type. | 92 |
| Tableau 17: Minéraux mis en évidence en surface des vitraux µDRX (en gris) | 97 |
| Tableau 18 : Composition chimique élémentaire du verre sain, moyenne (µ) et écart type (σ) en % de poids d'oxydes obtenue par STEM-EDS. | 109 |
| Tableau 19: Compositions ioniques moyennes, minimale, médiane, maximale et écart-type des eaux de pluies récoltées mensuellement sur le site pour l'année 2008-2009 (programme PIC-MAT)..... | 130 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 20 : Composition relative en % d'oxyde des zones mises au jour par le départ de ces écailles et des zones ne présentant pas d'écaille sur le verre Si-K-Ca exposé 6 mois aux précipitations | 135 |
| Tableau 21 : Rugosité arithmétique (Ra) en surface des échantillons de verre modèle Si-K-Ca (en nm) exposés 0 mois (blanc) et 24 mois aux précipitations | 136 |
| Tableau 22 : Vitesse moyenne d'altération de la silice et du potassium (en mg/cm ² /j) déterminée par Eq. 21 | 145 |
| Tableau 23 : Pertes de masse des échantillons mesurées par gravimétrie et déduites de la vitesse d'altération (V ₀) pour les verres ayant subi un lessivage continu ou des cycles d'immersion/séchage..... | 146 |
| Tableau 24 : Epaisseur de K et Si perdues au terme des 12 jours de test et ΔEp, épaisseur de la couche lixiviée restant après la dissolution du verre (ΔEp = Epaisseur (K) - Epaisseur (Si)). | 147 |
| Tableau 25 : « Vitesse de lixiviation » (ΔEp / √t), la vitesse d'évolution de la couche (V _L) et le temps de contact (t _c) entre le verre et la solution (en jours) pour les différents temps d'exposition. Valeurs calculées (a). Mesures en EPMA (b), mesures MEB (c). | 147 |
| Tableau 26 : Liste des principaux sels observés en surface des verres modèles pour différents temps d'exposition par différentes techniques | 151 |
| Tableau 27 : Epaisseur de la couche lixiviée (en μm) par EPMA. (n.a.: épaisseur > valeur max détectée)..... | 153 |
| Tableau 28 : Epaisseur des couches lixiviées des verres Si-K-Ca exposés aux précipitations calculées par analyse d'image sur les clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés et par EPMA (6 et 12 mois) | 153 |
| Tableau 29 : Composition en % de masse d'éléments de la phase cristallisée et du verre altéré localisés en Figure 97. | 158 |
| Tableau 30 : Epaisseur de la couche lixiviée (en μm) par EPMA (protocole Geotti-Bianchini 2005). | 163 |
| Tableau 31: Concentrations molaires relatives des cations modificateurs au sein du verre et des dépôts solubles (calculs opérés sur les dépôts à 48 mois)..... | 170 |
| Tableau 32 : Minéraux détectés par μDRX en surface des verres Si-Na-Sr | 173 |
| Tableau 33: Altitudes moyennes des dépressions et dépôts induits par la présence des sels, obtenus par décomposition gaussiennes des courbes de dispersion données Figure 111. Les altitudes principales sont données en gras. | 187 |
| Tableau 34 : Tableau de comparaison des phases cristallisées obtenues pour les verres de vitraux anciens et les verres modèle Si-K-Ca..... | 196 |
| Tableau 35: Vitesses de dépôts (v _d , en cm.s ⁻¹) de SO ₂ et HNO ₃ | 209 |
| Tableau 36 : Rugosités de surfaces des verres après 12 mois d'exposition aux précipitations (en nm)..... | 210 |

Tableau 37 : Vitesse d'altération moyenne (en $\mu\text{m}/\text{an}$) pour les expositions de verre modèles et les différents échantillons de verres anciens, en fonction des épaisseurs de couche altérée 213

Références Bibliographiques

- Adams P. B. (1984) - Glass Corrosion - A record of the past? A predictor of the future? - *J. Non-Crist. Solids* - 67, 193-205.
- Bettembourg J.-M. (1976) - Composition et altération des verres de vitraux anciens - *Verres Réfract* - 30, 1, 36-42.
- Bettembourg J.-M. (1989) - Les verres des vitraux du Moyen-âge. Composition et corrosion - Extraits des Actes du Colloque de Namur, Techniques et Sciences. Les Arts du Verre, 1989, Ed. Presses universitaires de Namur - 111-117.
- Bettembourg J.-M. (1991) - Les vitraux - *Analysis Magazine* - 19, 6, 43-45.
- Böhm T. (1999) - The influence of temperature, relative humidity and SO₂ concentration on weathering of glass - 5th ESG Conf., Prague - B1.49-B1.55.
- Boksay Z., Bouquet G. et Dobos S. (1968) - The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces - *Phys. Chem. Glasses* - 9, 2, 69-71.
- Brexter D. (1863) - The Encyclopaedia Britannica: a dictionary of arts, sciences and general literature - The Henry G. Allen Company.
- Brown G.E J, Farges F. et Calas G. (1995) - X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts -. In *Structure, dynamics and properties of silicate melt*, (eds. J. F. Stebbins, P. F. MacMillan, et D. B. Dingwell) Mineralogical Society of America, 32, 317-410.
- Budd S. M. et Frackiewicz J. (1961) - The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents. Part 2. Chemical equilibria at glass-solution interfaces - *Phys. Chem. Glasses* - 2, 4, 115-118.
- Bunker B. C. (1994) - Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses - *J. Non-Cryst. Solids* - 179, 300-308.
- Bunker B. C., Arnold G. W., Beauchamp E. K. et Day D. E. (1983) - Mechanisms for alkali leaching in mixed-Na-K silicate glasses - *J. Non-Crist. Solids* - 58, 295-322.
- Cailleteau C., Weigel C., Ledieu A., Barboux P. (2008) - On the effect of glass composition in the dissolution of glasses - *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 117-123.
- Chamaeides W.L. (1987): Acid dew and the role of chemistry in the dry deposition of reactive gases to wetted surfaces. *J. Geophysical Research*, 92, 11895-11911.
- Camuffo D. (1998) - Microclimate for cultural heritage - *Development in Atmospheric Science* 23, Ed. Elsevier - pp 416.
- Carmona N., Laiz L., Gonzalez J.M., Garcia-Heras M., Villegas M.A., Saiz-Jimenez C. (2006) - Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain) - *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58 (3-4), 155-161.
- Chabas A., Lombardo T., Cachier H. (2007) - Alteration des verres à vitres en atmosphère urbaine - *Pollution atmosphérique* numero special oct 07, 23-28.
- Chao Y. et Clark D. E. (1982) - Weathering of binary alkali silicate glasses and glass-ceramics - *Cer. Eng. Sci. Proc.* - Sept-oct., 458-476.
- Chartier P. (1997) - La surface du verre : bases scientifiques pour la recherche industrielle - *Verre* 3, 3, 5-13.

- Clark D. E., Dilmore M. F., Ethridge E. C. et Hench L. L. (1976) - Aqueous corrosion of soda-silica and soda-lime-silica glass - *J. Am. Ceram. Soc.* - 59, 1-2, 62-65.
- Clark D. E., Pantano C. G. Jr et Hench L. L. (1979a) - General review of Corrosion and weathering of glass - in *Corrosion of glass, Book for Industry and the Glass Industry, New York* - 1-6.
- Clark D. E., Pantano C. G. Jr et Hench L. L. (1979b) - Corrosion of glass by aqueous solutions - in *Corrosion of glass, Book for Industry and the Glass Industry, New York* - 22-39.
- Clark D. E., Pantano C. G. Jr et Hench L. L. (1979c) - Weathering - in *Corrosion of glass, Book of Industry and the Glass Industry, New York* - 40-54.
- Collongues R., Perez y Jorba M., Tilloca G. et Dallas J.-P. (1976) - Nouveaux aspects du phénomène de corrosion des vitraux anciens des églises françaises - *Verres Réfract.* - 30, 1, 43-55.
- Coupry C., Sagon G. et Lautié A. (1993) - Contribution par spectrométrie Raman à la connaissance des vitraux - *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques, Karlsruhe* - 245-249.
- Cox G. A. et Ford B. A. (1993) - The long-term corrosion of glass by ground water - *J. Mat. Sci.* -28, 20, 5637-5647.
- Cox G. A., Heavens O. S., Newton R. G. et Pollard A. M. (1979) - A study of the weathering behavior of medieval glass from York Minster - *J. Glass Studies* - 21, 54-75.
- Crovisier J.L., Advocat T., Dussaussoy J.L. (2003) - Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses) - *J. Nucl. Mater.*, 321, p. 91-109.
- Das C. R. et Douglas R. W. (1967) - Studies on the reaction between water and glass. Part. 3 - *Phys.Chem. Glasses*, 8, 5, 178-184.
- Das C.R.(1969) - Theoretical aspects of the corrosion of glass, *The glass industry*, sept., 422-427.
- Desboeufs K. (2001) - Processus de Dissolution des Aérosols Atmosphérique au sein des Gouttes d'Eau Nuageuses - Thèse de doctorat de l'Université Paris VII, 224 pp.
- Dilmore M. F., Clark D. E. et Hench L. L. (1978) - Chemical durability of Na₂O-K₂O-CaO-SiO₂ glasses - *J. Am. Ceram. Soc.* - 61, 9-10, 439-443.
- Doremus R.H.(1979) - in *Treatise on Materials Science and Technology*, 17, Tomozawa M. and Doremus R.H. Ed., Academic, New York, 41-69.
- Doremus R. H. (1975) - Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface - *J. Non-Cryst. Solids* - 19, 137-144.,
- Doremus, R. H. (1994) - *Glass Science, 2nd Edition* - John Wiley & Sons, New York - 339 pp
- Douglas R. W. et El-Shamy T. M. M. (1967) - Reactions of glasses with aqueous solutions - *J. Am.Ceram. Soc.* - 50, 1, 1-8.
- Downs R. T. (2006) - The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals - Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. 3-13.
- Drewello R. et Weißmann R. (1998) - Microbial deterioration of glass - *XVIII Int. Congress on Glass, San Francisco*
- Duffer P. (1995) - How glass reacts with water and causes surface corrosion, *Glass Industry*, avr., 22-28.

- Ebert W. L. (1993) - The effects of the leachate pH and the ratio of glass surface area to leachant volume on glass reactions - *Physics and Chemistry of Glasses* - 34, 2, 58-65.
- El-Shamy T. M. et Douglas R. W. (1972) - Kinetics of the reaction of water with glass - *Glass Technology* - 13, 3, 77-80.
- Farnan I., Grandinetti P. J., Baltisberger J. H., Stebbins J. F., Werner U., Eastman M. A. et Pines A. (1992) - Quantification of the disorder in network-modified silicate glasses - *Nature* - 358, 31- 35.
- Favez O., Cachier H., Chabas A., Ausset P. et Lefèvre R. (2006) - Crossed optical and chemical evaluations of modern glass soiling in various European environments - *Atmos Environ*, 40, 7192-7204.
- Ferm M. (2005) - Nitric acid measurement in connection with corrosion studies - *Atmospheric Environment* 39, 6664-6672.
- Fitz S. (1989) - Glass objects : causes, mechanisms and measurement of damage - *Science Technology and European Cultural Heritage, Proceeding of the European Symposium, Bologne* - 180-189.
- Frugier P. et al. (2008) - SON68 nuclear glass dissolution kinetics current state of knowledge and basis of the new GRAAL model - *Journal of nuclear materials* 380, 8-21.
- Frugier, P., Gin, S., Lartigue, J.E., Deloule, E. (2006) - SON68 Glass dissolution Kinetics at high Reaction Progress: Mechanisms accounting for the Residual Alteration Rate - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 932*, 305-312
- Fuchs D.R., Schmidt H. (1988) - Material science - New inputs in the field of preservation of historic stained glass windows, *2nd Int. Conference on non destructive testing, microanalytical methods and environment evaluation for study and conservation of works of art*, Perugia, 2, V/3.1-V/3.12.
- Fuchs D.R., Römich H., Schmidt H. (1991) - Glass sensors: assessment of complex corrosive stresses in conservation research - *Materials Issues in Art and Archaeology II*, P.B. Vandiver, J. Druzik, G.S. Wheeler Ed., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 185, 239-251.
- Fuchs D.R. et Leissener J. (1992) - Environmental monitoring using glass sensors: relevant features for small-scale mapping at monuments - *In 3a conferenza internazionale sulle prove non distributive, metodi microanalitici a indagini ambientali per lo studio e la conservazione delle opere d'arte*. 977-988.
- Gentaz L., T. Lombardo, C. Loisel, A. Chabas and M. Vallotto (2011) - Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model glass: evaluation of key factors, *Environ. Sci. Poll. Res* - 18, 291-300.
- Geotti-Bianchini F., Preo M. (1999) - Analysis of polyethylene-based cold end coating on glass containers with contact angle and IR spectroscopy, *Glastech. Ber., Glass Sci. Technol.*, 72, 11, 341-351.
- Geotti-Bianchini F., Nicole C., Preo M., Verità M. (2005) - MicroIRRS and EPMA study of the weathering of potash-lime-silicate glasses - *Rivista della stazione sperimentale del vetro*, 3, 49-61.
- Gillies K. J. S. et Cox A. (1988) - Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlisle, Part. 1. Composition of the glass and its weathering products - *Glastech. Ber. - Glass Sci. Technol.* - 61, 3, 75-84.
- Gottardi V., Guglielmi M., Della Mea G. et Gasparotto A. (1986) - Near-surface compositional changes in leached simple and mixed alkali glasses - *XIV Int. Congress on Glass* - 2, 341-348.

- Greaves G. N., Fontaine A., Lagarde P., Raoux D. et Gurman S. J. (1981) - Local structure of silicate glasses - *Nature* - 293, 611-616.
- Greaves et al. (1985) - EXAFS and structure of the glass - *J. Non-Cryst. Solids* - 71, 203.
- Greaves et al. (1990) - EXAFS for studying corrosion of glass surfaces - *J. Non-Cryst. Solids* - 120, 108.
- Guy C. (1989) - Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduits du comportement de verres basaltiques et de calcites néoformées - *Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse* - pp188.
- Hagymassy J., Bruauer S., Mickhail R. S. (1969) - Pore structure analysis by water vapor adsorption - *J. Coll. Interface Sci.* - 29 (3), 485-491.
- Hammecker C. (1993) - Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en oeuvre. - *Thèse, Université Louis Pasteur.* pp.254.
- Hamilton R.S., Revitt D.M., Vincent K.J., Butlin R.N. (1995) - Sulphur and nitrogen particulate pollutant deposition on to building surfaces - *Science of the Total Environment*, 167, 57-66.
- Hench L. L. (1977) - Physical chemistry of glass surfaces - *J. Non-Cryst. Solids* - II, 343-369.
- Hench L. L. (1982) - Glass surfaces - *J. Physique Colloque* - 43, C9-625-C9-636.
- Hench L. L. et Clark D. E. (1978) - Physical chemistry of glass surfaces - *J. Non-Cryst. Solids* - 28, 83-105.
- Houser C. A., Herman J. S., Tsong I. S. T., White W. B. et Lanford W. A. (1980) - Sodium hydrogen interdiffusion in sodium silicate glasses - *J. Non-Cryst. Solids* - 41, 89-98.
- Iliffe C. J. et Newton R. G. (1976) - Using triangular diagrams to understand the behaviour of medieval glasses - *Verres Réfract* - 30, 1, 30-34.
- Isard J. O., Allnatt A. R. et Melling P. J. (1982) - An improved model of glass dissolution - *Phys.Chem. Glasses*, 23, 6, 185-189.
- Isard J. O. et Müller W. (1986) - Influence of alkaline earth ions on the corrosion of glasses - *Phys. Chem. Glasses* - 27, 2, 55-58.
- Jantzen C. M. et Plodinec M. J. (1984) - Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability - *J. Non-Cryst. Solids* - 67, 207-223.
- Jupille J. (2001) - La surface du verre : structure et physico-chimie, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 2, Série IV, 303-320.
- Krumbein W.E., Urzi C.E. et Gehrman C. (1991) - Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass. - *Geomicrobiol. J.* 9, 139-160.
- Lanford W. A., Davis K., Lamarche P., Laursen T. et Groleau R. (1979) - Hydration of soda-lime glass - *J. Non-Cryst. Solids* - 33, 249-266.
- Lebedev A.A. (1940) - Structure des verres d'après les données de l'analyse aux rayons X et l'examen des propriétés optiques, *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., Ser. Phys.*, 4, 584-587.
- Lefèvre R.-A., Grégoire M., Derbez M. et Ausset P. (1998) - Origin of sulphated grey crusts on glass in polluted urban atmosphere : stained glass windows of Tours Cathedral (France) - *Glastech. Ber. - Glass Sci. Technol* - 71, 3, 75-80.
- Libourel G., Barbey P., Chaussidon M. et Brown. L. (1993) - Caractérisation microstructurale et chimique de l'altération des vitraux de la Cathédrale Saint-Gatien de Tours et de l'église Sainte-

Catherine d'Oppenheim - *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques, Karlsruhe* - 227-236.

Lipfert F.W. (1989) - Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings - *Atmos. Environ.* 23, 415-429.

Livingstone R. (1992) - In *Proceedings of the 7th International congress on Deterioration and Conservation of Stone* - Eds. Delgado Rodrigues J., Henriques F. and Jeremias T., Lisbonne.

Lombardo T. (2002) - Mécanisme d'altération du verre calco-sodique en atmosphère urbaine polluée - Thèse de doctorat de L'Université Paris XII, Val-de-Marne - pp.252.

Lombardo T., Ionescu A., Lefevre R.-A., Chabas A., Ausset P. (2005) - Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modeling - *Atmospheric Environment*, 39, 989-997.

Lombardo T., Lefevre R.A., Chabas A., Ausset P., Cachier H., Ionescu A., (2005) - Characterisation of particulate matter deposition inducing soiling of modern glass - Air Pollution and Cultural Heritage - EC International Workshop - Sevilla, Spain, 1-3 December 2003 - In Saiz-Jimenez, C. (Ed.), European Commission International Workshop Air Pollution and Cultural Heritage, Sevilla, Spain. Balkema, A.A. Publisher, Leiden, The Netherlands , 209-215

Lombardo T., Ionescu A., Chabas A., Lefèvre R.-A., Ausset P., Candau Y. (2010) - Dose-response function for the soiling of silica-soda-lime glass due to dry deposition - *Science of The Total Environment*, 408 (4), 976-984.

Lombardo T., Loisel C., Gentaz L., Chabas A., Verità M., Pallot-Frossard I. (2010) - Long term assessment of atmospheric decay of stained glass windows - *Corrosion engineering science and technology*, 45, (5), 420-424.

Marabelli M., Sautopadre P. et Verità M. (1993) - Influence of external protective glazing upon conservation of the medieval stained glass window in Orvieto Cathedral - *Rivista della Staz.Sper. Vetro* - 3, 137-144.

Melcher M., Schreiner M., Kreislova K. (2008) - Artificial weathering of model glasses with medieval compositions - an empirical study on the influence of particulates - *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 49 (6), 346-356.

Melcher M. (2007) - Quantification of the influence of the atmospheric pollution on weathering of low-durability potash-lime-silica glasses - *Pollution atmosphérique*, 32-36.

Melcher M. et Schreiner M. (2006) - Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses - *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 368-379.

Müller W. (1992) - Corrosion phenomena of medieval stained glasses - *XVI Int. Congress. on glass, Madrid* - 1, 219-239.

Müller W., Torge M. et Adam K. (1995) - Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses : the gel layer - *Glastech. Ber. - Glass Sci. Technol.* - 68, 9, 285-292.

Munier I. (2000) - Impact de la pollution atmosphérique urbaine sur l'altération de verres modèles de faible durabilité - *Thèse de doctorat de l'Université Paris XII*, pp.319.

Munier I., Lefevre R.-A., Losno R. (2002a) - Atmospheric factors influencing the formation of neocrystallisations on low durability glass exposed to urban atmosphere - *Glass technology*, 43C, 114-124.

Munier I., Lefèvre R.A., Geotti-Bianchini F., Verità M. (2002b) - Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses - *Glass Technology*, 43(6) 225-237.

- Mysen B. O. et Frantz J. D. (1994) – Silicate melts at magmatic temperature : *in-situ* structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units - *Contrib.Mineral. Petrol.* 117, 1.
- Mysen B. O. et Richet P. (2005) – Silicate glasses and melts : Properties and structure – Developments in Geochemistry 10 - Elsevier – Amsterdam.
- Newton R. (1975) - The weathering of medieval window glass - *J. Glass Studies* - 17,161-168.
- Newton R.G., Bettebourg J.M., 1976, Effects of repeated condensation, *CMVA News Letter*, 22, 9-10.
- Newton R. et Davison S. (1989) - Conservation of glass - *Ed. Butterworth Heinemann* – pp. 318.
- Newton R. G. et Fuchs D. (1988) - Chemical compositions and weathering of some medieval glasses from York Minster. Part 1 - *Glass Tech.* - 29, 1, 43-48.
- Newton R. G. and Paul A. (1980) - A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical compositions - *Glass Tech.*- 21, 6, 307-309.
- N. N. (1993) Analyse des effets corrosifs de conditions environnementales complexes sur les matériaux – Exposition de capteurs de verres – VDI RICHTLINIEN 3955.
- Paul A. (1977) - Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach - *J. Mat. Sci.* - 12, 2246-2268.
- Peltenburg E. (1971) - Some early developments of vitreous materials - *World archaeology*, 3 (1), 6-12.
- Perez y Jorba M., Dallas J. P., Collongues R., Bahezre C. et Martin J. C. (1984) - La corrosion atmosphérique d'un verre du Moyen-Age. Rôle du phosphore dans le mécanisme d'altération. - *Rivista della Staz. Sper. Vetro* - 5, 121-130.
- Perez y Jorba M., Tilloca G., Michel D. et Dallas J. P. (1975) - Quelques aspects du phénomène de corrosion des vitraux anciens des églises françaises -*Verres Réfract.*, 29, 2, 53-63.
- Perez y Jorba M., Mazerolles L., Michel D., Rommeluere M., Bahezre J.C. (1993) - Etude du processus d'altération des vitreux de la Cathédrale de Tours. Analyse des verres. Rôle des éléments mineurs. Etude des grisailles, *1er Colloque du Programme Franco- Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques, Karlsruhe*, 213- 219.
- Petit J.-C., Della Mea G., Dran J.-C., Magonthier M.-C., Mando P. A. et Paccagnella A. (1990) - Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals - *Geochimica et Cosmochimica Acta* - 47, 805-815.
- Pierson W.R., Brachczek W.W., Gorse R.A. Jr., Japar S.M. and Nobeck J.M. (1986): On the acidity of dew. *J. Geophysical Research*, 91, 4083-4096.
- Price C, Brimbelcombe P: Preventing salt damage in porous materials, In *Preventive conservation, practice, theory and research*, (Eds. Roy A, Smith P), International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London (1994)90-93.
- Rana M. A. et Douglas R. W. (1961a) - The reaction between glass and water. Part 1. Experimental methods and observations - *Phys.Chem. Glasses* - 2, 6, 179-195.
- Rana M. A. et Douglas R. W. (1961b) - The reaction between glass and water. Part. 2 Discussion of the results - *Phys. Chem. Glasses* - 2, 6, 196-205.
- Richet P. (2000) - L'âge du Verre – Découvertes Gallimard Techniques 399 – Gallimard – Evreux.

- Robinet, L., Coupry, C., Eremin, K. et Hall, C. (2006) - The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses. - *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 789-797.
- Römich H. (2000) - Simulation of corrosion phenomena of historical glasses on model glasses : an update, *Riv. della Staz. Sper. Vetro*, 6, 9-14.
- Römich H. (1999) - Laboratory experiment to simulate corrosion on stained glass windows, in *The Conservation of Glass and Ceramics*, Ed. par N.H. Tennent, James & James, London, 57-65.
- Römich H., Aerts A., Janssens K. et Adams F. (1999) - Simulation of corrosion phenomena of glass objects on model glasses - *XVIII Int. Congress on Glass, San Francisco*.
- Römich H., Leissner J. et Böhm T. (1998) - Monitoring of environmental effects with glass sensors - *Proc. UN/ECE Workshop Quantification of Effects of Air Pollutants on Materials, 24-27 mai 1998* - 165-171.
- Sabbioni C. (2003) Mechanisms of air pollution damage to stone, *In: The effects of air pollution on the built environment*, P. Brimblecombe - Ed., Imperial College Press, London, 289-334.
- Salem A. A. et Grasserbauer M. et Schreiner M. (1994) - Study of corrosion processes in glass by a multitechnique approach. Part 1. Atomic absorption spectroscopy, atomic emission spectroscopy and scanning electron microscopy - *Glass Technology* - 45, 2, 89-96.
- Sanders D. M. et Hench L. L. (1973) - Mechanisms of glass corrosion - *J. Am. Ceram. Soc.* - 56, 7, 373-377.
- Scholze H. (1982) - Chemical durability of glass - *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52, 91-103.
- Scholze H. (1989) - The chemistry of glass surfaces - *XV Int. Congress on Glass, Leningrad* - 302-326.
- Scholze H. (1991) - Glass : Nature, Structure, and properties - Ed. Springer-Verlag - pp454.
- Schreiner M. (1997) - Corrosion attack on potash-lime-silica-glass with medieval composition, Draft report n°27, *UN-ECE International Co-operative Programme on Effects on Materials, including historic and cultural monuments*, pp. 63.
- Schreiner M., Melcher M. (1988) - Deterioration of stained medieval glass by atmospheric attack, Part 1. Scanning electron microscopic investigations of the weathering phenomena - *Glastech. Ber. - Glass Sci. Technol.* - 61, 7, 197-204.
- Sen S. et Tooley F. V. (1955) - Effect of Na₂O/K₂O ratio on chemical durability of alkali-lime-silica glasses - *J. Am. Ceram. Soc.* - 38, 5, 175-177.
- Sikiotis D. and Kirkitsos P. (1995) - The adverse effects of nitrates on stone monuments - *Sci. Total Env.* 171, 173-182.
- Smets B.M.J., Lommen T.P.A., 1983, The role of molecular water in the leaching of the glass, *Phys. and Chem. of Glasses*, 24, 1, 35-36.
- Smets B. M. J. et Tholen M. G. W. (1985) - The pH dependence of the aqueous corrosion of glass - *Phys. Chem. Glasses* - 26, 3, 60-63.
- Staudigel, H., R.A. Chastain, A. Yayanos et W. Bourcier (1995) - Biologically mediated dissolution of glass. - *Chemical Geology*, 126, 147-154.
- Stella, A. et Verità, M. (1994) - EPMA analysis of float glass surfaces - *Mikrochim. Acta* 114, 475-480.
- Steiger M, Dannecker W: Hygroskopische Eigenschaften and Kristallisationverhalten von Salzgemischen. In *Jahresberichte Steinzerfall: Steinkonservierung 1993*, (Ed. Sneathlage R), Ernst & Sohn, Berlin (1995) 115-128.

- Steiger M. (2003)- Salts and Crusts. - In: Brimblecombe P. (ed.): Air Pollution Reviews – Vol. 2: *The Effects of Air Pollution on the Built Environment*. Imperial College Press, London, 133–181 (ISBN 1-86094-291-1).
- Sterpenich J. (1998) - Altération des vitraux médiévaux, contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement - *Thèse de l'Université Nancy I* – pp. 461.
- Sterpenich J. et Libourel G. (1997) - Les vitraux médiévaux : caractérisation physico-chimique de l'altération - *Techne* - 6, 70-78.
- Sterpenich J. et Libourel G. (2001) - Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices - *Chemical Geology* 174, 181–193.
- Sterpenich J. et Libourel G. (2006) - Water diffusion in silicate glasses under natural weathering conditions: evidence from buried medieval stained glasses - *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 5446–5451.
- Stroncik, N. A., et H.-U. Schmincke (2001) - Evolution of palagonite: Crystallization, chemical changes, and element budget - *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 2, doi:10.1029/2000GC000102.
- Tang I.N., Munkelwitz H: Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmospheric Environment*, 27a, 4, 467-473.
- Tidblad J. (2001) UN ECE ICP-Materials: Dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure.
- Touray J.-C. (1980) - La dissolution des minéraux, aspects cinétiques - *Ed. Masson* – pp. 109.
- Tournié A., Ricciardi P., Colomban Ph. (2008) - Glass corrosion mechanisms: A multiscale analysis - *Solid State Ionics* 179, 2142–2154.
- Verità M. (2002) - Modern and ancient glass: nature, composition and deterioration mechanisms - *In Materials of cultural heritage in their environment, Edipuglia* 8.
- Vernaz E. Y. et Jacquet-Francillon N. (1997) - Altération des verres par l'eau - *Verre* - 3, 3, 14-20.
- Verney-Carron A. (2008) Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires – *Thèse de l'université de Rennes* 1.
- Walters H.V., Adams P.B. (1975) - Effects of humidity on the weathering of glass, *J. Non- Cryst. Solids*, 19, 183-199.
- Warren B.E. (1934) – X-ray determination of the structure of glass - *J. Am. Ceram. Soc*, 54, 249.
- Warren B.E. (1937) - X-ray determination of structure of liquid and glass, *Jour. Appl. Phys.*, 8,10, 654-655.
- Warren B.E. (1942) - The basic principles involved in the glassy state, *Jour. Appl. Phys.*, 13, 602-610.
- Warren B. E. et Bischof J. (1938) - The structure of silica glass by X-ray diffraction studies - *J. Am. Ceram. Soc.* - 21, 2, 49-54.
- Wexler A., Hasegawa S. (1954) - Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0 °C to 50 °C - *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.)* 53 (1), 19-26
- Wexler AS, Seinfeld JH: Second generation inorganic aerosol model. *Atmospheric Environment*, 24A (1991) 2731-2748.
- Wong J. et Angell C. A. (1976) – Glass structure by spectroscopy. Dekker.

Wright A. C. (1988) – Neutron and X-ray amorphography. - *J. Non-Crist. Solids* - 106, 1- 16.

Wright A. C. (1994) - Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica : what have we learned from 60 years of diffraction studies ? - *J. Non-Crist. Solids* - 179, 84- 115.

Wyant J.C. (1995) - Computerized interferometric measurement of surface microstructure - Proc. SPIE 2576, pp.122-130.

Yeghicheyan D. et al. (2001) A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS 4 (NRC – CNRC), *The journal of Geostandards and Geoanalysis* 25.

Youssefi A. et Paul A. (1978) - Influence of complexing agents and nature of buffer solution on the durability of glass. Part 2. Effect of EDTA, ethyl alcohol, and sugar in the leach solution - *Glass Tech.*, 19, 6, 166-170.

Zachariensen W. H. (1932) - The atomic arrangement in glass - *J. Am. Chem. Soc.* - 54, 3841-3851.

Zarzycki J. (1981) - La surface des verres -*Verres Réfract.*, 35, 1, 21-30.

Zarzycki J. (1982) - Les verres et l'état vitreux - *Ed. Masson* – pp. 391.

Zarzycki J. (1984) - Le verre et l'eau - *Rivista della Staz. Sper. Vetro* - 5, 17-28.

Annexes

Long term assessment of atmospheric decay of stained glass windows

T. Lombardo^{*1}, C. Loisel², L. Gentaz¹, A. Chabas¹, M. Verita³ and I. Pallot-Frossard²

Several studies indicate that the decay of medieval stained glass windows is related to both the glass composition and the characteristics of the environment. The kinetics of the decay processes has been always described through experiences performed in aqueous confined conditions, which are obviously not encountered in real condition. A research programme has been set up in order to assess the kinetics of atmospheric weathering. The long and short term weathering has been studied through respectively ancient glass fragments and glass analogues exposed in the field. This paper presents the preliminary results of the long term. A characterisation of the morphology and chemical modification induced by weathering has been performed. Results will be used in the next step to build up a model of long term atmospheric weathering kinetics.

Keywords: Stained glass windows, Atmospheric environment, Weathering

This paper is part of a special issue on corrosion of archaeological and heritage artefacts

Introduction

As any other kind of material glasses constituting stained glass windows undergo a more or less severe damage, which results from the interaction between the glass matrix (intrinsic factors) and the environment (extrinsic factors).

Several researches have been performed to understand the weathering of silicate glasses in aqueous solutions, especially in confined conditions¹⁻⁴ demonstrating that glasses undergo two kinds of deterioration processes: leaching (selective dissolution) and corrosion (congruent dissolution). In the case of leaching, the cations (glass modifiers) present in the glass matrix are gradually extracted from the network and substituted by hydrogenated species (H^+ , H_3O^+ , H_2O) according to a diffusion process^{1,2} and obeying to a square root kinetics.^{1,3-5} Leaching leads to the formation of a hydrated layer, enriched in silanol groups ($=Si-OH$) and depleted in cations, at the upper most surface of the glass.^{1,6}

The corrosion process takes place in basic condition, leading to the destruction of the siloxane groups ($Si-O-Si$) forming the glass network^{3-5,7} and to the precipitation of corrosion products (formation of a gel layer in which ion diffusion is quite active). The kinetics of corrosion in confined aqueous solution is linear.⁵ While corrosion acts on all glasses no matter their composition,⁸ leaching is strongly dependent on it. In general, pure silica glasses are considered inert; the progressive addition of cations results in durable (low proportion of cations) and low

durable ones (higher proportion of cations).^{7,9-11} These two processes are strongly influenced by the pH of the solution.^{3-5,7,8,10,12,13}

Glasses used in the medieval age to build up stained glass windows, were usually made of silica and high amount of alkali and alkaline-earth elements (mainly K, Ca, Mg, Na). The result is that most of these glasses, considered as low durable ones, underwent weathering processes because of their interaction with the atmosphere. Evidence of both leaching and corrosion are largely found in ancient medieval stained glass windows.¹⁴⁻²³ Studies have shown that a hydrated leached layer is formed and progressively a fissure network is formed into it, allowing the water to diffuse and the weathering to progress toward the bulk glass in a finger-like manner.^{9,18} In general, microcracks are area favourable to the development of weathering.⁸ Corrosion attack results in a more or less uniform pitting of the glass surface. Pits can also form inside the uppermost modified layer. Beside leaching and corrosion, new deterioration forms were observed on ancient stained glass windows; indeed gypsum crusts developed at their outdoor surface.¹⁵⁻¹⁹ Crusts are formed by a complex interaction between the cations extracted from the glass, atmospheric gases (CO_2 , SO_2)^{19,20-22} and particulate matter.¹⁷ Finally, several researches have demonstrated that atmospheric pollutants, climate parameters (temperature, relative humidity and rain), are involved in all weathering processes affecting medieval glasses.²⁰⁻²⁵

Although a lot of researches have been performed in the domain of the deterioration of stained glass window glasses, several issues need to be deeply investigated. In particular, the kinetics of the glass atmospheric weathering has to be determined, as up to now all the studies are based on the results obtained in aqueous solutions.

¹LISA, Université Paris 12 et Paris 7, CNRS, France

²Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, LRMH, France

³Laboratorio di Analisi dei Materiali Antichi, LAMA, Italy

*Corresponding author, email: toliana.lombardo@lisa.univ-paris12.fr

To answer this question, a program funded by the French Ministry of Culture and Communication (PNRCC) has been set up. It is based on a field exposure of analogue glasses joined with an environmental survey of several key parameters to access the short term deterioration; while long terms deterioration has been studied on ancient medieval glasses issued from different sites. This paper focuses on the results of the long term weathering and illustrates several examples of ancient deteriorated glass fragments issued from fourteenth century stained glass windows.

Materials and methods

Fragments of glass of stained glass windows come from two French historical monuments: the cathedral of Notre-Dame of Evreux (three samples, Ev1–3) and the Abbey of Saint-Ouen in Rouen (five samples, Ou1–5) (Table 1). In both cases, samples are dated back to the fourteenth century and present evidence of weathering, more or less intense. They correspond to glasses removed during restoration work in the 60–70 s, and stored in appropriate conditions, at the Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

Only uncoloured glasses have been selected as they were more abundant and because of their similarity with the uncoloured analogue glasses exposed in the field to access weathering in the short term. A first observation of these fragments performed under optical microscopy (Leica DMRM) allowed eliminating Ou1 because it is characterised by numerous scratches indicating that a cleaning by brush was performed during previous restoration at an undefined date. As the main goal of this research is to assess the kinetics of weathering, an exact estimation of the time span during which the weathering took place is essential. Of course, for all the other samples, an error on the weathering timing is possible, because of previous restorations, reuse of glass pieces, flaking off of microfragments. Therefore, results have to be interpreted carefully.

On each of the four samples, thus selected (Ev1, Ou2, Ou4, Ou5), two small fragments (a, b), (about 1–1.5 cm² area) have been sampled, far enough from the lead frame, and prepared as cross-sections to be further

investigate by scanning electron microscopy (SEM). Analyses have been performed using a JEOL JSM-6301 F linked with EDX (Link ISIS 300, Oxford) allowing the detection of elements with $Z \geq 5$. The analytical conditions were as follows: acceleration tension: 20 kV; working distance: 15 mm; dead time: 20–30%; energy calibration: K_{α} Cu.

The theoretical durability of each glass has been estimated through the calculation of both NBO/T (Non-Bridging Oxygen/Tetrahedrons)²⁶ and ΔG_{hyd} (free hydration energies)^{26–28} values using the SEM–EDX chemical composition of the bulk glass.

For the exact quantification of the thickness of the modified layer, images of the entire sample, taken by SEM in backscattering mode at a constant magnification ($\times 200$ to $\times 400$), were processed using image analysis software (Histolab, Microvision). For each photo, the area occupied by the modified layer (darker than the bulk glass) was measured, and then the average thickness was calculated based on the approximation of a rectangular homogeneous layer. The operation was repeated for each photo. Although this calculation smoothes part of the heterogeneity of the modified layer (in particular, it might neglect the rare areas with no visible weathering), it has the advantage of a more rapid and complete investigation of the whole sample.

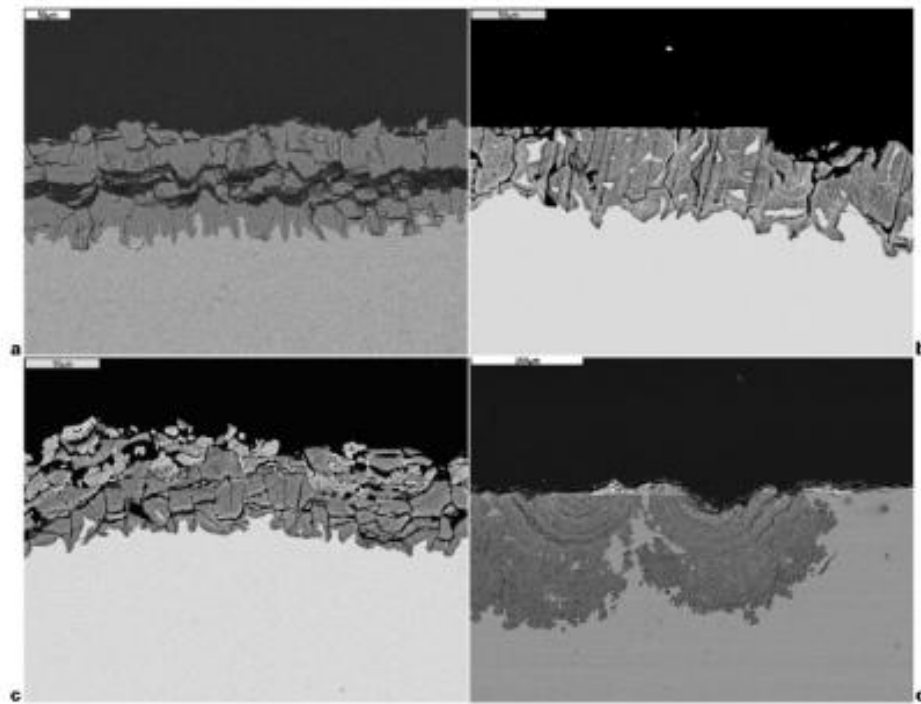
Results and discussion

Elemental analyses (SEM–EDX) on cross-sections of samples Ou2b, Ou4b, Ou5a and Ev1b, allowed accessing the chemical composition of the bulk glass (Table 2).

Whatever the glass, their composition is quite complex: Si, K and Ca are the main constituents. Furthermore, they contain a large spectrum of elements with similar concentrations for all glasses: magnesium (~7%), phosphorus (3.6–4.5%); sodium (about 1.9–2.5%), aluminium and manganese (0.7–1.3%). Iron was detected in low amount in all samples (0.3–0.8%) with the exception of Ou4b. Traces of chlorine are observed in Ou5a (~0.4%) (not reported in Table 2) and lead (0.1%) is found in Ou2b. Although, sulphur has been detected, the high standard deviation values do not allow any conclusion.

Table 1 Macroscopic description of fourteenth century glass fragments

| Provenance | Name | Colour | Dimension (shape) | Observations |
|-------------------------------|------|---------------------------|-------------------------|--|
| Notre Dame d'Evreux Cathedral | Ev1 | Uncoloured | 12 × 6 cm (pentagon) | Opaque external face. Pits on the internal face only |
| | Ev2 | Red | 8 × 3.5 cm (triangular) | Opaque external face and several scratches at the internal face |
| | Ev3 | Uncoloured + silver stain | 7 × 3 cm (rectangular) | Opaque external face, corrosion pits at both internal and external faces |
| Saint Ouen Abbey in Rouen | Ou1 | Uncoloured | 18 × 7 cm (rectangular) | Internal face more opaque than external one. Pits, craters and irisation at the external face, regular and numerous scratches are also observed. |
| | Ou2 | Uncoloured | 15 × 6 cm (lozenge) | Both external and internal faces are opaque and present craters. A grisaille is present at both faces. |
| | Ou3 | Yellow | 6 × 4.5 cm (pentagon) | Numerous craters on the external face, rare craters on the internal one |
| | Ou4 | Uncoloured | 7 × 3 cm (irregular) | Opaque external face. Pits on the internal face |
| | Ou5 | Uncoloured | 7 × 4 cm (rectangular) | Opaque external face. Pits on the internal face only |



1 Images (SEM) (back scattering mode) of modified layers present at external surface of samples a Ev1b, b Ou4b, c Ou5a and d Ou2b

In general, all four glasses are characterised by low silicon content (<57.8%) and quite high proportion of calcium and potassium, indicating their low durability, as confirmed by their high NBO/T (higher than 1) and ΔG_{hyd} (between -13.2 and -16.6 kcal mol $^{-1}$) values (Table 3). For comparison, for a durable Si-Ca-Na (Planilux) NBO/T and ΔG_{hyd} are 0.82 and -4.4 kcal mol $^{-1}$ respectively.

All samples present a modified layer at the uppermost surface at their external and internal sides. However, only results on external side, in contact with the outdoor

atmospheric environment, are presented. The investigation of the morphology of these layers shows a quite complex situation; although some similarities exist, a certain internal (for the same sample) and external (among different samples) heterogeneity is observed. Indeed, all samples present a more or less continuous layer (Fig. 1a-d) characterised by an extremely variable thickness (Table 3) as deeply deteriorated zones coexist with less weathered or rare non weathered ones. In backscattering mode, for all samples, these layers are darker when compared to the bulk glass (Fig. 1), and are

Table 2 Elemental composition (mean and standard deviation, σ) of bulk glass, of leached layer (LL) and $\Delta_{bulk} = ([LL] - [Bulk])/[Bulk]$ (in wt-% of oxides) of samples Ou2b, Ou4b, Ou5a and Ev1b analysed by SEM-EDX

| | | | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ | PbO |
|------|-----------------|----------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|------|
| Ou2b | Bulk | Mean | 2.53 | 6.81 | 0.98 | 57.76 | 3.6 | 0.18 | 12.7 | 13.79 | 0.70 | 0.6 | 0.1 |
| | | σ | 0.17 | 0.48 | 0.18 | 2.64 | 0.26 | 0.15 | 1.23 | 0.92 | 0.12 | 0.15 | 0.01 |
| | LL | Mean | 1.01 | 1.14 | 1.65 | 74.09 | 2.67 | 0.66 | 1.38 | 11.43 | 2.28 | 1.00 | 2.35 |
| | | σ | 0.24 | 0.74 | 0.27 | 7.35 | 1.55 | 0.45 | 1.1 | 5.15 | 2.26 | 0.25 | 2.09 |
| | Δ_{bulk} | | -0.6 | -0.83 | 0.69 | 0.28 | -0.2 | 3.82 | -0.89 | -0.17 | 2.25 | 0.66 | 23.7 |
| Ou4b | Bulk | Mean | 1.89 | 6.80 | 1.33 | 54.64 | 4.52 | 0.26 | 17.05 | 12.34 | 1.09 | ... | ... |
| | | σ | 0.26 | 0.59 | 0.09 | 2.41 | 0.22 | 0.18 | 1.03 | 0.63 | 0.13 | ... | ... |
| | LL | Mean | 0.70 | 1.87 | 2.01 | 82.29 | 3.91 | 2.47 | 3.59 | 2.21 | 0.98 | ... | 1.18 |
| | | σ | 0.25 | 0.57 | 0.12 | 4.98 | 1.57 | 0.67 | 2.2 | 2.04 | 0.42 | ... | 1.18 |
| | Δ_{bulk} | | -0.63 | -0.73 | 0.51 | 0.51 | -0.14 | 8.45 | -0.79 | -0.82 | -0.1 | ... | ... |
| Ou5a | Bulk | Mean | 2.59 | 7.03 | 1.30 | 53.61 | 4.5 | 0.28 | 16.73 | 11.73 | 1.02 | 0.76 | ... |
| | | σ | 0.23 | 0.33 | 0.17 | 2.86 | 0.19 | 0.23 | 1.80 | 1.01 | 0.11 | 0.11 | ... |
| | LL | Mean | 1.04 | 1.82 | 1.96 | 77.89 | 4.16 | 5.11 | 1.80 | 4.13 | 0.81 | 1.12 | ... |
| | | σ | 0.29 | 0.94 | 0.34 | 15.3 | 1.3 | 10.1 | 1.78 | 6.65 | 0.47 | 0.24 | ... |
| | Δ_{bulk} | | -0.6 | -0.74 | 0.5 | 0.45 | -0.1 | 17.2 | -0.58 | -0.89 | -0.65 | -0.21 | ... |
| Ev1b | Bulk | Mean | 2.49 | 7.33 | 0.73 | 52.98 | 4.15 | 0.20 | 16.93 | 13.4 | 1.33 | 0.31 | ... |
| | | σ | 0.09 | 0.11 | 0.11 | 0.512 | 0.18 | 0.06 | 0.52 | 0.18 | 0.11 | 0.16 | ... |
| | LL | Mean | 1.14 | 2.70 | 1.09 | 82.46 | 1.97 | 2.19 | 4.48 | 3.02 | 0.64 | 0.58 | ... |
| | | σ | 0.68 | 2.07 | 0.27 | 14.6 | 1.14 | 0.98 | 6.3 | 5.38 | 0.48 | 0.26 | ... |
| | Δ_{bulk} | | -0.54 | -0.63 | 0.49 | 0.56 | -0.53 | 9.89 | -0.74 | -0.77 | -0.52 | 0.66 | ... |

very likely enriched in hydrogenated species, suggesting a leaching process. The weathering front (boundary between the modified layer and the bulk glass) present a finger like morphology, associated with a network of fissures perpendicular to the glass surface and acting as preferential paths through which atmospheric fluids can diffuse inside the bulk glass and eventually react with glass cations to form precipitates. For three samples (Ou4b, Ou5a and Ev1) the layer is characterised by an intense fissure network (parallel and perpendicular to the original surface) (Fig. 1a–c) isolating portion of the leached layer in a puzzle like pattern. Sulphur rich deposit appears at the uppermost part of sample (Ou4b and Ev1b) or inside the fissure network (Ou5a, Fig. 1c). Moreover, the original surfaces of these samples is, in some cases, missing testifying of a flaking off of a brittle leached layer leading to an extreme variability of the thickness and at its quite limited extent. Sample Ou2 differs significantly from the other, indeed its layer has a laminated pattern and each lamina (few nm thick) seems to have a different chemical composition (Ca enrichment). Some pits and craters, at different stages of their formation, are also observed inside the leached layer (Fig. 1d). They are formed in the later stages of weathering and seem more related to corrosion processes. With the exception of pitted areas, the original surface of this glass is quite well conserved, probably protected by the presence of an exogenous deposit or of a *grisaille*. As a consequence, the thickness of the modified layer measured on this sample is much higher than for the other ones (maximum 228 μm), despite the fact that, its chemical durability, in view of its NBO/T, ΔG_{hyd} , SiO_2 , K_2O and CaO concentrations, is higher than for the other three glasses. Indeed, for these latter, the lower thickness values only give a partial view of the weathering experienced as an important loss of material is observed. Several hypotheses could be addressed to explain this loss. First, it is due to a mechanical process occurred during either the sample preparation or a past restoration (not documented). Second, the flaking off of these leached layers might testify of the fact that, since the beginning of its formation, they have a weak structure (e.g. more porous), thus during their growth, fractures can easily develop isolating portions of it and causing an intense flaking off. These hypotheses are in agreement with the higher theoretical low durability (based on their chemical composition) of these three samples.

The chemical characterisation of these layers has been undertaken, the mean values and their standard deviations are reported in Table 2. It has to be noticed that, due to the technique used, these values have to be

Table 3 NBO/T, ΔG_{hyd} (kcal mol^{-1}) and thickness of leached layer (mean, min., max., standard deviation σ and median) of samples OU2b, OU4b, OU5a and Ev1b

| Sample | NBO/T | ΔG_{hyd} | Thickness of the leached layer, μm | | | |
|--------|-------|-------------------------|---|------|-------|----------|
| | | | Mean | Min. | Max. | σ |
| Ou2b | 1.08 | -13.2 | 83.2 | 5.8 | 228.9 | 5.1 |
| Ou4b | 1.14 | -16.1 | 36.3 | 18.8 | 52.9 | 10.2 |
| Ou5a | 1.17 | -15.8 | 40.9 | 0.0 | 79.6 | 22.9 |
| Ev1b | 1.32 | -16.6 | 66.6 | 41.8 | 83.2 | 15.4 |

considered as indicative of the chemical changes occurred on glass and not as a quantification of the exact composition of the leached layers. For instance hydrogenated species cannot be quantified by SEM-EDX.

An overall picture of the situation can be drawn. Indeed, for all samples, the mean composition of these layers compared to the bulk glass is strongly depleted in K, Ca, Mg, Na, P and Mn (except Ou2b), and relatively enriched in Si and slightly in Al. They are also generally enriched in Fe except for Ou5a. A general S enrichment (atmospheric supply) is observed on all samples, associated or not with crystal precipitations. A gradient of concentrations is detected inside these layers (high standard deviation values), the modification (depletion-enrichment) being, for most of the elements, the strongest close to the glass surface and attenuating towards the bulk. Frequently, Ca behaviour differs since its concentration strongly fluctuates inside the leached layer alternating Ca highly depleted zones to areas of intense Ca accumulation (especially for Ou2b). In some cases, these latter corresponds to areas of S enrichment with crystal aggregates (gypsum or anhydrite?) precipitated in the fissure network present in the leached layer (Fig. 1c). In other cases, no visible crystallisations are observed in the Ca enriched areas, which appear as laminae or isolated microspots brighter (in backscattering mode) than the surrounding layer (Fig. 1a), the enrichment in silicon is relatively less important in these areas. Finally, a lead enrichment is observed on sample OU2b and very luckily linked to the diffusion of this element from the *grisaille* present at the glass surface.

Comparing the mean concentrations of the leached layer and of the bulk, K extraction varies from 70 to 90% (slightly less for Ou5a). This similarity, allow rejecting the hypothesis of a removal of the leached layer during the cross-section preparation, as, due to the observed chemical gradient, lower values should be found in the case of removal of the uppermost part of the sample Ou4b–5a and Ev1b. Na and Mg concentrations are reduced of 50–80% depending on the glass. Phosphorus concentrations decrease of $\sim 15\%$ for Ou2–4–5 and $\sim 52\%$ for Ev1. Calcium modifications vary from highly depleted samples (Ou4 and Ev1, 80–90%) to less depleted one (Ou2b, 17%). This latter observation is in agreement with the fact that an important variation of Ca is observed in the modified layer and suggests of a re-precipitation of this element or a differential extraction.

Conclusions

In order to study the weathering processes affecting medieval glass induced by their interaction with the surrounding atmosphere, fragment of ancient stained glass windows (fourteenth century) issued from two historical buildings, the Cathedral of Notre-Dame of Evreux and the Saint-Ouen Abbey in Rouen, have been analysed by SEM-EDX.

All glasses are Si–Ca–K in composition and contain quite constant proportions of other elements (Mg, Na, P, Mn, Al, Fe). They are all characterised by the presence of a leached layer depleted in cations such as K, Ca, Na, Mg, P and Mn, and relatively enriched in Si and Al and Fe. The morphology of this layer is different for each glass and presents a more or less homogenous distribution within the sample. Extremely fractured and

brittle layers have been observed as well as compact and laminated ones. Evidence of corrosion has been found in this latter.

At a first glance, these preliminary results seem to indicate a discrepancy between the theoretical durability of the glass and the observed weathering, showing that the situation is quite complex as a large number of factors (different initial glass structures, variety of microenvironments, undocumented restorations, etc.) are involved in weathering processes. Therefore, a large panel of sample is necessary to better quantify long term glass weathering. All results, thus obtained, will be integrated in a model describing atmospheric weathering kinetics.

Acknowledgement

The authors thank the French Ministry of Culture and Communication for funding this research via the 'national research program for the comprehension and conservation of Cultural Heritage materials' (PNRCC).

References

1. R. H. Doremus: in 'Treatise on materials science and technology', (ed. M. Tomozawa and R. H. Doremus), Vol. 17, 41–69; 1979, New York, Academic.
2. B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen: *Phys. Chem. Glasses*, 1983, **24**, (1), 35–36.
3. J. Zarzycki: 'Le verre et l'état vitreux', 391; 1982, Paris, Masson.
4. R. W. Douglas and T. M. M. El-Shamy: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, **50**, 1–8.
5. H. Scholze: 'Glass, nature, structure and properties', 454; 1991, New York, Springer-Verlag.
6. L. L. Hench: *J. Non-Cryst. Solids*, 1975, **19**, 27–39.
7. C. R. Das and R. W. Douglas: *Phys. Chem. Glasses*, 1967, **8**, (5), 178–184.
8. M. Verità: in 'Scienze e materiali del patrimonio culturale: the material of cultural heritage in their environment', (ed. R. A. Lefèvre), Vol. 8, 119–132; 2006, Bari, Edipuglia.
9. R. G. Newton and D. Fuchs: *Glass Technol.*, 1988, **29**, (1), 43–48.
10. L. L. Hench and D. E. Clark: *J. Non-Cryst. Solids*, 1978, **28**, 83–105.
11. G. A. Cox, O. S. Heavens, R. G. Newton and A. M. Pollard: *J. Glass Studies*, 1979, **21**, 54–75.
12. J. O. Isard and A. R. Patel: *Glass Technol.*, 1981, **22**, (6), 247–250.
13. B. C. Bunker: *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **179**, 300–308.
14. H. Römlich: *Riv. Stazione Sper. Vetro*, 2000, **6**, 9–14.
15. M. Perez Y Jorba, L. Mazerolles, D. Michel, M. Roumeliere and J. C. Balzerre: Proc. 1er Coll. Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques, Karlsruhe, S. Freiherr von Welck Germany, March 1993, 213–219.
16. J. M. Beltenbourg: *Verres Réfractaires*, 1976, **30**, (1), 36–42.
17. R.-A. Lefevre, M. Gregoire, M. Derbez and P. Ausset: *Glass Sci. Technol.*, 1998, **71**, 75–80.
18. J. Sterpenich and G. Libourel: *Technic*, 1997, **6**, 70–78.
19. P. Barbay, J. Sterpenich and G. Libourel: Proc. 2nd Coll. Programme Franco-allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques, J.-F. Filtz, Bonn, Germany, December 1996, 61–71.
20. R. G. Newton and S. Davison: 'Conservation in glass', 318; 1989, Oxford, Butterworth and Heinemann.
21. I. Munier, R.-A. Lefevre and R. Losno: *Glass Technol.*, 2002, **43C**, 114–124.
22. M. Schreiner: *Glass Sci. Technol.*, 1988, **61**, (7), 197–204.
23. H. Römlich: in 'The conservation of glass and ceramics', (ed. N. Tennent), 57–65; 1999, London, James & James.
24. M. Melcher and M. Schreiner: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **379**, 628–639.
25. M. Melcher and M. Schreiner: *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**, 368–379.
26. C. M. Jantzen and M. J. Piodonec: *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, **67**, 207–223.
27. A. Paul: *J. Mater. Sci.*, 1977, **12**, 2246–2268.
28. R. G. Newton and A. Paul: *Glass Technol.*, 1980, **21**, (6), 307–309.

Annexe B : Données EnvironnementalesConcentrations des ions en solution en $\mu\text{mol/L}$ pour les pluies recueillies sur le site de St Eustache

| | | F | Cl | Br | NO ₃ | PO ₄ | SO ₄ | HCO ₃ | OH | Na | NH ₄ | K | Ca | Mg | H ₃ O |
|------------------|----------------|------------|--------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------|--------------|-----------------|------------|-------------|------------|------------------|
| St eust 1 | oct-08 | 0,0 | 22,5 | 1,0 | 23,8 | 1,1 | 22,4 | 2,0 | 0,0 | 21,8 | 23,5 | 2,5 | 50,0 | 3,4 | 1,0 |
| st eust 2 | nov-08 | 0,1 | 147,2 | 1,7 | 71,0 | 1,9 | 54,7 | 1,9 | 0,0 | 128,7 | 59,9 | 6,1 | 100,4 | 18,9 | 1,1 |
| st eust 3 | déc-08 | 0,0 | 99,0 | 2,0 | 34,7 | 1,6 | 31,9 | 1,6 | 0,0 | 92,1 | 75,0 | 4,8 | 60,3 | 10,0 | 1,3 |
| st eust 4 | janv-09 | 0,1 | 128,9 | 1,4 | 48,0 | 1,6 | 35,6 | 4,0 | 0,0 | 119,9 | 67,4 | 4,7 | 59,5 | 7,9 | 0,5 |
| St eust 5 | févr-09 | 0,0 | 82,3 | 1,7 | 41,8 | 1,9 | 31,1 | 4,8 | 0,0 | 79,3 | 61,3 | 4,2 | 54,9 | 6,5 | 0,4 |
| st eust 6 | mars-09 | 0,7 | 216,7 | 2,2 | 89,2 | 2,6 | 83,5 | 25,1 | 0,1 | 194,9 | 100,5 | 12,6 | 199,4 | 24,1 | 0,1 |
| St eust 7 | avr-09 | 0,1 | 30,0 | 1,7 | 94,7 | 2,7 | 48,6 | 11,8 | 0,1 | 30,0 | 133,6 | 13,6 | 151,1 | 8,7 | 0,2 |
| St eust 8 | mai-09 | 0,1 | 19,3 | 1,3 | 70,1 | 2,5 | 29,2 | 7,9 | 0,0 | 20,3 | 117,0 | 7,7 | 68,7 | 4,9 | 0,3 |
| St eust 9 | juin-09 | 16,1 | 19,9 | 1,1 | 35,6 | 2,0 | 17,3 | 3,8 | 0,0 | 23,1 | 74,3 | 6,6 | 50,5 | 4,5 | 0,5 |
| st eust 10 | juil-09 | 19,8 | 69,7 | 1,7 | 84,3 | 3,2 | 39,5 | 10,0 | 0,1 | 67,9 | 82,5 | 17,1 | 168,4 | 11,3 | 0,2 |
| st eust 11 | août-09 | 106,2 | 131,3 | 3,2 | 227,9 | 4,1 | 90,1 | 2,5 | 0,0 | 141,5 | 150,3 | 34,2 | 268,0 | 25,9 | 0,8 |
| st eust 12 | sept-09 | 0,0 | 124,1 | 2,5 | 91,8 | 5,1 | 42,4 | 50,1 | 0,3 | 122,1 | 391,1 | 16,4 | 101,9 | 16,0 | 0,0 |
| St eust 13 | oct-09 | 0,0 | 63,5 | 1,4 | 42,1 | 6,9 | 41,1 | 31,6 | 0,2 | 64,4 | 301,0 | 17,8 | 68,2 | 8,2 | 0,1 |

Concentrations mensuelles des polluants gazeux et particulaires en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mesurés au site d'exposition de St Eustache (Airparif)

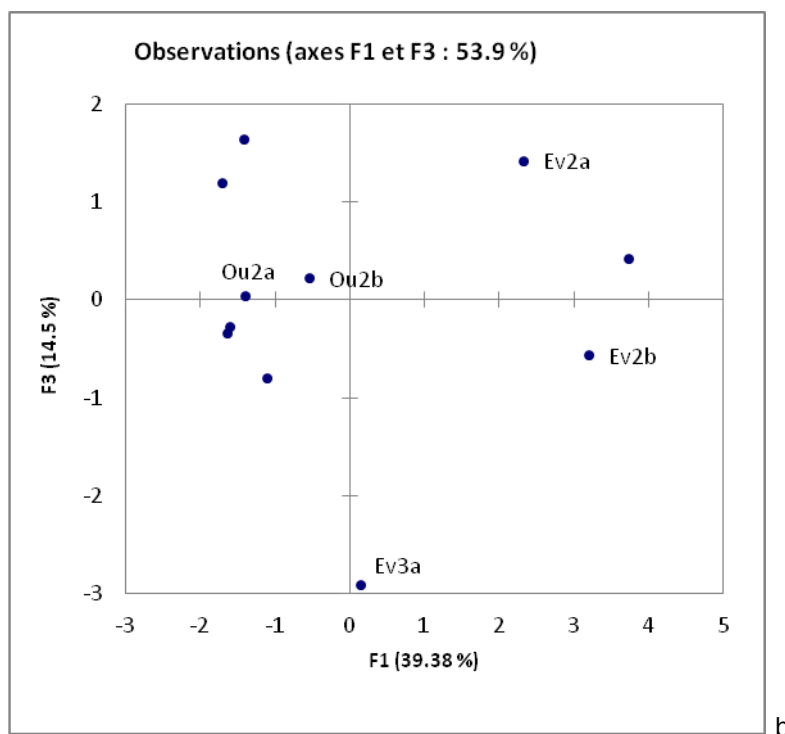
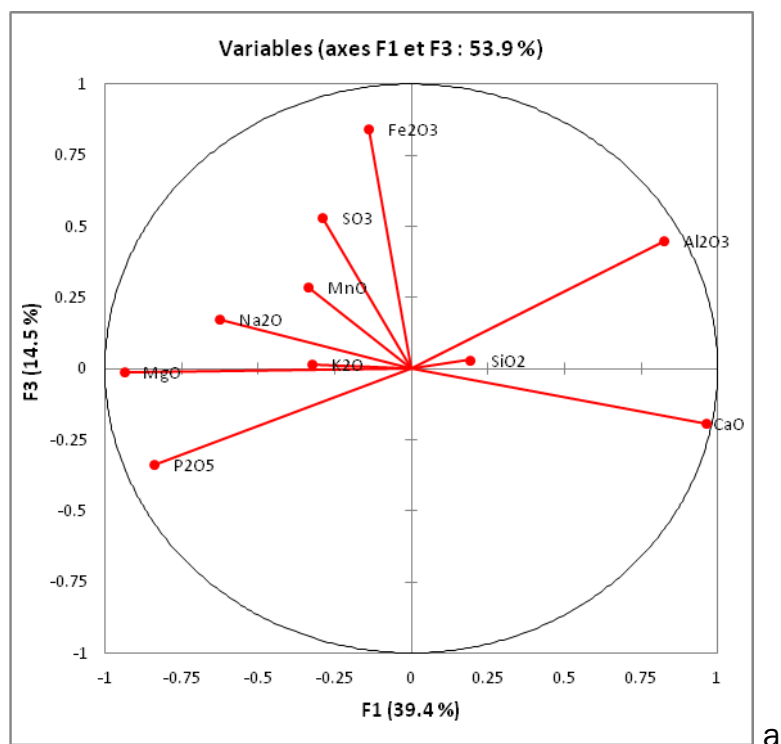
| Mois | NO | NO ₂ | O ₃ | PM10 | PM 2,5 | SO ₂ |
|----------|----------------|-----------------|----------------|-------|--------|-----------------|
| févr.-07 | 13 décembre | 41,29 | 22,61 | 28,8 | 13,29 | 5,52 |
| mars-07 | 13,55 | 45,58 | 34,03 | 31,68 | 13,83 | 6,65 |
| avr.-07 | 7,5 | 43,8 | 57,47 | 47,72 | 15,67 | 6,69 |
| mai-07 | 4,35 | 27,32 | 54,45 | 24,43 | 12,5 | 2,98 |
| juin-07 | 4,5 | 26,93 | 53,3 | 25,46 | 12,86 | 2,22 |
| juil.-07 | 4,06 | 23,29 | 44,58 | 18,24 | 8,69 | 1,82 |
| août-07 | 4,61 | 26,03 | 44,74 | 21,4 | 10,24 | 2,1 |
| sept.-07 | 9,67 | 34 | 32 | 25,13 | 11,17 | 3,33 |
| oct.-07 | 17,5 | 41,52 | 13,39 | 37,17 | 29,02 | 7,1 |
| nov.-07 | 24,69 | 43,73 | 16,21 | 29,75 | 20,88 | 9,04 |
| déc.-07 | 43,5 | 56,1 | 16,76 | 38,62 | 31,17 | 10,45 |
| janv.-08 | 16,52 | 47,42 | 22,26 | 26,03 | 19,87 | 5,63 |
| févr.-08 | 20,93 | 55,76 | 19,72 | 32,21 | 23,25 | 6,55 |
| mars-08 | 5,65 | 36,90 | 43,68 | 17,90 | 8,56 | 4,29 |
| avr.-08 | 6,57 | 39,17 | 51,97 | 25,41 | 14,62 | 4,98 |
| mai-08 | 4,71 | 37 | 63,33 | 27,59 | 14,67 | 2,75 |
| juin-08 | 3,86 | 28,16 | 61,28 | 27,05 | 14,74 | 1,96 |
| juil.-08 | 3,43 | 25,31 | 59,01 | 24,50 | 11,68 | 1,65 |
| août-08 | 2,73 | 23,36 | 47,98 | 20,25 | 13,39 | 1,20 |
| sept.-08 | 8,76 | 37,43 | 32,84 | 25,78 | 16,20 | 1,36 |
| oct.-08 | 24,11 | 45,36 | 18,88 | 29,45 | 16,48 | 3,13 |
| nov.-08 | 18,07 | 43,27 | 15,81 | 23,41 | 16,36 | 2,95 |
| déc.-08 | 21,58 | 46,66 | 11,45 | 28,69 | 19,46 | 4,18 |
| janv.-09 | 27,56 | 56,33 | 14,63 | 41,24 | 34,73 | 7,02 |
| févr.-09 | 16,89 | 51,35 | 19,52 | 31,13 | 24,31 | 4,49 |
| mars-09 | 9,09 | 46,26 | 41,13 | 32,43 | 20,42 | 2,51 |
| avr.-09 | 6,17 | 40,83 | 51,27 | 34,57 | 25,72 | 2,90 |
| mai-09 | 8,30 | 30,22 | 51,07 | 23,31 | 14,59 | 1,85 |
| juin-09 | 3,36 | 25,44 | 60,76 | 22,23 | 16,78 | 1,41 |
| juil.-09 | 4,68 | 22,78 | 52,43 | 21,37 | 12,08 | 1,54 |
| août-09 | 4,31 | 24,11 | 58,21 | 25,33 | 14,41 | 2,26 |
| sept.-09 | 11,78 | 34,59 | 35,32 | 33,18 | 20,00 | 2,62 |
| oct.-09 | 19,68 | 38,56 | 19,14 | 31,12 | 18,59 | 3,23 |
| nov.-09 | 10,54 | 37,85 | 25,80 | 23,11 | 21,71 | 1,96 |
| déc.-09 | 17,15 | 46,93 | 15,11 | 26,54 | 23,45 | 3,74 |
| janv.-10 | 19,15 | 49,26 | 15,32 | 35,03 | 25,18 | 6,47 |
| févr.-10 | 9,80 | 44,59 | 29,67 | 29,89 | 22,33 | 3,75 |
| mars-10 | 8,63 | 41,21 | 38,80 | 29,73 | 19,89 | 2,84 |
| avr.-10 | 7,74 | 40,45 | 47,58 | 35,22 | 16,37 | 3,04 |
| mai-10 | 3,65 | 29,80 | 51,84 | 27,15 | 15,87 | 2,11 |
| juin-10 | 3,45 | 29,84 | 56,59 | 27,53 | 18,13 | 1,17 |
| juil.-10 | 2,70 | 20,51 | 52,55 | 20,74 | 10,92 | 1,27 |
| août-10 | 4,06 | 20,62 | 41,43 | 15,20 | 12,88 | 0,84 |
| sept.-10 | 11,39 | 34,84 | 32,90 | 23,15 | 16,24 | 1,11 |
| oct.-10 | 13,14 | 38,46 | 20,80 | 25,43 | 18,66 | 2,01 |
| nov.-10 | 11,99 | 35,61 | 18,09 | 24,11 | 21,58 | 2,63 |
| déc.-10 | 19,30 | 43,75 | 12,42 | 28,42 | 23,44 | 5,47 |
| janv.-11 | 12,99 | 46,00 | 22,02 | 28,29 | 24,72 | 5,77 |
| févr.-11 | 14,72 | 47,51 | 26,68 | 30,39 | 22,33 | 4,93 |

Annexe C : Protocole de lavage du matériel préalablement aux analyses en phase liquide

- | | |
|---------------------------------|---|
| Dans la salle de préparation | <ul style="list-style-type: none">- Lavage au liquide vaisselle/eau ;- 3 rinçages à l'eau ;- 3 rinçages à l'eau osmosée (eau dépourvue de la majorité des sels minéraux, métaux lourds et aux toxiques comme les nitrates) ;- Trempage dans des solutions à 2% de surfactant ionique (Décon®) pendant 24 heures ;- 3 rinçages à l'eau osmosée ;- Trempage dans des solutions d'acide chlorhydrique à 2% pendant 1 heure minimum ;- 3 rinçages à l'eau osmosée ; |
| En salle blanche | <ul style="list-style-type: none">- 3 rinçages à l'eau milli-Q (eau ultra pure) ;- Trempage dans de l'eau milli-Q pendant 48 heures minimum ;- 4 rinçages à l'eau milli-Q ;- Séchage pendant une journée sous une hotte à flux laminaire ;- Séchage pendant une heure à l'étuve ;- Protection jusqu'aux analyses dans un sac en plastique hermétiquement fermé. |

Annexe D : Compléments aux analyses en composante principale

Analyse en composante principale des compositions élémentaires des verres de vitraux (représentation des relations entre les éléments (a) et classification des échantillons (b)). L'axe F1 correspond à la teneur des verres en CaO, tandis que F3 correspond aux teneurs en oxydes métalliques (Fe, Al et Mn)



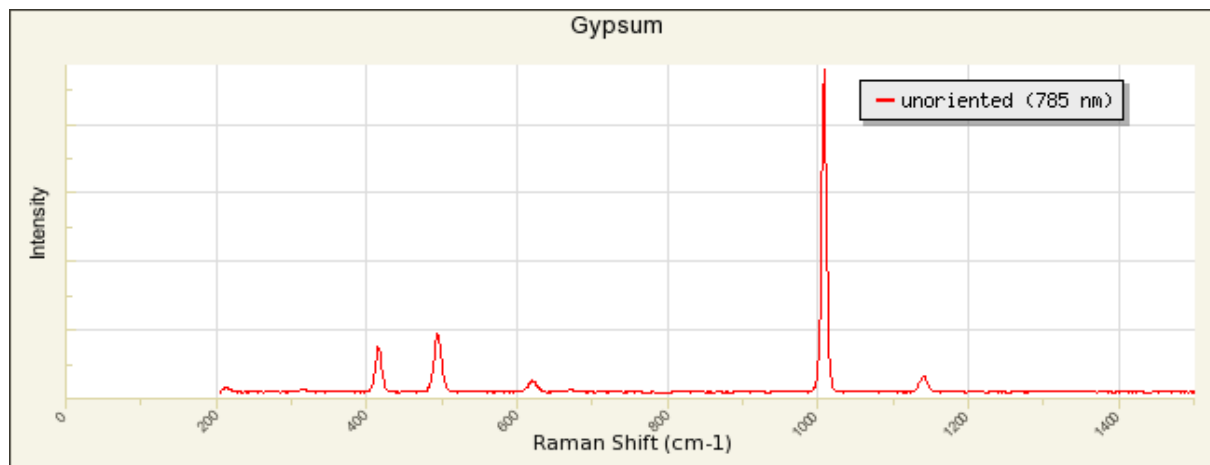
Annexe E : Composition de la couche modifiée des verres anciens (sans éléments exogènes)

Valeurs des concentrations des différents éléments constitutifs des verres en pourcentages d'oxydes relatifs dans la couche modifiée calculés sans les éléments exogènes

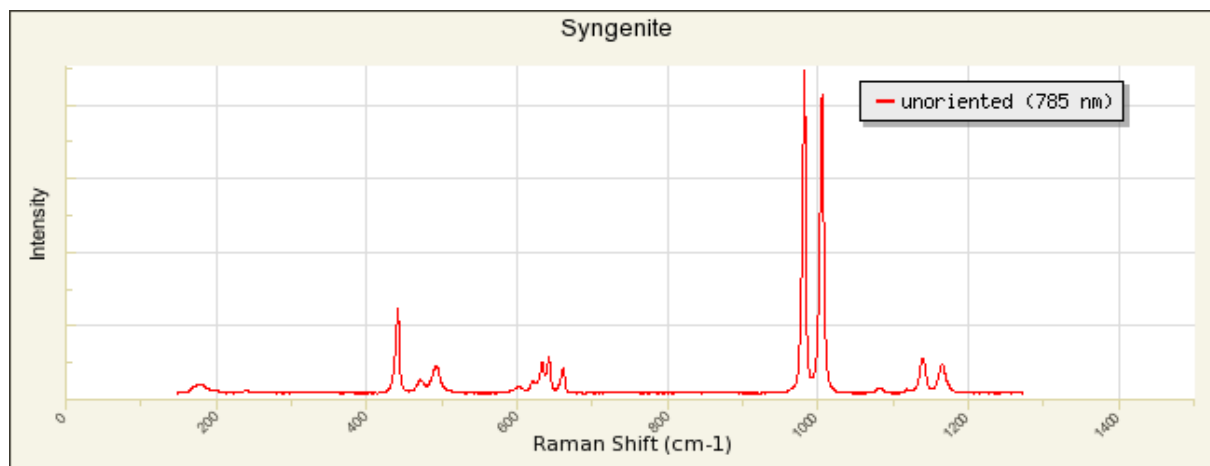
| % oxyde | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | K ₂ O | CaO | MnO | Fe ₂ O ₃ |
|---------|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------|-----|--------------------------------|
| Ou1a | 1,9 | 1,2 | 6,4 | 72,7 | 8,5 | 1,2 | 6,4 | 0,1 | 1,6 |
| Ou2a | 1,6 | 2,4 | 2,2 | 81,7 | 3,0 | 2,5 | 5,3 | 0,7 | 0,5 |
| Ou2b | 1,0 | 1,1 | 1,8 | 76,5 | 3,0 | 1,4 | 11,8 | 2,4 | 1,0 |
| Ou4b | 0,7 | 1,9 | 2,0 | 84,3 | 4,0 | 3,7 | 2,3 | 1,0 | 0,0 |
| Ou5a | 1,1 | 1,9 | 2,1 | 82,3 | 4,4 | 1,9 | 4,3 | 0,8 | 1,2 |
| Ou5b | 1,1 | 2,6 | 1,9 | 79,7 | 5,4 | 3,6 | 3,5 | 1,0 | 1,1 |
| Ev1a | 1,4 | 2,8 | 0,9 | 75,2 | 6,5 | 3,7 | 6,8 | 2,4 | 0,3 |
| Ev1b | 1,1 | 2,8 | 1,1 | 84,1 | 2,0 | 4,6 | 3,1 | 0,6 | 0,6 |
| Ev2a | 0,9 | 2,4 | 3,6 | 73,9 | 2,2 | 9,0 | 6,4 | 0,8 | 0,8 |
| Ev2b | 0,3 | 1,6 | 4,3 | 82,9 | 2,0 | 4,2 | 4,7 | 0,0 | 0,0 |
| Ev3b | 1,2 | 1,5 | 0,0 | 86,1 | 2,9 | 2,7 | 4,6 | 0,3 | 0,6 |

Annexe F : Spectres RAMAN de référence des minéraux obtenus sur la base de donnée RRUFF (<http://rruff.info/>)

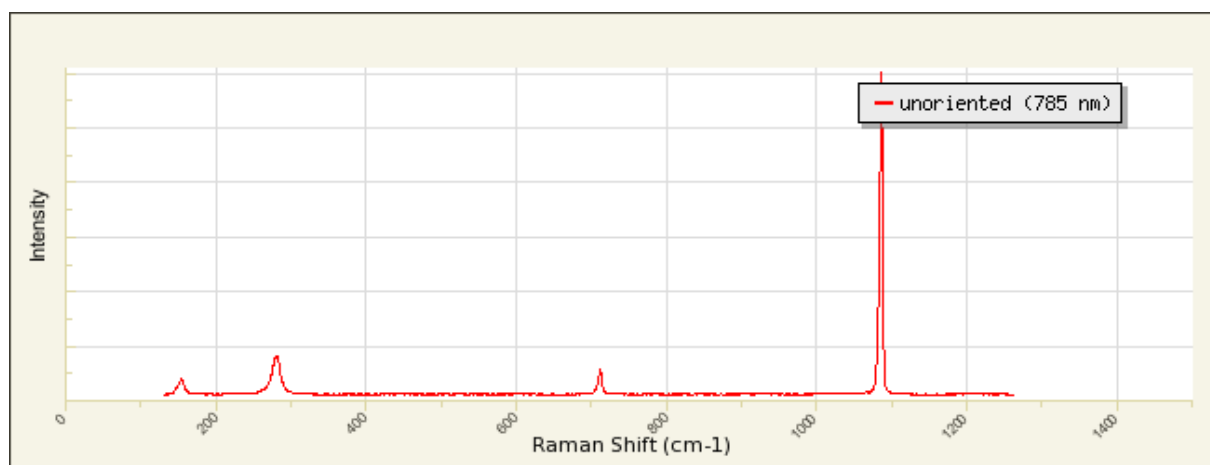
Gypse



Syngénite

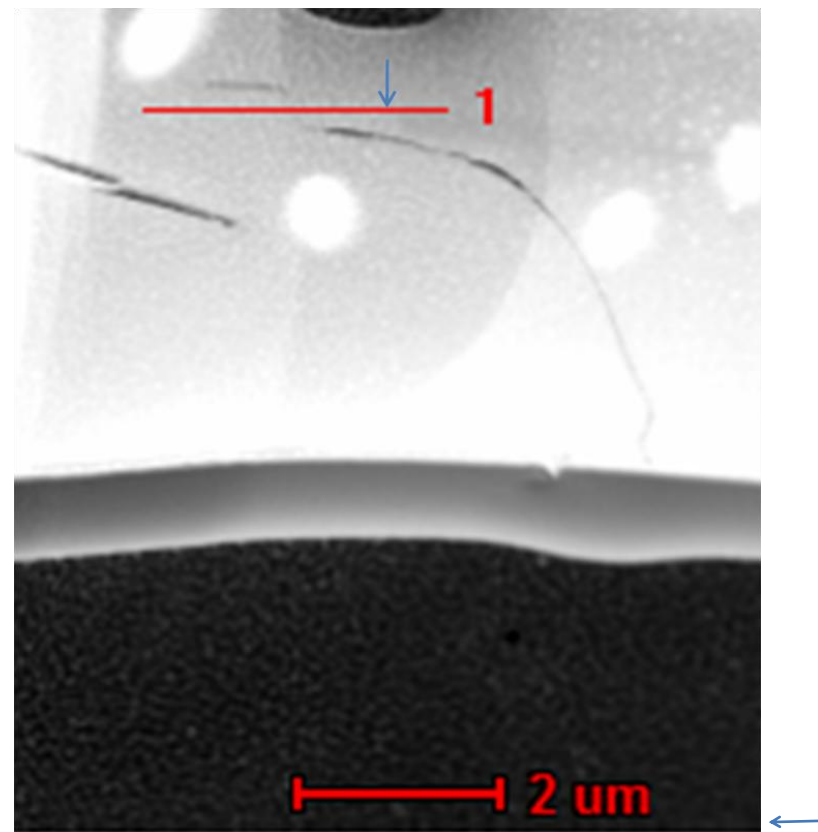
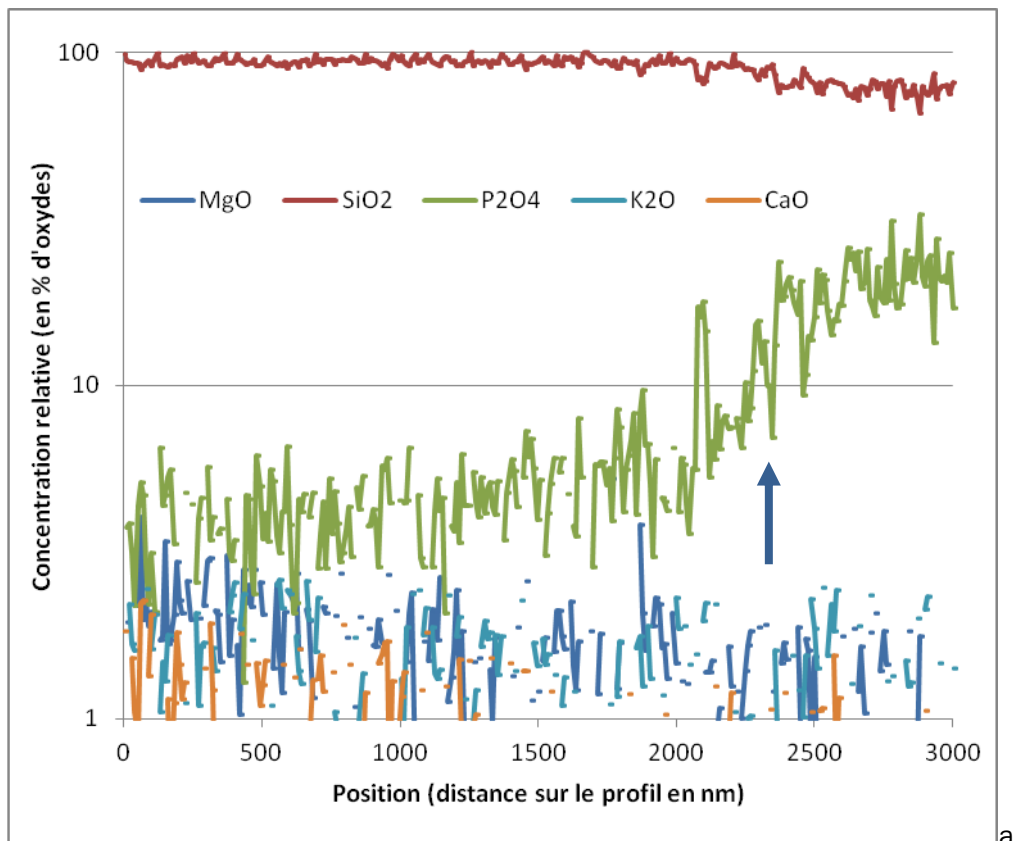


Calcite



Annexe G : Complément aux analyses MET pour les verres anciens

Profil des concentrations relatives (a) (pourcentages d'oxydes) réalisée dans le verre altéré avant l'interface sur le verre Ev1b repéré à l'image en champ clair (b) par la ligne rouge (largeur 3 μm). La flèche bleue repère sur le profil et à l'image le début de la zone fortement concentrée en phosphore

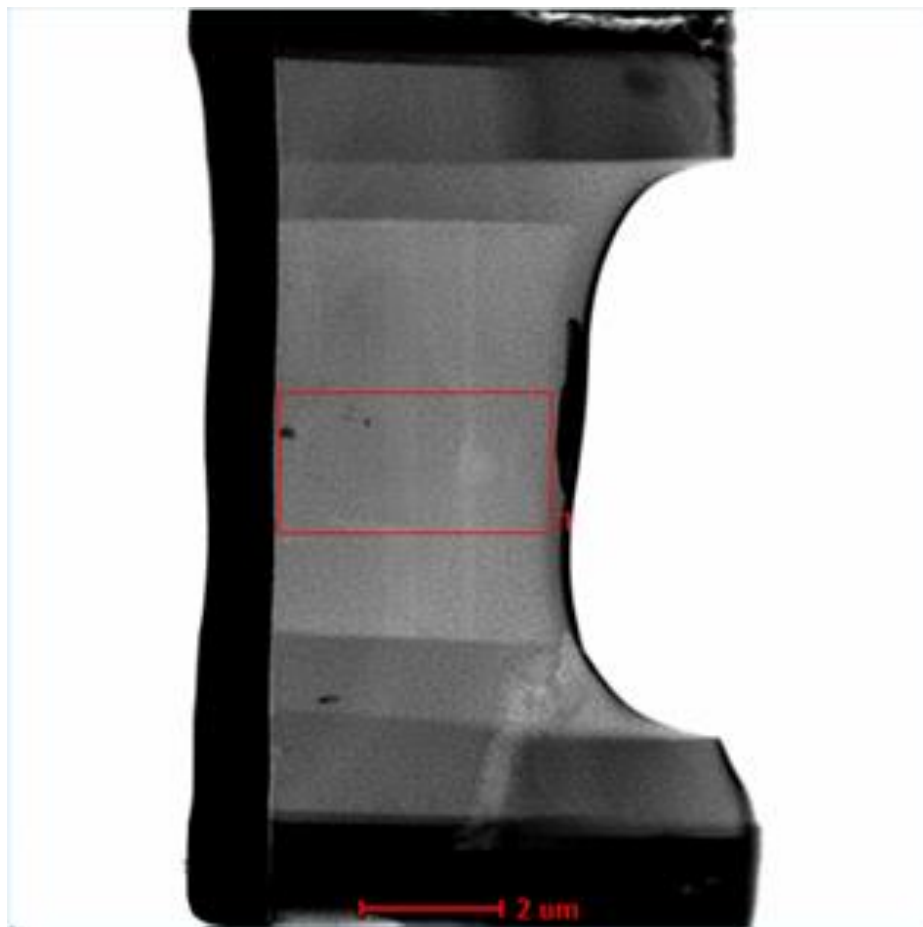
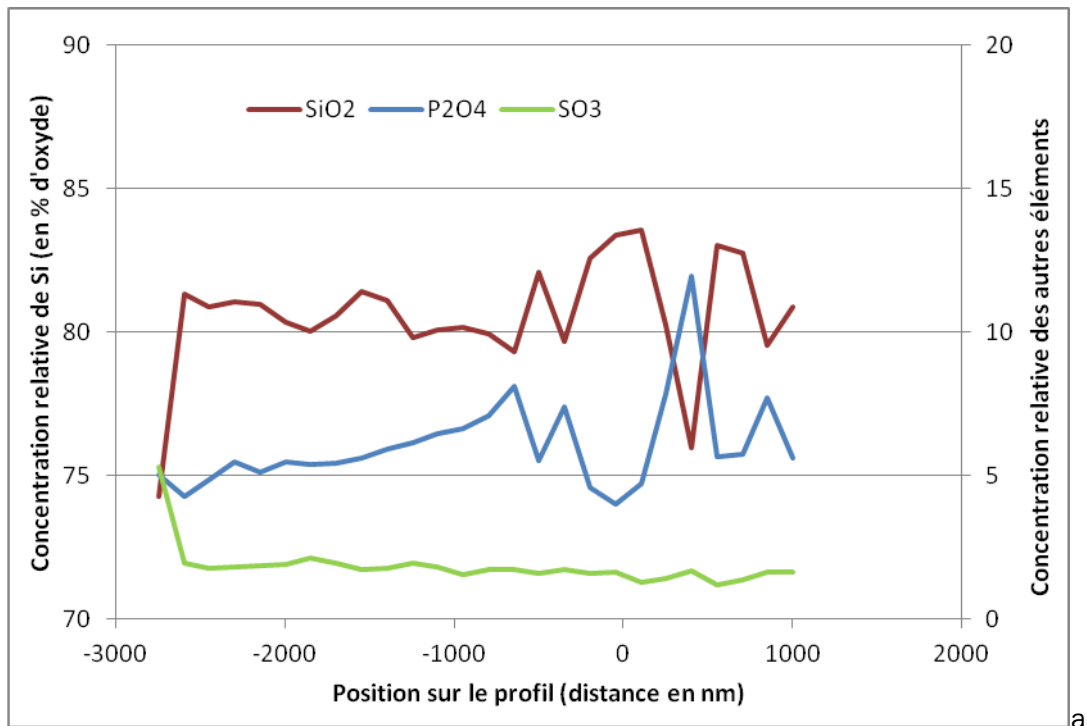


← b

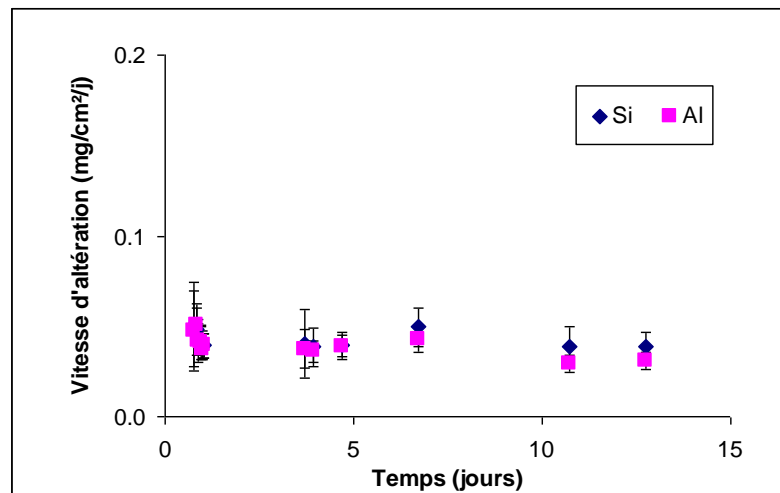
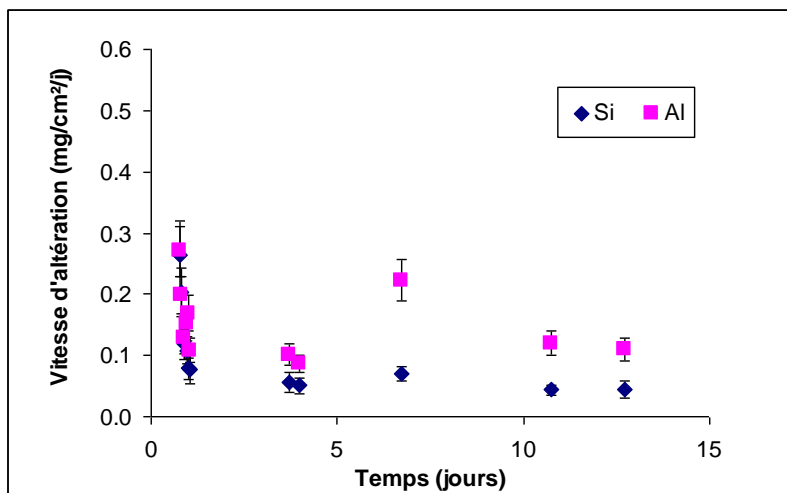
a

Annexe G

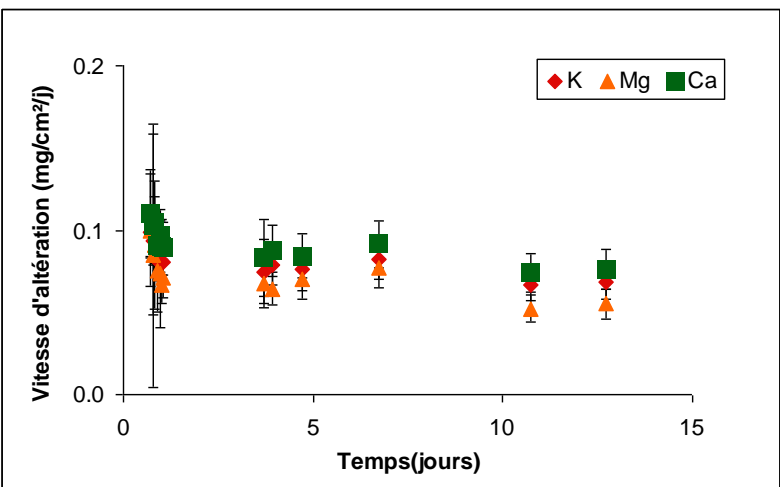
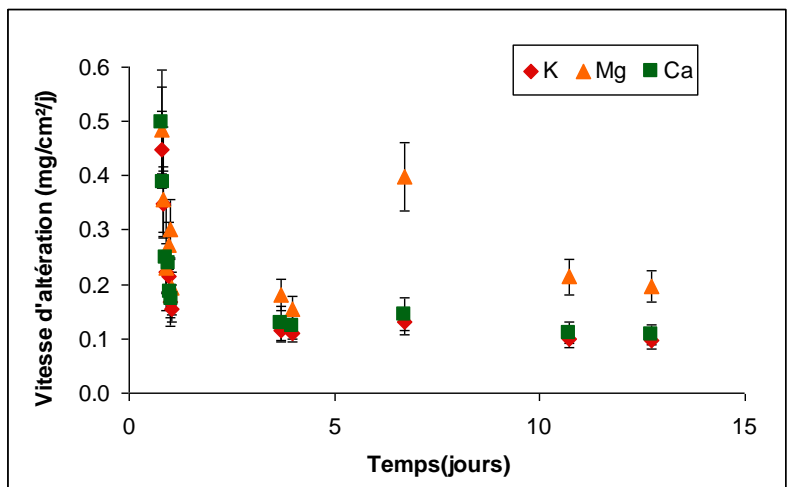
Profil des concentrations relatives en pourcentages d'oxydes (a) (largeur 3.7 μm) réalisée dans le verre altéré sur le verre Ev1b repéré à l'image en champ clair (b) par le rectangle rouge. Afin d'obtenir ce profil, les points de la zone repérée ont été moyennés verticalement.



Annexe H

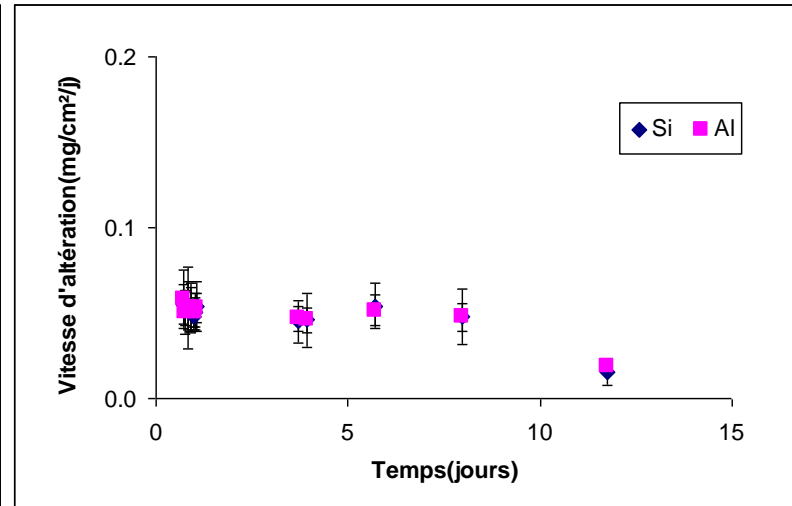
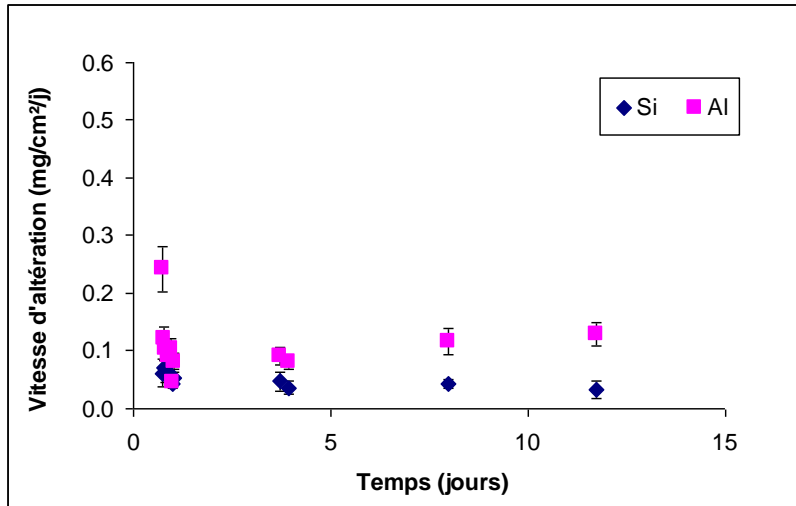


Evolution de la vitesse d'altération dans les expériences sans séchage des éléments formateurs de réseau (Si, Al) : (a) en eau de pluie, (b) en eau pure

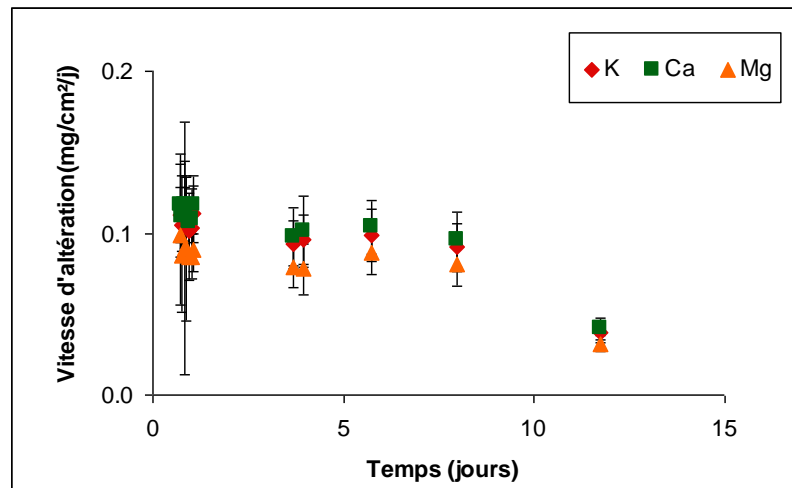
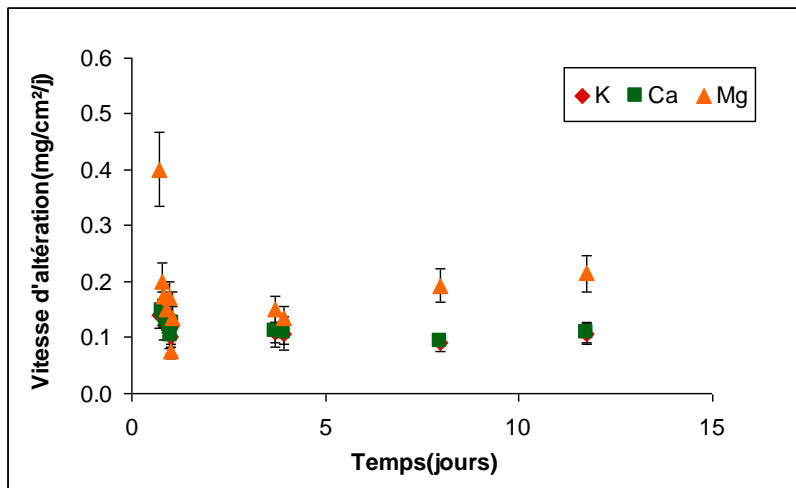


Annexe H

Evolution de la vitesse d'altération dans les expériences sans séchage des éléments modificateurs de réseau (K, Ca, Mg) : (a) en eau de pluie, (b) en eau pure

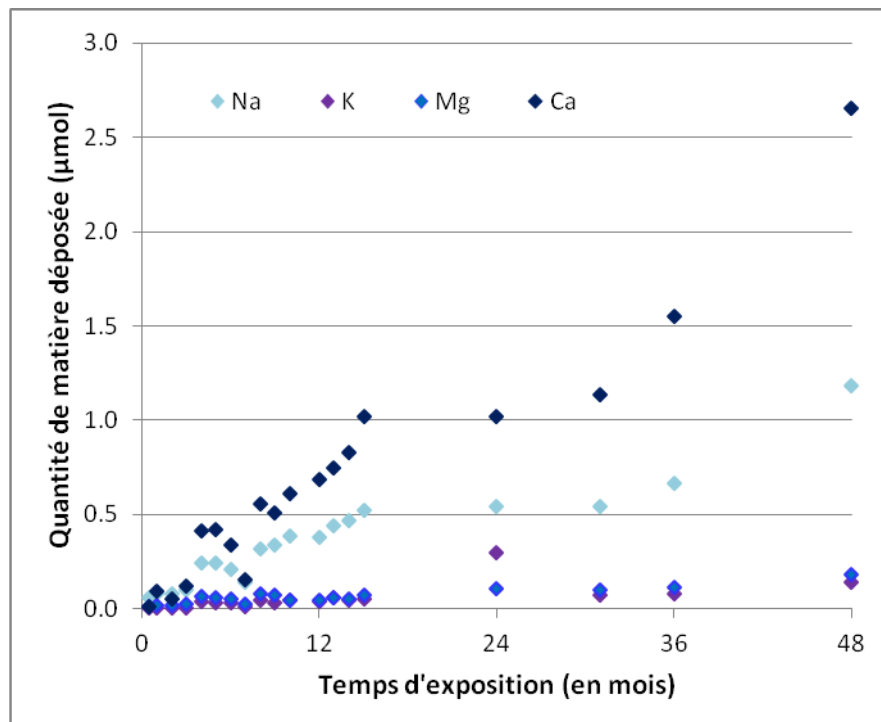


Evolution de la vitesse d'altération dans les expériences avec séchage des éléments formateurs de réseau (Si, Al) : (a) en eau de pluie, (b) en eau pure

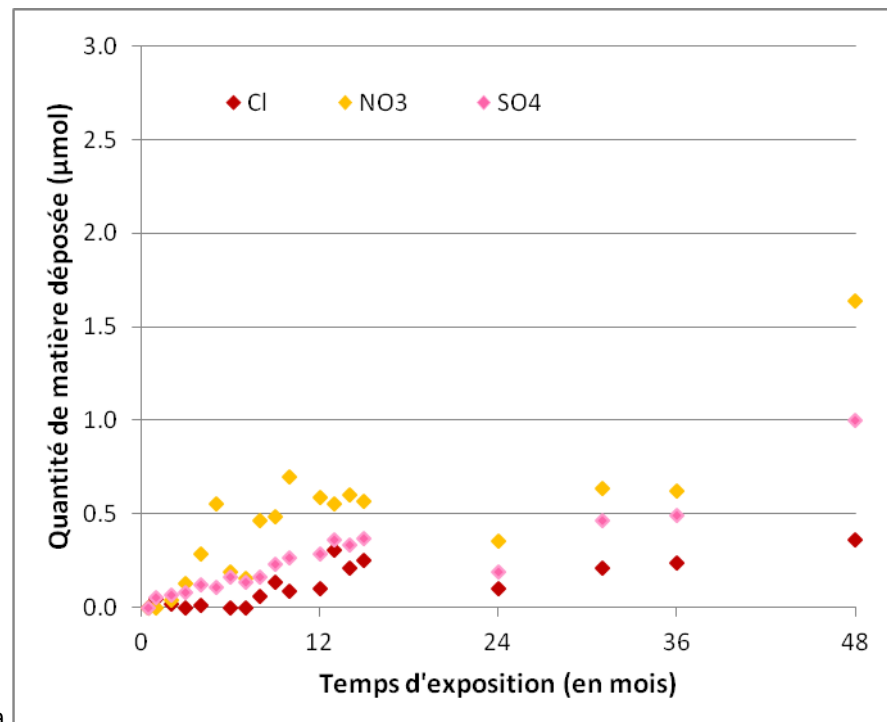


Evolution de la vitesse d'altération dans les expériences avec séchage des éléments modificateurs de réseau (K, Ca, Mg) : (a) en eau de pluie, (b) en eau pure

Annexe I: Analyse des dépôts solubles sur le verre Si-Na-Ca au cours du temps pour les cations (a) et les anions (b) majeurs.



a



b

Abstract

In a polluted urban environment, alterations affecting heritage glasses depend on intrinsic and extrinsic factors as well as time. In order to characterize the atmospheric alteration resulting from the interactions occurring between these factors, a research strategy has been set up, taking into account the multi-phase environment, the material (composition and surface) and time.

The comparative study of stained glasses displaying several hundred years of alterations and model-glasses exposed in-situ for a few years or artificially altered in the lab allowed to highlight the mechanisms involved in the weathered layer evolution. A multi-instrument and multi-scale approach was used in this study. This approach gave key information concerning the nano-scale progression of the glass degradation, concerning weathering kinetics, the nature of the newly formed phases and their potential impact on the slowing-down or the picking-up of the degradation rate.

This thesis work brings a new understanding of nano-scale mechanisms responsible for the evolution of the leached layer (LL), especially the presence of concentric 10nm thick laminae. These patterns are probable traces of the successive steps in the progression of the alteration front, related to the formation of new phases which compositions reflect that of the weathering products.

Considering the degradation kinetics, the exploration of the run-off impact on alteration shows a dependency of LL thickness on both diffusion type kinetics (\sqrt{t}) and dissolution kinetics. The latter was shown on model glasses by the presence of pits under lost scales.

Finally, the indirect impact of newly formed alteration products seems to take a major part both in run-off conditions, CaCO_3 hastens the scaling, and in sheltered conditions, where K_2CO_3 can be cause for glass network dissolution.

Résumé

Dans un environnement urbain pollué, les altérations qui affectent les verres du patrimoine dépendent de facteurs intrinsèques, extrinsèques et temporels. Afin de caractériser les altérations atmosphériques résultant des interactions entre ces différents facteurs, une stratégie de recherche prenant en compte un environnement multiphasique, le matériau (composition et surface) et le temps a été mise en place.

L'étude comparative de verres de vitraux anciens exposés depuis plusieurs centaines d'années avec les verres modèles exposés en site réel et altérés artificiellement en laboratoire, a permis de mettre en évidence des mécanismes d'évolution de la couche d'altération (CA). Une approche multi-instrumentale et multi-échelle a notamment permis d'obtenir des résultats clés sur la progression de l'altération à nano-échelle, sur les cinétiques d'altération, la nature des phases néoformées, et l'impact potentiel de celles-ci dans le ralentissement ou la progression de l'altération.

Parmi les nouveautés apportées par ce travail de recherche, il a été mis en évidence, à nano-échelle, la formation de lamines concentriques de ~10 nm qui représentent des étapes successives dans l'avancée du front d'altération avec la formation de phases de composition reflétant les produits d'altérations.

D'un point de vue cinétique, l'exploration de l'impact des eaux de ruissellement montre que l'évolution de l'épaisseur de CA est dépendante à la fois d'une cinétique de diffusion (\sqrt{t}) et de dissolution (t). La cinétique de dissolution a pu être identifiée par la présence de piqures sous les écailles perdues pour les verres modèles.

Enfin l'influence indirecte des produits néoformés sur l'altération semble jouer un rôle majeur à la fois en condition de ruissellement, avec la présence de CaCO_3 qui par sa cristallisation va entraîner le détachement des écailles, et en milieu abrité, où la présence de K_2CO_3 présente un impact indirect aggravant sur l'altération du verre en induisant la dissolution du réseau vitreux.