

CHAPITRE VII

ALTERATIONS DES VERRES EXPOSES A L'ABRI DE LA PLUIE

Dans cette partie nous allons, de nouveau, nous intéresser aux altérations encourues par les verres modèles exposés à l'abri de la pluie au sommet de la Tour Saint Jacques (pour les verres exposés à la pluie voir chapitre V). Dans un premier temps nous allons étudier les variations de masse subies par les verres, puis nous étudierons plus précisément les néocristallisations apparues en surface de ces verres. Enfin, nous évaluerons l'influence des paramètres environnementaux sur cette évolution.

VII.1 VARIATION DE MASSE DES VERRES MODELES EXPOSES A L'ABRI DE LA PLUIE

A l'inverse des verres exposés à la pluie qui ont subi une perte de masse (Cf. V.2), les verres exposés à l'abri de la pluie ont vu leur masse augmenter au cours de leur exposition (Cf. Fig. VII.1). Le type d'exposition influe donc directement sur le comportement des verres modèles et sur les formes d'altérations rencontrées.

La Fig. VII.1-a présente les prises en masse des verres de la série Nov. qui ont été exposés jusqu'à 12 mois. La Fig. VII.1-b présente les prises en masse des verres de la série Nov. et de la série Mai qui ont été exposés jusqu'à 3 mois.

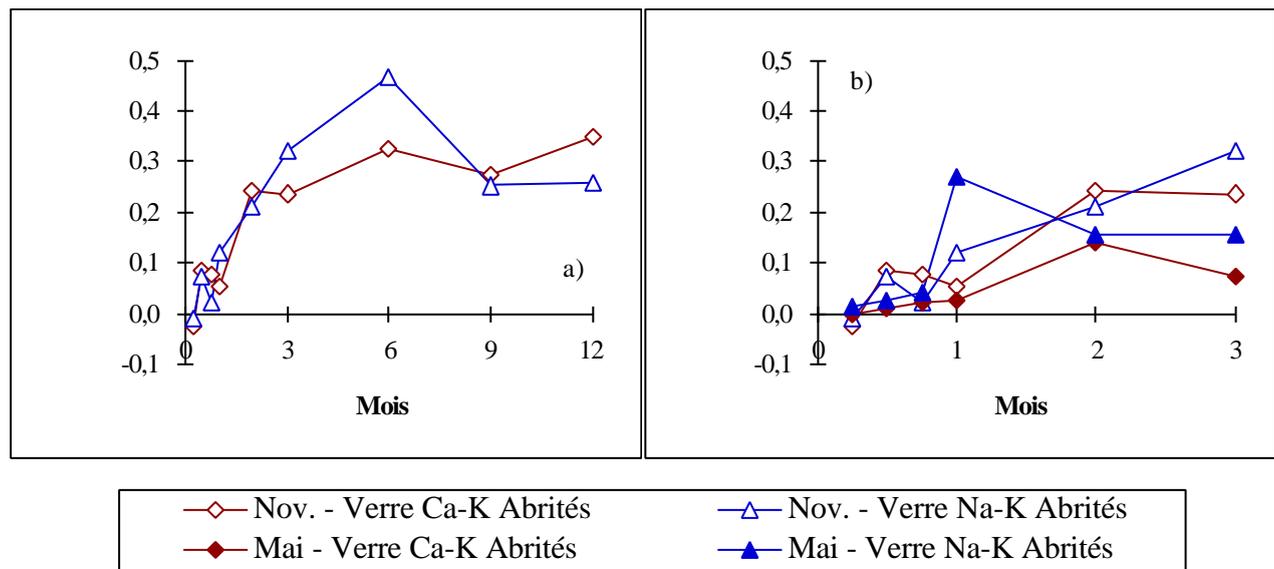


Fig. VII.1 : Variation de masse des verres modèles exposés à l'abri de la pluie, a) : verres de la série de novembre et b) : verres des séries de novembre et de mai

Tous les verres subissent un gain de masse. La tendance sur l'année est assez semblable pour les deux types de verre même si les verres Na-K ont tendance à prendre plus de masse (Fig. VII.1-a). La prise est très rapide au cours des 3 premiers mois puis elle se stabilise. La perte de masse entre le 6^{ème} et le 9^{ème} mois pour les verres Na-K reste pour l'instant inexplicée.

Lorsque l'on compare les verres exposés en novembre et en mai, on remarque que la prise de masse est plus importante pour les verres exposés en novembre. La variation de masse est alors semblable pour les deux types de verre. C'est différent en mai, les verres Na-K subissant un gain de poids plus important que les verres Ca-K (dont la masse évolue peu). La masse des verres semble se stabiliser pour les verres de la série Mai à partir de deux mois d'exposition. Ces comportements sont les mêmes que ceux observés pour les verres des série IR-Nov. et IR-Mai (Cf. Tab. Annexe VII.2).

Dans le cas des verres abrités de la pluie, on observe ainsi une influence des saisons et de la composition des verres sur leur comportement. On a vu au chapitre VI que de nombreuses particules se déposent en surface des verres modèles. Mais, lorsque l'on examine la surface des verres exposés à l'abri de la pluie, on remarque la présence de nouvelles cristallisations (ou *néocristallisations*). Dans la suite de ce chapitre, nous allons étudier plus précisément la morphologie et la composition de ces néocristallisations.

VII.2 ETUDE PAR MICROSCOPIE DES NEOCRISTALLISATIONS SUPERFICIELLES FORMEES SUR LES VERRS ABRITES DE LA PLUIE

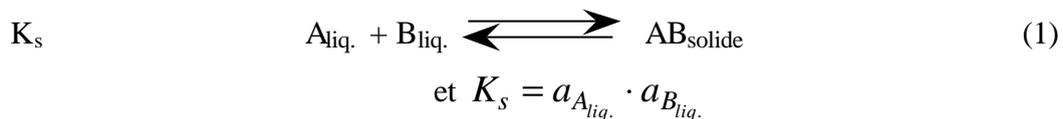
La prise de masse constatée n'est pas uniquement due à l'accumulation des particules déposées mais également à l'apparition de néocristallisations en surface des verres. L'objet de cette partie va être de caractériser ces néocristallisations grâce à une observation par MO et MEAB et d'étudier leur évolution au cours de l'expérience.

L'étude par Microscope Optique permet d'observer la morphologie générale de ces cristallisations mais ne permet pas de leur attribuer une minéralogie. L'étude par MEAB permet d'affiner l'étude morphologique mais elle permet surtout d'analyser la composition chimique de ces cristallisations.

VII.2.1 Quelques notions sur le phénomène de cristallisation

Il existe plusieurs processus de formation des solides de corps simples ou composés. Nous allons nous intéresser plus précisément au cas de la cristallisation d'un solide à partir d'une solution saturée.

La concentration maximale d'un composé dans une solution aqueuse est généralement limitée par la solubilité de ce composé dans l'eau. Lorsque l'on ajoute une quantité supérieure de ce composé à la solution, il s'établit un équilibre entre le composé excédentaire (qu'il soit solide, liquide ou gazeux) et la solution. Dans le cas d'un composé solide, il s'établit un équilibre entre la solution et ce composé, équilibre caractérisé par le produit de solubilité K_s de ce solide dans l'eau (Eq. 1). On dit alors que la solution est saturée.



avec a : activité de l'espèce en solution (c'est à dire sa concentration dans une solution diluée).

La solubilité d'un composé dépend de nombreux facteurs et en particulier de la température.

Parfois, le composé ne précipite pas, même lorsqu'il a atteint sa limite de solubilité. La précipitation ne devient généralement effective que lorsque l'on est en sursaturation. Le degré de sursaturation (α) nécessaire pour obtenir une précipitation spontanée varie entre les espèces mais doit être en général assez élevé.

$$a = \frac{a_{A_{\text{liq.}}} \cdot a_{B_{\text{liq.}}}}{K_s}$$

Lorsque la sursaturation est atteinte, le processus de cristallisation comporte deux étapes qui peuvent coexister : la nucléation (ou germination) et la croissance. La première phase est la génération initiale des cristaux. La seconde phase, de croissance, correspond au transport du soluté à la surface des cristaux puis à l'incorporation dans le réseau cristallin d'où une augmentation de la taille des cristaux (*in* Pernot 1997). Il faut également tenir compte du vieillissement des cristaux.

VII.2.1.1 La nucléation

La nucléation correspond à la formation de germes. Cette formation peut être spontanée ou induite.

VII.2.1.2 La croissance

La croissance d'un cristal peut être représentée par deux étapes successives. Dans un premier temps, les ions migrent vers l'interface cristal-solution. Puis, ils s'organisent et s'insèrent dans le réseau cristallin par une réaction de surface (théorie de diffusion). Cette théorie fait apparaître deux régions autour du cristal : une couche d'adsorption épaisse de quelques angströms où ont lieu les réactions de surface et une couche limite, d'une épaisseur de quelques millimètre, où s'effectue le transport des ions. Si la réaction de surface est rapide, la réaction globale est alors limitée par le transport des espèces à l'interface, c'est-à-dire par la diffusion. Cependant, si la diffusion est rapide, la croissance est contrôlée par la réaction de surface.

Les étapes de nucléation et de croissance peuvent coexister. La taille des particules formées à partir d'une quantité donnée de matière est liée aux vitesses relatives de ces deux phénomènes.

VII.2.1.3 Le vieillissement

Le vieillissement des cristaux s'accompagne fréquemment de certaines modifications : modification de la taille, modification de la variété cristalline ou modification de la morphologie, par exemple.

L'augmentation de la taille tend à faire diminuer le nombre des petits cristaux à l'avantage des gros. Ceci est dû au fait qu'un système tend vers sa stabilité thermodynamique qui est obtenue pour une surface du solide minimum (dans le cas d'une tension superficielle positive). Cette condition est réalisée si l'ensemble de la matière cristallisée est regroupé en une seule particule.

En général, pour un solide possédant différentes formes allotropiques, c'est la phase la moins stable et la plus soluble qui précipite en premier lieu. Cette phase métastable peut ensuite évoluer vers une phase thermodynamiquement plus stable, ce qui se traduit par un changement de variétés allotropiques.

Une même espèce cristalline peut présenter différentes morphologies. De façon générale, le système aura tendance à recristalliser dans une forme thermodynamiquement plus stable (*in* Pernot 1997).

VII.2.2 Observation des néocristallisations par MO et par loupe binoculaire

Les néocristallisations observées diffèrent par leur forme selon la composition chimique du verre sur lequel elles se trouvent. Par ailleurs, ces néocristallisations évoluent au cours de la période d'exposition.

VII.2.2.1 Sur les verres Ca-K

Ces verres sont riches en calcium et potassium, ils sont transparents et blancs. Les clichés pris au MO et à la loupe binoculaire permettent de suivre l'évolution des cristaux (Cf. Ph. VII.1 à VII-6).

Lorsque l'on observe la surface des verres Ca-K exposés un mois à l'abri de la pluie, on remarque qu'ils sont recouverts de façon assez homogène par deux types de petits cristaux transparents (Ph. VII.3). Le premier type est formé par des cristaux anguleux, prismatiques. Les autres cristaux ont une forme de fuseau. Ces deux formes se retrouvent pour les deux campagnes de novembre et de mai.

Au cours de l'expérience, on constate une nette croissance des cristaux associée à une diminution de leur nombre jusqu'au 9^{ème} mois d'exposition (Ph. VII.1 et VII.3). Toutefois, leur répartition n'est pas toujours homogène, ils peuvent se répartir plus ou moins densément sur la surface. Ils peuvent également former des alignements dont les directions sont aléatoires (Ph. VII.2). Leur taille est difficilement estimable. Parfois, ils entourent des particules déposées en surface des verres (Ph. VII.4). On observe également la présence de groupements circulaires qui peuvent s'interpréter comme résultant de l'évaporation de gouttes d'eau (Ph. VII.6).

On observe un comportement très différent à partir du 9^{ème} mois d'exposition. Les deux derniers verres (à 9 et 12 mois) présentent des cristaux perturbés (Ph. VII.5). Leur répartition en surface est très hétérogène. Aux endroits sans cristaux à l'origine, on voit réapparaître à nouveau de tout petits cristaux.

VII.2.2.2 Sur les verres Na-K

Ces verres sont riches en sodium et potassium, ils sont transparents et ont été coloré en bleu par l'ajout de cobalt. Comme pour les verres Ca-K, les clichés pris au MO et à la loupe binoculaire permettent de suivre l'évolution de ces cristaux (Cf. Ph. VII.7 à VII-18).

On observe en surface des verres Na-K exposés à l'abri de la pluie la présence de tout petits cristaux blancs en amas, sans géométrie particulière (Ph. VII.8). Leur répartition est assez serrée. Parfois les cristaux sont alignés. Ces cristaux se retrouvent pour les deux campagnes d'exposition.

De même que pour les verres Ca-K, on observe la croissance des amas jusqu'au 9^{ème} mois d'exposition. Leur morphologie change. Certains amas prennent une forme allongée hexagonale (Ph. VII.15), d'autres forment des structures « tigrées » (Ph. VII.16-VII.17). La majorité des amas ne fait que croître sans forme particulière (Ph. VII.8, VII.9 et VII.11). On observe qu'ils se forment fréquemment autour de particules atmosphériques exogènes déposées en surface de verres (Ph. VII.18).

La physionomie des cristaux change complètement pour les verres exposés 9 mois et 12 mois. Les très gros amas disparaissent. Les amas qui restent ne sont pas très différenciés les uns des autres (Ph. VII.10 et VII.12).

La tendance générale observée est l'apparition puis la croissance de cristaux ou d'amas de cristaux en surface des verres modèles exposés à l'abri de la pluie. Entre le 6^{ème} et le 9^{ème} mois d'exposition, un événement a fortement perturbé la surface des verres, les cristaux disparaissent ou changent de morphologie. Cette modification est peu sensible pour les verres exposés à partir de mai. Ce changement, pour l'instant inexpliqué, concerne la modification de la prise en masse des verres (Fig. VII.1).

Pour mieux comprendre la nature et la formation de ces cristaux, il est nécessaire d'étudier les échantillons par MEAB.

VII.2.3 Observation des néocristallisations par MEAB

L'observation des verres par MEAB permet d'affiner l'étude morphologique des néocristallisations. Elle permet également de leur attribuer, quand c'est possible, une composition chimique. Aucune analyse par diffraction des rayons X ou des électrons n'a été réalisée sur ces cristallisations, c'est pourquoi les minéralogies indiquées sont probables mais pas certaines.

L'observation des verres par MEAB a été menée de sorte à pouvoir saisir la diversité des néocristallisations apparues en surface. Les résultats sont rassemblés dans les Tab. VII.1 à VII.4. La composition en éléments principaux est indiquée ainsi que la morphologie des cristaux et une estimation de leur taille moyenne. Une tentative d'attribution d'une nature minéralogique est également indiquée.

Il est à noter que la proportion relative de chaque type de cristaux n'est pas indiquée et que seuls les types les plus fréquemment rencontrés ont été retenus. De plus, il est parfois difficile d'attribuer le spectre EDX à la seule particule analysée du fait de la superposition du spectre du verre ou du spectre de particules environnantes. Par ailleurs, aucun test d'analyse n'a été réalisé sur des standards identifiés pour permettre une éventuelle comparaison des spectres.

VII.2.3.1 Sur les verres Ca-K

Les observations réalisées sur la série des verres riches en calcium et potassium exposés à partir de novembre permettent de mettre en évidence plusieurs caractéristiques (Tab. VII.1).

La diversité minéralogique des cristaux rencontrés est assez restreinte surtout lors des premiers mois d'exposition. On observe pourtant une grande diversité de morphologie.

- Les cristaux riches en *soufre* et en *calcium* sont probablement des cristaux de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou d'anhydrite (CaSO_4). Leur morphologie se diversifie au cours de l'exposition. On rencontre d'abord essentiellement des petits cristaux anguleux (aciculaires ou autres) (Ph. VII.23-VII.24). Puis leur formes se diversifient avec, essentiellement, la formation d'amas de cristaux. Leur taille moyenne augmente également (Ph. VII.19-VII.21). A partir de 9 mois d'exposition, les morphologies changent, les cristaux apparaissent sous forme lenticulaire principalement (Ph. VII.22, VII.25). Ils forment alors le type majoritaire. Lorsque l'on considère le système $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, le gypse est l'espèce qui se forme pour des températures inférieures à 58°C. (Chang *et al.* 1998). Cette température peut être abaissée en présence d'impuretés. Les formes (habitus) du gypse ont été très étudiées. La croissance des cristaux est influencée par la présence d'impuretés, par la nature du solvant, par la température, par le pH...(Chang *et al.* 1998). Il est à noter que la forme lenticulaire a été observée lors de la précipitation en milieu alcalin (*in* Chang *et al.* 1998).

- Les cristaux riches en *soufre*, en *potassium* et en *calcium* constituent le deuxième type le plus couramment rencontré en surface des verres surtout au cours des 6 premiers mois d'exposition. Ces cristaux sont probablement des cristaux de syngénite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ils se présentent essentiellement sous forme de fuseau (Ph. VII.23) mais également parfois sous forme d'amas de cristaux en « étoile » ou de cristaux prismatiques (Ph. VII.26-VII.27). Ces fuseaux croissent au cours de l'exposition et se rassemblent en amas (Ph. VII.19-VII.21). Après 9 mois d'exposition la morphologie des cristaux change fortement. On n'observe pratiquement plus de fuseaux, on rencontre plutôt des amas de cristaux feuilletés ou lamellaires.

Durée d'exposition	Composition chimique	Morphologie	Taille	Nature minéralogique possible
1 semaine	Ca S	Crist. prismatiques	8 (5-12)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux	8 (5-10)	Syngénite
2 semaines	Ca S	Crist. prismatiques, en « X », particules	8 (2-14)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux	12 (3-22)	Syngénite
1 mois	Ca S	Crist. prismatiques, aciculaires, hexagonaux	8 (5-12)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux, crist. en étoile, en tapis	13 (2-20)	Syngénite
2 mois	Ca S	Crist. monocliniques, prismatiques, irréguliers, plans lisses	17 (8-40)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux, crist. avec pointes, crist. irréguliers	21 (5-28)	Syngénite

Durée d'exposition	Composition chimique	Morphologie	Taille	Nature minéralogique possible
3 mois	Ca S	Crist. plans prismatiques, hexagonaux, monocliniques, grains granuleux, bâtonnets	15 (5-40)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux, crist. irréguliers, à aiguilles, en tapis	35 (30-50)	Syngénite
6 mois	Ca S	Crist. prismatiques	24 (13-38)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux, crist. lisses, prismatiques, en étoile, ens. de fuseaux	35 (21-50)	Syngénite
	K C,N,O ?	Crist. prismatiques lisses, triangulaires, globules	2, 19	Kalicinite - Niter (?)
9 mois	Ca S	Crist. lenticulaires, granuleux, plans, hexagonaux lisses, part. granuleuses, amas crist. prismatiques plans	16 (7-26)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Crist. feuilletés, lisses plans, irréguliers, fuseaux (très rares), amas crist. lamellaires	11 (5-25)	Syngénite
	K C,N,O ?	Crist. lisses, triangulaires, grains lisses	8 (5-13)	Kalicinite - Niter (?)
12 mois	Ca S	Crist. lenticulaires, allongés plans, lisses plans, en « X », prismatiques feuilletés, en tapis, fuseaux lisses, efflorescence	14 (9-22)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Amas crist., crist. lamellaires lisses, prismatiques, fuseaux	> 35	Syngénite
	K C,N,O ?	Crist. lisses, triangulaires	15 (7-30)	Kalicinite - Niter (?)
	Ca	Bâtonnets		Calcite
	K S	Amas feuilletés (rares)		Arcanite - Mercurite

Tab. VII.1 : Composition, morphologie, taille moyenne (et extrêmes) (μm) et minéralogie des néocristallisations observées en surface des verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie à partir du mois de novembre 1997

- Un troisième type de cristaux est observé après 6 mois d'exposition (ce qui ne veut pas dire qu'il n'était pas présent avant, mais que s'il était présent c'était sous forme très minoritaire). Ce troisième type est constitué de cristaux riches essentiellement en *potassium* (Ph. VII.28). Les spectres EDX montrent parfois la présence de traces de soufre. Les pics du carbone et de l'oxygène sont présents mais pas très intenses (pas plus que sur les spectres du gypse). L'azote n'est pas détectable. Ces cristaux posent un problème d'identification. Il est peu probable que ce soient des cristaux de sulfate de potassium (au vu d'un spectre d'un cristal de sulfate de potassium observé après 12 mois d'exposition). Il peut s'agir de cristaux soit de carbonate (kalicinite KHCO_3) soit de nitrate de potassium (niter KNO_3). Ce dernier sel est souvent rencontré dans les efflorescences de sels en surface des murs (Arnold 1976). Ces cristaux ont une morphologie assez caractéristique puisqu'ils ont un aspect très lisse, presque érodé. Ils présentent souvent une forme

triangulaire ou globulaire ainsi qu'une forme de cristaux lisses. Leur taille croît également au cours de l'exposition. On les retrouve inchangés après les 9 premiers mois d'exposition. Ils sont fragiles et ont tendance à se disloquer ou à se volatiliser lorsqu'on les analyse.

- Deux nouveaux types de cristaux apparaissent après un an d'exposition. Ces cristaux sont soit riches en *calcium* et sont probablement de la calcite (CaCO_3) (Ph. VII.29), soit riches en *soufre* et en *potassium* et composés peut-être d'arcanite (K_2SO_4) ou de mercallite (KHSO_4). Ces derniers sont très rares et se présentent en amas de cristaux feuilletés. Les cristaux de calcite sont en forme de prismes.

Cette étude peut être mise en parallèle avec celle des verres exposés à partir de mai (Tab. VII.2). On observe sur ces verres les mêmes grands types de cristaux :

- Les cristaux riches en *soufre* et en *calcium* ont dans cette série une forme plutôt aciculaire en début d'exposition. Leur morphologie se diversifie après quelques temps, les cristaux forment alors des amas. Leur taille reste assez petite au cours de l'exposition.

- Les cristaux de syngénite ont, ici aussi, une forme en fuseau. Leur taille reste petite. Ce type de cristaux devient nettement minoritaire entre le deuxième et le troisième mois d'exposition.

- Le troisième type de cristaux est assez fréquemment représenté. Il regroupe les cristaux riches en *potassium*. Les mêmes remarques que ci-dessus sont à faire et il est difficile de leur attribuer une minéralogie précise. Leur forme est triangulaire ou globulaire tout d'abord puis on voit apparaître des cristaux de forme prismatique. Leur taille moyenne diminue sensiblement après deux mois d'exposition.

- On n'observe pas les deux derniers types de cristaux (riches en calcium ou riches en potassium et en soufre).

Lorsque l'on compare les deux campagnes, on observe les mêmes comportements généraux. Les trois principaux types (gypse - anhydrite, syngénite, kalicinite - niter) se retrouvent sur les verres des deux séries. Pourtant, on constate quelques différences. Tout d'abord, les trois types de cristaux sont nettement présents dès la première semaine d'exposition en mai alors que le type kalicinite - niter n'est observé qu'après 6 mois dans la série de novembre. Ensuite, les cristaux de la série de mai croissent nettement moins vite. Il est à noter que l'important changement morphologique observé par MO est très visible par MEAB. Les modifications sont visibles sur les deux séries de verres (entre le 9^{ème} et le 12^{ème} mois pour la série de novembre et entre le 2^{ème} et le 3^{ème} mois pour la série de mai) même si les changements sont plus importants sur la série de novembre.

Durée d'exposition	Composition chimique	Morphologie	Taille	Nature minéralogique possible
1 semaine	Ca S	Crist. aciculaires, irréguliers	5 (2-11)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux	5 (4-6)	Syngénite
	K C,N,O?	Crist. triangulaires, bâtonnets plats, globules	4 (2-6)	Kalicinite - Niter (?)
2 semaines	Ca S	Crist. plans étalés (traces de Cl), aciculaires, irréguliers	12 (1-30)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Crist. allongés, fuseaux	5 (2-8)	Syngénite
	K C,N,O ?	Crist. triangulaires, allongés, globules	9 (2-20)	Kalicinite - Niter (?)
1 mois	Ca S	Crist. granuleux, plans lisses, aciculaires, en étoile, bâtonnet, amas irréguliers	11 (3-30)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux	9 (6-10)	Syngénite
	K C,N,O,Cl ?	Crist. triangulaires, prismatiques plans, lisses, part. lisses	5 (1-18)	Kalicinite - Niter (?)
2 mois	Ca S	Crist. aciculaires, plans, en étoile, amas crist. lisses	8 (3-11)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Fuseaux	9 (8-9)	Syngénite
	K C,N,O ?	Crist. triangulaires, prismatiques, lisses, globules, part. lisses	8 (4-20)	Kalicinite - Niter (?)
3 mois	Ca S	Crist. lamellaires lisses, aciculaires, prismatiques, en « X », en tapis	6 (4-8)	Gypse - Anhydrite
	K Ca S	Crist. aciculaires.	6	Syngénite
	K C,N,O ?	Crist. lisses, triangulaires, prismatiques, plans, irréguliers, amas granuleux, globules	5 (3-7)	Kalicinite - Niter (?)

Tab. VII.2 : Composition, morphologie, taille moyenne (et extrêmes) (μm) et minéralogie des néocristallisations observées en surface des verres Ca-K exposés à l'abri de la pluie à partir du mois de mai 1998

Ces observations permettent de développer une tentative de présentation de l'ordre d'apparition des néocristallisations en surface des verres modèles Ca-K. Il est clair que cela reste une proposition ouverte au débat vues les multiples incertitudes liées à la démarche.

Les cristaux de gypse - anhydrite et de syngénite sont les premiers à apparaître. La situation est moins nette pour ce qui concerne l'apparition des cristaux de kalicinite - niter. Ils apparaissent à la même période saisonnière sur les deux verres (à savoir en mai) mais pas après la même durée d'exposition (6 mois pour les verres de la série de novembre et dès le début de l'exposition pour la série de mai). Ce phénomène est probablement à mettre en relation avec les conditions climatiques liées au printemps (augmentation de la température, diminution de l'humidité relative moyenne). Puis, après un certain temps d'exposition (12 mois), on voit apparaître des cristaux de calcite. Ce phénomène est, a priori, à mettre en rapport avec l'altération du verre sous-jacent qui libère, à cette

période, relativement plus de calcium que de potassium (Cf. chap. V). On observe enfin l'apparition de sulfate de potassium, apparition qui doit être liée aux conditions de stabilités thermodynamique et cinétique requises, mais sans qu'il soit possible d'expliciter réellement le phénomène.

VII.2.3.2 Sur les verres Na-K

Les observations réalisées sur la série des verres riches en sodium et potassium exposés à partir de novembre permettent de mettre également en évidence plusieurs caractéristiques (Tab. VII.3).

Durée d'exposition	Composition chimique	Morphologie	Taille	Nature minéralogique possible
1 semaine	Na (K) S	Altérations circulaires	env. 10	Mélange
	Na S	Part. granuleuses, irrégulières, grains, amas « tigrés »	10-50 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	K S	Crist. amas (1 seule observation)		Arcanite - Mercurite
	Na C,N,O ?	Part. granuleuses	6-18	Divers
2 semaines	Na K S	Altérations circulaires	15-30	Mélange
	Na S	Crist. lisses, circulaires, plans, granuleux, amas de forme hexagonale, « tigrés »	50-100 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	Na C,N,O ?	Aiguilles, altérations en surface		Divers
1 mois	(Na) K S	Altérations circulaires +/- épaisses	20-50	Mélange
	Na (K) S	Petits crist. lisses, en étoile, amas « tubulaire » de crist. enchevêtrés, de forme hexagonale	20-200 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	K S	Crist. lisses, circulaires, amas		Arcanite - Mercurite
	Na C,N,O ?	Aiguilles		Divers
	K Ca S	Part. granuleuse (1 observation)	18	Syngénite
2 mois	K S	Altérations circulaires	10-50	Arcanite - Mercurite
	Na (K) S	Amas « tigrés », circulaires, « tubulaires », de forme hexagonale	20-500 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	K S	Crist. lisses larges, tapis		Arcanite - Mercurite
	Na C,N,O ?	Aiguilles		Divers
3 mois	K S	Altérations circulaires		Arcanite - Mercurite
	Na (K) S	Amas « tubulaires » de crist. enchevêtrés	50-500	Thénardite - Mirabilite
	Na K S	Amas circulaires, de forme hexagonale	50-200	Mélange
	K Ca S	Fuseaux, crist. feuilletés, plans		Syngénite

Durée d'exposition	Composition chimique	Morphologie	Taille	Nature minéralogique possible
6 mois	K S	Crist. lisses, prismatiques, ens. lisses dans amas circulaires		Arcanite - Mercallite
	Na K (Ca) S	Amas « tubulaires » de crist. enchevêtrés, circulaires, de forme hexagonale	50-500	Mélange
	Na S,C	Crist. sphériques		Divers
	Ca	Crist. cubiques	1	Calcite
9 mois	Na K S	Altérations épaisses circulaires, en fuseau	5-50	Mélange
	Na S	Petits fuseaux, amas de crist. prismatiques, en tapis, en « X », lisses plans	10-25 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	K S	Crist. lisses, circulaires, tapis		Arcanite - Mercallite
	Na C,N,O ?	Crist. en tapis, plans, amas crist. aciculaires		Mélange
12 mois	Na (K) S	Amas de crist. enchevêtrés circulaires, de forme hexagonale	10-1000	Thénardite - Mirabilite
	K S	Crist. prismatiques altérés		Arcanite - Mercallite
	Na K S	Petits amas de crist. irréguliers		Mélange
	Ca	Crist. rectangulaires, hexagonaux lisses		Calcite

Tab. VII.3 : Composition, morphologie, intervalle moyen des tailles (μm) et minéralogie des néocristallisations observées en surface des verres Na-K exposés à l'abri de la pluie à partir du mois de novembre 1997

La diversité minéralogique des cristaux rencontrés est assez restreinte, de même que la variété des morphologies. Les cristaux observés sont rarement isolés. Les néocristallisations apparaissent généralement sous forme d'amas de cristaux, cristaux très petits et dont la forme est rarement définissable. La taille de ces amas varie fortement au cours de l'exposition des verres :

- On observe la présence d'altérations superficielles de forme circulaire riches en *sodium* et *soufre* (Ph. VII.34). Au cours de l'exposition ces altérations s'enrichissent également en *potassium*. Elles peuvent prendre des formes plus fuselées et s'épaissir. Il est difficile de déterminer la nature minéralogique de ces altérations qui sont probablement constituées d'un mélange de plusieurs sels.

- Le principal type de cristaux rencontrés rassemble les cristaux riches en *sodium* et en *soufre*. Ces cristaux de thénardite probablement (Na_2SO_4) ou de mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sont rarement isolés. Lorsque c'est le cas, ils se présentent sous un aspect lisse, de forme circulaire parfois (Ph. VII.35). Ils se retrouvent le plus souvent sous la forme d'amas de petits cristaux enchevêtrés (Ph. VII.37). La forme de ces amas peut être particulière : d'aspect prismatique ou hexagonal (Ph. VII.38-VII.40), d'aspect « tigré », « circulaire » (Ph. VII.41-VII.42) ou « tubulaire » (Ph. VII.43). La taille de ces amas augmente régulièrement jusqu'à atteindre plusieurs

centaines de microns (Ph. VII.30-VII.32). Ils sont alors nettement visibles à l'œil nu. Ces amas sont, au départ, constitués essentiellement de thénardite - mirabilite. Au cours de l'expérience, ils s'enrichissent en cristaux riches en *potassium*. Après 6 mois d'exposition, on trouve même des traces de *calcium*. De même que pour les verres Ca-K, on observe une très nette modification de l'aspect de ces cristaux entre le 6^{ème} et le 9^{ème} mois d'exposition : les amas disparaissent presque tous (Ph. VII.33). On retrouve des petits cristaux prismatiques. Sur les échantillons exposés 12 mois, on observe à nouveau des amas, de tailles très variées (Ph. VII.44).

- Le deuxième grand type de cristaux est constitué par des cristaux riches en *potassium* et en *soufre*. Ces néocristallisations sont probablement constituées de sulfates de potassium (arcanite K_2SO_4 et mercallite $KHSO_4$). L'arcanite est parfois observée dans les efflorescences en surface des pierre (Arnold 1976). Elles se présentent sous forme de cristaux lisses, plus ou moins larges, parfois circulaires ou prismatiques, qui s'agglomèrent entre eux. Elles n'apparaissent pas aussi rapidement que les cristaux de thénardite - mirabilite. Elles se retrouvent ensuite essentiellement dans des amas circulaires ou de forme hexagonale où elles sont combinées à des cristaux de thénardite - mirabilite (Ph. VII.41-VII.42). On les différencie de ces derniers par leur aspect lisse et englobant. Leur proportion dans ces amas augmente au cours de l'exposition. Après la disparition de la majorité des amas, on retrouve ce type de composé sous forme de cristaux isolés puis de nouveau à l'intérieur des nouveaux amas formés.

- On observe fréquemment la présence d'un troisième type de cristaux riches en *sodium*. L'analyse par EDX ne permet pas de déterminer sans ambiguïté si ces cristaux contiennent du carbone, de l'oxygène ou de l'azote. Cependant, il est souvent possible de les associer avec de fortes teneurs en carbone. Ils peuvent être alors constitués de carbonates de sodium (thermonatrite $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, natrite $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, nahcolite $NaHCO_3$ ou de trona $Na_3H(CO_3)_2 \cdot H_2O$). La thermonatrite et la natrite sont observées également par Arnold (Arnold 1976) en surface des pierres altérées. Ces deux formes semblent ainsi être les plus probables même si les conditions d'observation sont loin d'être les mêmes. Ce qui n'exclue pas d'autres espèces possibles, comme $NaNO_3$, nitratine ou soda-niter, également observée par Arnold (Arnold 1976). Il est possible également que l'on observe à la fois des carbonates et des nitrates. Ces cristaux sont fragiles sous le faisceau électronique d'analyse et bouillonnent puis disparaissent lorsqu'on les observe. Ils se présentent sous la forme de fines aiguilles (Ph. VII.45). Cette morphologie rappelle celle décrite pour certains cristaux de $NaNO_3$ ayant l'aspect de « fibres » (Mamane et Pueschel 1980, Mamane et Mehler 1987). Après 9 mois d'exposition, on les retrouve principalement sous la forme de larges cristaux plans. Certains de ces cristaux sont riches en oxygène et il est probable qu'il s'agissent de cristaux de soude ($NaOH$).

- On observe la présence de cristaux à la fois riches en *calcium* et en *potassium* (cristaux de syngénite, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) sur les verres exposés 1 et 2 mois (Ph. VII.47). Après 6 et 12 mois d'exposition, des cristaux riches en calcium (calcite, $CaCO_3$) apparaissent (Ph. VII.48).

On peut comparer ces observations avec les néocristallisations apparues en surface des verres exposés à partir du mois de mai 1998 (Tab. VII.4).

- On retrouve sur ces verres les altérations circulaires. Elles sont, dans un premier temps, riches en *sodium* et en *soufre*. Puis, après 2 mois d'exposition, elles s'enrichissent en *potassium*.

- Les néocristallisations riches en *sodium* et en *soufre* sont nettement majoritaires sur ces verres. Elles se présentent au début sous forme de cristaux prismatiques regroupés en petits amas. Ces amas se développent et leur aspect général prend une forme « tigrée », circulaire, prismatique ou hexagonale. On n'observe pas la structure « tubulaire ». Ces amas ont également tendance à s'enrichir fortement en *potassium*. Après 2 mois d'exposition, les amas sont moins différenciés les uns des autres, les formes particulières moins discernables.

Durée d'exposition	Composition chimique	Morphologie	Taille	Nature minéralogique possible
1 semaine	Na S	Petits amas de crist. circulaires	10-50	Thénardite - Mirabilite
	Na C,N,O ?	Aiguilles		Divers
2 semaines	Na S	Altérations circulaires	5-10	Thénardite - Mirabilite
	Na S	Petits amas de crist. lisses plans, prismatiques, amas de forme hexagonale	10-100 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	Na C,N,O ?	Crist. fibres, « tigrés », de forme hexagonale		Thermonatrite - Natrite
1 mois	Na S	Altérations circulaires, en fuseaux	10-30	Thénardite - Mirabilite
	Na S	Crist. plans, amas crist. lisses, « tigrés », de forme hexagonale	20-200 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	K S	Crist. lisses		Arcanite - Mercurite
	Na C,N,O ?	Aiguilles		Thermonatrite - Natrite
2 mois	Na K S	Altérations circulaires	20-50	Mélange
	Na S	Crist. en étoile, lisses, petits amas		Thénardite - Mirabilite
	Na S K	Amas de crist. circulaires, tapis	20-200 (amas)	Mélange
	Na C,N,O ?	Aiguilles		Thermonatrite - Natrite
3 mois	Na K S	Altération circulaires, fuseaux	5-20	Mélange
	Na S	Larges crist. plans lisses, fuseaux, amas crist. plans, rosacés	10-100 (amas)	Thénardite - Mirabilite
	Na K S	Amas de crist. coalescents	env. 100	Mélange
	Na C,N,O ?	Crist. plans allongés, amas		Mélange

Tab. VII.4 : Composition, morphologie, intervalle moyen des tailles (µm) et minéralogie des néocristallisations observées en surface des verres Na-K exposés à l'abri de la pluie à partir du mois de mai 1998

- Les cristaux riches en *potassium* et *soufre* se retrouvent très rarement sous forme isolée dans cette série de verres. Ils sont plutôt présents dans les amas. Ils n'apparaissent qu'au bout d'un mois d'exposition.

- Les cristaux riches essentiellement en *sodium* sont très présents sur ces verres. Ils sont souvent associés à du carbone. Sur les verres exposés une semaine, ils se présentent, comme les cristaux de thénardite - mirabilite, sous forme d'amas de forme « tigrée » ou hexagonale. Ils peuvent également se présenter sous forme de fibres ou d'aiguilles, formes que l'on retrouve par la suite. Après les 3 mois d'exposition, ils sont très nombreux sous forme de cristaux larges et plans (Ph. VII.46).

- On n'observe qu'une particule riche en *potassium*, *calcium* et *soufre* (syngénite). Il n'est pas certain que cette particule soit effectivement une néocristallisation.

On remarque des similitudes mais également des différences entre les deux séries de verres. Les types de cristaux se retrouvent entre les deux séries (altérations circulaires superficielles, thénardite - mirabilite, arcanite - mercallite, « divers »). Cependant, la vitesse d'apparition ainsi que la vitesse de croissance varient fortement. Les cristaux de kalicinite - niter apparaissent tardivement sur les verres de la série de mai et les cristaux « divers » sont très présents dans cette série.

On peut tenter également de présenter l'ordre d'apparition des néocristallisations en surface des verres modèles Na-K, avec les réserves nécessaires.

La morphologie très particulière des amas de thénardite - mirabilite (hexagonale, « tigrée ») trouve peut-être son explication à la présence antérieure de cristaux monoblocs de cette forme. Ces cristaux seraient formés par le type « divers » (carbonates ou nitrates de sodium) puisque l'on observe, sur les verres exposés deux semaines à l'abri de la pluie, que certains amas de ces cristaux ont cette même forme particulière. Ces cristaux, peu stables, laissent alors la place aux cristaux de thénardite - mirabilite. Il est tout de même étonnant de ne pas avoir retrouvé ces larges cristaux. Les premiers cristaux à apparaître seraient donc à la fois ces cristaux « divers » et les cristaux de thénardite - mirabilite. Les cristaux d'arcanite - mercallite semblent apparaître par la suite, ce qui correspondrait à la séquence de lixiviation des cations par les verres (sodium puis potassium). Puis des cristaux riches en calcium apparaissent (après un an d'exposition) ce qui semble correspondre ici aussi à la libération du calcium par les verres (libération qui a lieu après celle du sodium et du potassium). Dans certaines conditions, de pH principalement, des cristaux de soude peuvent peut-être se former mais cette situation ne semble pas très fréquente.

VII.2.3.3 Quelques remarques concernant les néocristallisations et les verres modèles exposés à la pluie

L'étude précédente concerne les néocristallisations observées en surface des verres modèles exposés à l'abri de la pluie. Cela ne signifie pas pour autant que l'on n'observe pas de néocristallisations en surface des verres modèles exposés à la pluie.

Les verres modèles exposés à la pluie sont lessivés régulièrement par les eaux de pluie. Les néocristallisations observées sur leur surface peuvent s'être formées avant le dernier événement pluvieux (soit qu'il ait été très faible, soit que ces néocristallisations soient peu solubles) ou bien depuis. Ces perturbations régulières complexifient l'étude. On peut tout de même faire quelques remarques.

Les néocristallisations observées en surface des verres Ca-K exposés à la pluie (de la série de novembre ou de mai) sont quasi-exclusivement constituées par des petits cristaux aciculaires ou prismatiques de gypse - anhydrite. On observe quelques petits fuseaux de syngénite sur un verre de la série de novembre exposé une semaine. On observe également quelques globules riches en potassium (kalicinite - niter) sur un verre de la série de mai exposé deux semaines.

Les néocristallisations observées à la surface des verres Na-K diffèrent plus sensiblement.

Les structures circulaires ne sont observées que sur le verre exposé une semaine à partir de novembre.

Les amas sont très rares. On n'observe de petits amas que sur les verres exposés 1 semaine, 2 semaines et 3 mois à partir de novembre. On retrouve les formes « tigrée » et hexagonale.

Les cristaux de thénardite - mirabilite s'observent soit sous la forme de petits amas soit sous la forme de larges cristaux lisses et plans. Mais ce type de cristaux est rarement majoritaire.

On trouve, sur quasiment l'ensemble des verres, des cristaux riches en sodium et, vraisemblablement, en carbone. Ces cristaux se retrouvent dans les amas (« tigrés » ou de forme hexagonale), sous forme d'aiguilles, de large cristaux plans, de petits cristaux hérissés, d'amas de cristaux prismatiques. Cette omniprésence tend à confirmer l'hypothèse que ce sont d'abord les carbonates qui se forment (Ph. VII.36). Les sulfates n'apparaissent qu'ensuite (aux dépens ou non des précédents).

Des traces de cristaux riches en potassium n'ont été observées que sur le verre exposé une semaine à partir de novembre. Ces cristaux sont alors associés à des cristaux de thénardite - mirabilite.

On observe également, après 9 mois, des cristaux riches en potassium, calcium et soufre (syngénite), après 9 ou 12 mois d'exposition, des cristaux riches en sodium, soufre et calcium (glauberite, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$) et des cristaux riches en soufre et calcium (gypse - anhydrite). Ces

cristaux n'ont pas été observés sur les verres exposés à l'abri de la pluie. Cette observation est très intéressante puisqu'elle pourrait signifier qu'après un certain temps d'exposition, la composition des néocristallisations est moins dépendante de la composition du substrat. Ce phénomène est à mettre en relation avec le fait que les verres exposés 9 mois (ou plus) à la pluie sont assez altérés ; ils ne libèrent plus beaucoup de sodium ou de potassium, ou bien ils les libèrent plus lentement. On se trouve ainsi soit au moment où les verres libèrent du calcium soit au moment où le substrat devient indifférent. Dans ce dernier cas, c'est le gypse qui a tendance à se former en priorité.

VII.2.3.4 Conclusion

L'étude des néocristallisations permet de mettre en évidence certains mécanismes de l'altération des verres modèles exposés à l'abri de la pluie.

La nature de ces néocristallisations (composition chimique, morphologie, taille, minéralogie) est directement influencée, lors des premiers stades de l'altération des verres, par la nature du verre sous-jacent, et en particulier par sa composition chimique. Ainsi, sur les verres Ca-K, on n'observe que des néocristallisations faisant intervenir le calcium et le potassium, et sur les verres Na-K, on n'observe que des néocristallisations riches en sodium et en potassium. Cela confirme une étude précédente réalisée sur des verres de compositions différentes et où l'on observe des cristaux de gypse et de syngénite sur les verres riches en calcium et potassium et des cristaux de thénardite sur des verres riches en sodium (Martinetto 1997). Cette observation est à nuancer puisque l'on observe sur certains verres Na-K exposés à la pluie sur de longues périodes des néocristallisations de gypse - anhydrite, néocristallisations qui peuvent être dues soit à un changement dans la nature des cations libérés par le verre (c'est à dire à l'apparition de calcium libéré par le verre) soit à une « passivation » du verre, dont la composition n'interviendrait plus dans le processus de formation des néocristallisations.

La minéralogie de ces néocristallisations est alors influencée par les conditions environnementales : concentration en anions et en cations à la surface du verre, pH, humidité relative, température.

Il est fort probable que les différences et les changements observés quant à la nature et à la forme des cristaux, apparus en surface des verres modèles exposés à l'abri de la pluie en novembre et en mai, sont dus à des modifications climatiques sensibles (en température et en humidité relative). Cette question sera débattue ultérieurement.

VII.3 ETUDE DE LA COMPOSITION IONIQUE DES NEOCRISTALLISATIONS SUPERFICIELLES PAR HPIC ET ICP-AES

L'analyse des néocristallisations par MEAB permet d'en déterminer la composition chimique. Cette technique analytique ne permet cependant pas d'apprécier la quantité des néocristallisations formées.

Pour cela, nous avons développé un protocole expérimental permettant, d'une part, d'évaluer la proportion de certaines espèces solubles présentes au sein des néocristallisations, d'autre part de quantifier ces espèces : les solutions obtenues par lessivage des néocristallisations, situées sur la face supérieure des verres modèles exposés à l'abri de la pluie, sont analysées par HPIC et par ICP-AES (Cf. chap. II).

L'étude ne portera que sur les verres exposés à l'abri de la pluie, là où les néocristallisations sont importantes.

VII.3.1 Protocole expérimental

VII.3.1.1 Préparation des échantillons

On prélève un nouveau fragment des échantillons de verres modèles exposés à l'abri de la pluie. La face inférieure et les cotés de ce fragment sont rincés 2 fois à l'eau et deux fois à l'éthanol puis séchés sous hotte. Les fragments sont ensuite placés à l'étuve (T° : 70 °C) avant d'être pesés.

Le rinçage de la surface s'effectue en salle blanche. Toute la verrerie utilisée (exclusivement en Téflon) a subi un protocole de lavage (Faugeras 1999) :

Protocole de lavage :

- Nettoyage à l'eau tiède et au détergent, rinçage à l'eau puis à l'eau permutée
- Immersion dans un bain de Décon à 2 % (24 heures) puis 5 rinçages à l'eau permutée
- 5 rinçages à l'eau MilliQ (salle blanche), puis trempage pendant 24 heures dans de l'eau

MilliQ

- On renouvelle cette opération
- Séchage sous hotte à flux laminaire
- Emballage scellé

Le rinçage des verres doit être fait de telle sorte que les éléments du verre ne soient pas lixiviés. De plus, il faut être certain d'avoir dissous la majorité (si ce n'est la totalité) des néocristallisations.

Les verres sont ainsi rincés à l'eau MilliQ, sous hotte à flux laminaire avec une pissette d'eau à embout très fin pour que la pression du jet facilite la dissolution des cristaux. La solution récupérée est pesée puis filtrée sur un filtre en PTFE de 0,45 μm (Nalgène). Le filtrat est récupéré dans deux flacons, l'un en polyéthylène, pour l'analyse en ICP-AES, et l'autre en verre, pour l'analyse par HPIC. Pour l'analyse par ICP-AES, on ajoute aux échantillons de l'acide nitrique jusqu'à atteindre 1 %. Les deux flacons sont conservés au congélateur à -18 °C (Faugeras 1999).

Le rinçage s'effectue donc rapidement. La surface des verres est observée ensuite par MO pour vérifier l'état de surface et la présence ou non de néocristallisations résiduelles.

Pour être certain de recueillir l'ensemble des néocristallisations, on a effectué trois rinçages sur deux verres exposés 3 semaines pour évaluer le nombre minimal de rinçages nécessaires. Les résultats ont montré que deux rinçages suffisent. Les verres de la série de novembre ont ainsi été rincés deux fois. Pour les verres de la série de mai, on n'a effectué qu'un seul rinçage avec un volume d'eau correspondant aux deux rinçages précédents, sauf pour les verres exposés trois mois, où deux rinçages ont été faits.

VII.3.1.2 Protocole analytique

Les conditions d'analyses par HPIC et par ICP-AES sont spécifiées aux chapitres II.3.8 et II.3.9.

Pour l'analyse quantitative par HPIC des fractions solubles obtenues, il est nécessaire de préparer des gammes étalon. La linéarité de l'étalonnage est vérifiée avec deux points.

Les différents anions étudiés par CI sont : fluorures (F^-), acétates (CH_3COO^-), propionates ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$), formates (HCOO^-), méthanesulfonates (MSA^-), chlorures (Cl^-), bromures (Br^-), nitrates (NO_3^-), sulfates (SO_4^{2-}), oxalates ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), iodures (I^-), nitrites (NO_2^-) et sulfites (SO_2^-).

Les éléments analysés par ICP-AES sont Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Zr et Sr.

Un fragment de chaque type de verre, conservé dans un dessiccateur depuis le début de l'expérience (octobre 1997), a servi de blanc.

Les analyses des lessivages obtenus pour un même verre montrent que plus de 85 % des composés sont enlevés après deux rinçages (jusqu'à 97 % pour les sulfates). Les quantités indiquées sont en général la somme des quantités obtenues pour deux lessivages (sauf pour les échantillons de la série de mai exposés entre une semaine et 8 semaines qui n'ont subi qu'un seul lessivage, de même pour l'échantillon de verre Ca-K exposé 12 semaines en novembre).

L'étude de la fraction insoluble, n'a pas été menée.

VII.3.2 Résultats

L'ensemble de ces composés a été analysé pour les verres exposés à l'abri de la pluie. Seuls les anions ont été analysés sur les verres de la série de novembre.

Le Tab. VII.1 des Annexes rassemble les résultats présentés dans la Fig. VII.3.

Les anions peuvent se répartir selon deux catégories : les majeurs (chlorures, nitrates et sulfates), qui représentent plus de 90 % de l'ensemble des anions étudiés, et les mineurs (fluorures, formates, nitrites et oxalates).

Les cations étudiés sont les cations majoritaires : sodium, potassium, calcium et magnésium.

VII.3.2.1 Comportement des anions mineurs

Les teneurs en ions fluorures, formates, nitrites et oxalates sont représentées sur les Fig. VII.3-a à VII.3-d.

Tous ces composés ne se retrouvent pas sur les deux types de verre ou sur les deux séries. Les formates ne sont présents que sur les verres Ca-K alors que les nitrites sont très rarement observés sur ces verres. Les oxalates ne sont observés que sur la série de mai et les acétates que sur la série de novembre (sur les deux verres).

Les teneurs en *formates* n'augmentent au cours de l'exposition que sur les verres Ca-K de la série de novembre et non sur ceux de la série de mai où les teneurs restent constantes et très faibles.

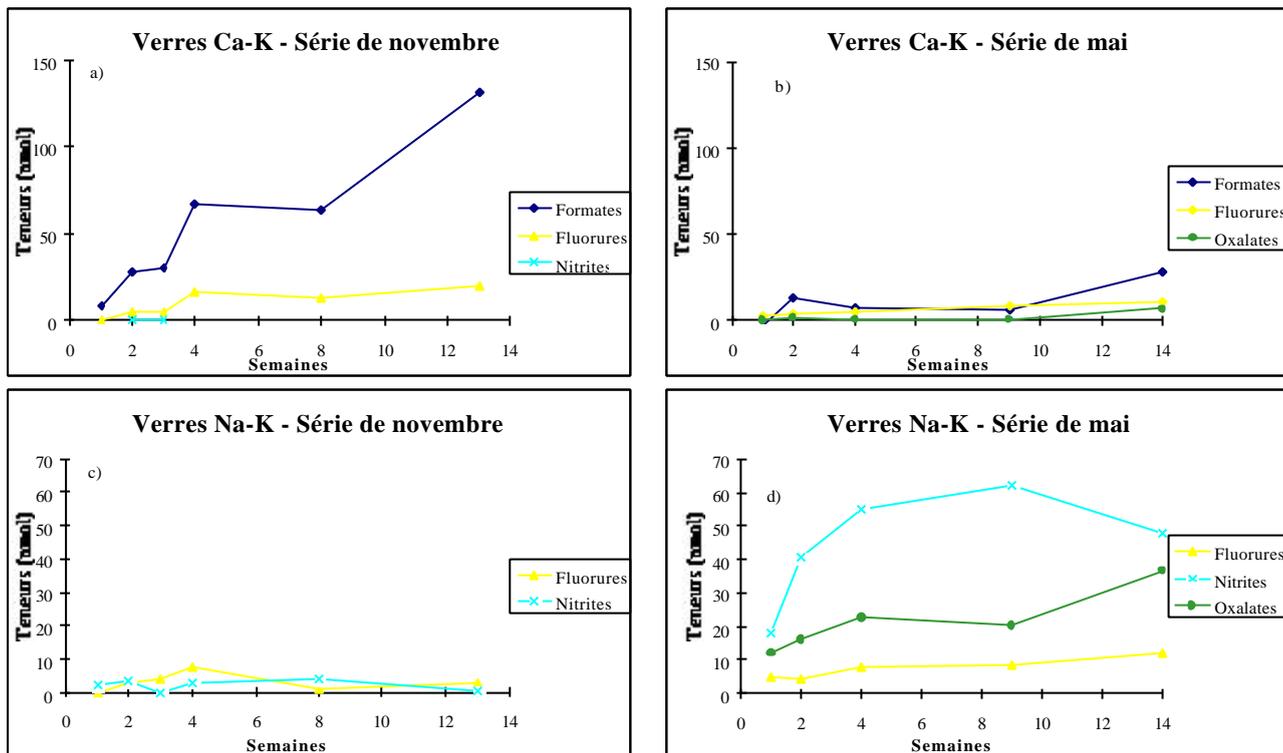
Les teneurs en *fluorures* sont constantes sur les verres Na-K et augmentent légèrement sur les verres Ca-K. Les teneurs en *nitrites* restent globalement constantes, quel que soit le type de verre. Les teneurs en *oxalates* augmentent légèrement.

Les saisons n'influent pas de la même façon sur les deux types de verres. Dans le cas des verres Ca-K, les teneurs sont plus faibles pour mai (pour les fluorures et les formates), alors que pour les verres Na-K, c'est l'inverse (pour les fluorures et les nitrites).

Les teneurs en acétates sont semblables sur les deux types de verres en novembre. Les teneurs en fluorures sont plus importantes sur les verres Ca-K alors que c'est le contraire pour les teneurs en nitrites.

En mai, les teneurs en oxalates sont plus importantes sur les verres Na-K et les teneurs en fluorures sont légèrement plus importantes sur les verres Ca-K.

Anions mineurs : Formates, Fluorures, Nitrites et Oxalates :



Anions majeurs : Sulfates, Nitrates et Chlorures :

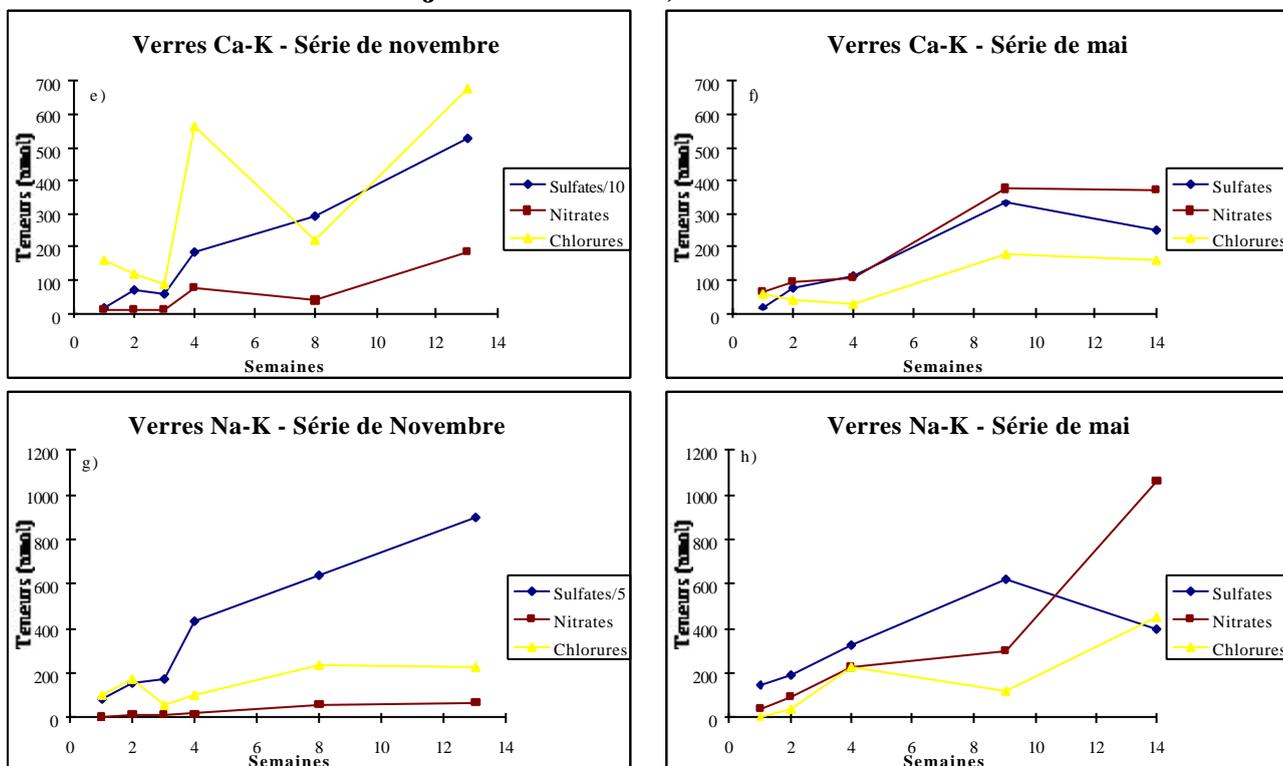


Fig. VII.3 : Composition anionique des fractions solubles des néocrystallisations et des dépôts situés en surface des verres modèles exposés à l'abri de la pluie (nmol)

Certaines différences de concentration observées pour les deux verres découlent directement des propriétés d'adsorption des composés à leur surface. Ainsi les verres Na-K ont plus tendance à fixer les nitrites et les oxalates alors que les verres Ca-K ont plus tendance à fixer les fluorures et surtout les formates.

Certains composés (fluorures et nitrites) ne s'accumulent pas ou peu en surface des verres. Ceci est dû soit à leur volatilité, soit à leur réactivité. Les nitrites sont des composés très réactifs, or leur concentration ne diminue pas dans l'ensemble (sur les verres Na-K) ce qui semble indiquer que ces composés sont renouvelés régulièrement à la surface, événement à relier à la formation de nitrates.

Les périodes d'exposition influent fortement sur les quantités fixées mais pas sur le comportement général des verres, comme par exemple : les quantités importantes de formates sur les verres Ca-K en novembre par rapport à celles de mai ou bien celles de nitrites en novembre par rapport à mai sur les verres Na-K. Il est difficile de déterminer simplement l'origine de ces différences. Il est clair que les conditions climatiques diffèrent (en mai, l'humidité relative est plus faible et les températures sont plus fortes qu'en novembre) mais on ne connaît pas les variations des teneurs de ces composés dans l'atmosphère parisienne ni les processus de dépôt.

VII.3.2.2 Comportement des anions majeurs

Les teneurs en anions majeurs augmentent régulièrement au cours de l'exposition des verres modèles (Fig. VII.3-e à VII.3-h).

Les sulfates sont fortement majoritaires pour les verres exposés en novembre, alors que ce n'est pas toujours le cas pour ceux exposés en mai. Ces teneurs augmentent régulièrement au cours de l'exposition. Elles sont plus importantes en novembre (environ 5 fois supérieures pour les verres Ca-K et 10 fois pour les verres Na-K). Si l'on compare les teneurs en sulfates sur les deux verres, on constate que les teneurs sur les verres Na-K sont légèrement plus importantes sauf après 12 semaines d'exposition à partir de novembre. La tendance générale de formation des sulfates sur les deux verres est, tout de même, semblable. Les valeurs mesurées sur les deux verres sont fortement corrélées entre elles (Fig. VII.4) ($r^2 = 0,995$, avec une pente de 0,96 sans tenir compte du dernier point) ce qui indique que la nature du verre sous-jacent influe peu sur le processus de formation lui-même (quantité de sulfates formée identique).

Les teneurs en nitrates sont toujours supérieures en mai par rapport à novembre (pour les deux verres). La comparaison des teneurs entre les deux verres montre que les teneurs en nitrates sont plus importantes sur les verres Ca-K jusqu'à deux semaines d'exposition (en novembre et en mai) et après 12 semaines d'exposition en novembre. On observe une corrélation entre les teneurs en

nitrate sur les deux verres ($r^2 = 0,63$) (Fig. VII.5-a). Ce phénomène traduit essentiellement le processus d'accumulation des nitrates à la surface des verres ainsi que l'augmentation des teneurs en mai.

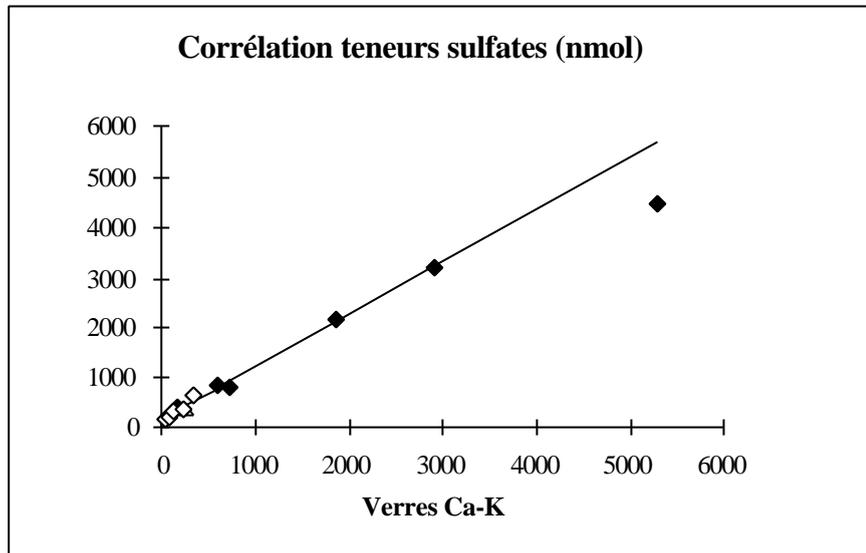


Fig. VII.4 : Corrélation entre les teneurs en sulfates mesurées sur les verres Ca-K et Na-K (nmol) exposés à l'abri de la pluie en nov. 1997 (◆) et mai 1998 (◇)

Les teneurs en chlorures sont supérieures à celles en nitrates en novembre alors que c'est l'inverse en mai (pour les deux types de verres). Ces teneurs augmentent régulièrement au cours de l'exposition. Les teneurs sont plus importantes en novembre sur les verres Ca-K alors qu'elles sont assez semblables pour les verres Na-K. D'autre part, les teneurs en chlorures sont plus importantes sur les verres Na-K en mai, alors qu'en novembre c'est globalement le cas inverse. On n'observe pas de corrélation entre les teneurs en chlorures mesurées sur les deux types de verres (Fig. VII.5-b) ce qui montre que le processus de formation de ces composés est dépendant de la nature du substrat et de la nature des sels formés.

L'accumulation des anions majeurs est un phénomène général sur les verres. Cela signifie que l'on a formation de composés stables, dans le cas des sulfates et des nitrates, ou bien que l'on a un apport régulier important dans le cas des chlorures (puisque ces composés ont tendance à réagir avec les gaz acides de l'air et à libérer du HCl).

La diminution des teneurs en sulfates et l'augmentation de celles en nitrates entre novembre et mai sont sûrement liées à des différences atmosphériques entre ces deux périodes puisque la même tendance est observée sur les deux types de verres.

La formation des sulfates suit la même tendance sur les deux verres ce qui montre que le processus de formation n'est pas limité par la nature du substrat ou la nature des composés formés et qu'au contraire il dépend des conditions environnementales qui s'appliquent de façon semblable aux deux verres. L'influence du substrat n'est sensible que dans la quantité de sulfates formée. Par

ailleurs, la corrélation observée pour les teneurs en nitrates traduit ici aussi l'influence de l'environnement tout en mettant en évidence l'influence du substrat (le verre Na-K en favorise la formation). En revanche, le manque de corrélation pour les teneurs en chlorures montre que le processus de formation est dépendant de la nature du substrat et des sels formés.

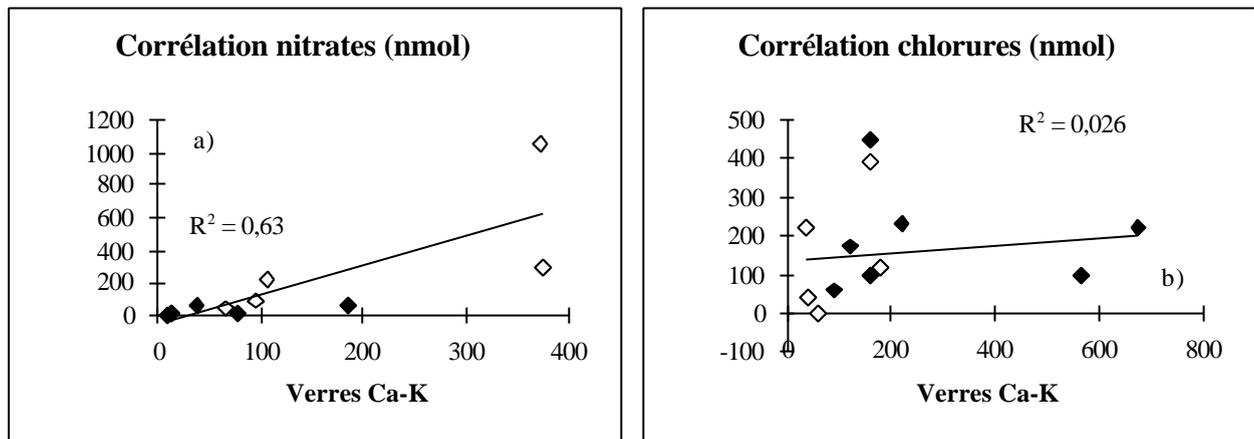


Fig. VII.5 : Corrélation entre les teneurs en nitrates (a) et en chlorures (b) mesurées sur les verres Ca-K et Na-K (nmol) exposés à l'abri de la pluie en nov. 1997 (◆) et mai 1998 (◇)

VII.3.2.3 Comportement des cations majeurs

Les teneurs en cations majeurs ne sont connues que pour les verres de la série de novembre (Fig. VII.6 et VII.7).

On constate de façon évidente que les cations majoritaires sont, pour chaque type de verre, les cations lixiviables majoritaires contenus dans le verre sous-jacent (à savoir le sodium et le potassium pour les verres Na-K et le calcium et le potassium pour les verres Ca-K).

Pour les verres Na-K, les teneurs en Na et K ont des variations semblables. Les teneurs en Ca et Mg ont des variations très similaires ($r^2 = 0,99$). Les teneurs en Na augmentent puis se stabilisent. Les teneurs en K augmentent plus ou moins sur la période d'exposition. Les teneurs en Ca et Mg augmentent sur les 8 premières semaines puis diminuent brutalement.

Pour les verres Ca-K, les teneurs en Ca et K ont un comportement semblable ($r^2 = 0,82$), de même que les teneurs en Na et Mg ($r^2 = 0,90$). L'ensemble de ces teneurs augmente globalement au cours de l'exposition.

La comparaison avec les quantités lixiviées n'est pas possible car la composition de la couche lixiviée n'a pu être déterminée que pour les verres exposés à la pluie.

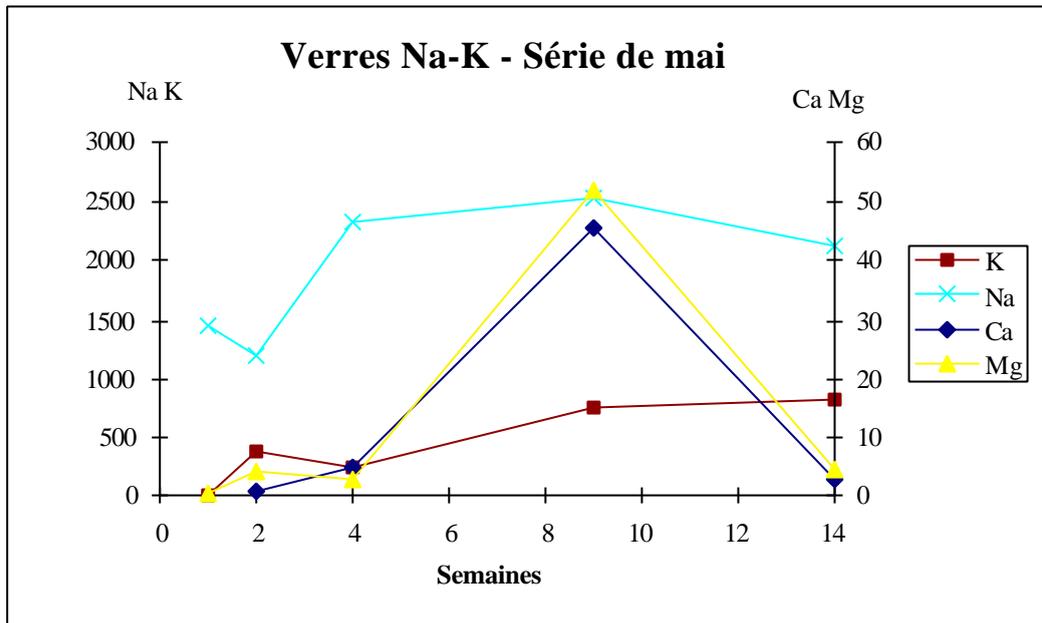


Fig. VII.6 : Variations des teneurs en sodium, magnésium, potassium et calcium contenues dans les fractions solubles des néocrystallisations et des dépôts observés en surface des verres Na-K de la série de mai (nmol) (ICP-AES)

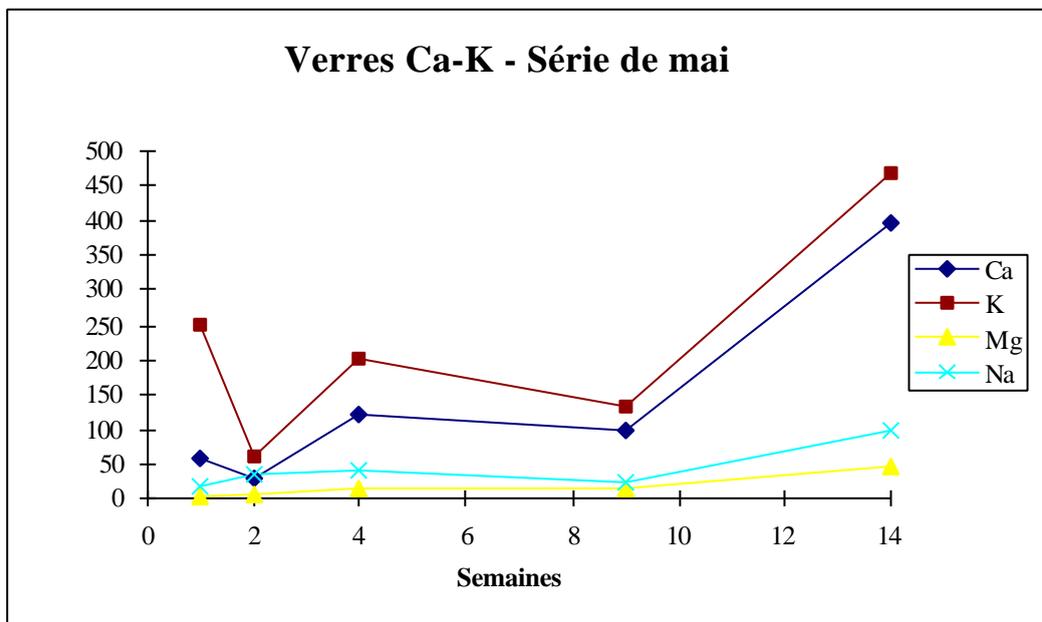


Fig. VII.7 : Variations des teneurs en sodium, magnésium, potassium et calcium contenues dans les fractions solubles des néocrystallisations et des dépôts observés en surface des verres Ca-K de la série de mai (nmol) (ICP-AES)

VII.3.3 Comparaison entre la nature des espèces solubles, contenues dans les dépôts superficiels et les néocristallisations, et l'observation des néocristallisations par MEAB

Les études par HPIC et ICP-AES permettent de connaître la composition ionique de la fraction soluble des dépôts et des néocristallisations observés en surface des verres modèles exposés à l'abri de la pluie. L'étude par MEAB a permis de mettre en évidence la présence d'un certain nombre de sels de nature différente. La confrontation de ces deux approches répond à certaines questions soulevées par l'analyse par MEAB.

VII.3.3.1 La balance ionique des teneurs en cations et en anions des dépôts superficiels et des néocristallisations solubles

Nous avons analysé la composition de la partie soluble des dépôts superficiels et des néocristallisations pour les verres de la série de mai. Le pH des solutions obtenues après nettoyage des surfaces a été mesuré.

On peut ainsi évaluer globalement la balance ionique des solutions (Tab. VII.5).

t	Ech.	Cations	Anions	Ech.	Cations	Anions
1	Verres	446	165	Verres	1458	375
2		202	306		1672	606
4		562	373		2609	1193
8	Ca-K	422	1235	Na-K	3472	1778
12		1507	1091		2951	2444

Tab. VII.5 : Teneurs en anions et en cations de la fraction soluble des dépôts superficiels et des néocristallisations situés en surface des verres modèles de la série de mai (nmol) (Ech. : échantillons, t : durée en semaines)

La balance ionique n'est pas équilibrée, il manque de nombreux anions (sauf dans le cas du verre Ca-K exposé 2 et 8 semaines où les cations sont déficitaires). Il est très probable que parmi ces espèces manquantes figurent les ions carbonates (CO_3^{2-}) et hydrogénocarbonates (HCO_3^-). Les ions ammonium n'ont pas été analysés non plus.

VII.3.3.2 Les verres Ca-K

Les observations par MEAB sont reportées dans les Tab. VII.1 et VII.2.

L'étude par HPIC confirme que les composés observés pour la série de novembre sont, en majorité, des sulfates (gypse, anhydrite et syngénite) et que leur quantité augmente avec la croissance des cristaux. Les teneurs en nitrates sont assez faibles et l'on n'observe pas de composés

susceptibles de correspondre entre les deux méthodes. Les teneurs en chlorures sont assez importantes et lors des observations au MEAB, il est fréquent de trouver des traces de chlore dans les analyses des néocristallisations ou dans celles des particules atmosphériques déposées ce qui suggère plutôt une contamination générale par le chlore que la présence de composés définis.

Les cristaux observés en mai sont plus épars et plus petits que ceux observés en novembre. Leur répartition à la surface des verres est, après 3 mois d'exposition, moins dense que celle observée pour les verres de la série de novembre après deux semaines seulement. Cette différence est bien visible par HPIC, notamment pour les sulfates.

Les observations par MEAB des verres exposés en mai montrent la présence d'un composé riche en potassium. Les fortes teneurs en nitrates au cours de cette période indiquent qu'il y a de forte chance pour qu'une partie de ces néocristallisations soit des cristaux de niter (KNO_3). L'hypothèse de la présence d'espèces carbonatées n'est pas à rejeter puisque les teneurs en carbonates n'ont pas été mesurées.

Les teneurs importantes en calcium et potassium confirment que ces cations forment la quasi-majorité des néocristallisations observées.

VII.3.3.3 Les verres Na-K

Les observations par MEAB sont reportées dans les Tab. VII.3 et VII.4

L'analyse par HPIC de la fraction soluble des dépôts et des néocristallisations indique que les sulfates sont largement majoritaires sur les verres de la série de novembre. Cela est directement lié à la forte présence de néocristallisations soufrées (riche en sodium, en potassium ou les deux). L'augmentation de la présence de traces de potassium dans les amas (relevée lors de l'étude par MEAB) est confirmée par l'augmentation des teneurs en potassium sur cette période.

Les composés en forme d'aiguilles observés par MEAB en novembre sont probablement formés de carbonates puisque les teneurs en nitrates sont assez faibles, surtout au cours des 4 premières semaines.

De même que sur les verres Ca-K, les chlorures résultent plutôt d'une contamination générale plutôt que de la présence de composés définis.

Pour ce qui concerne la série de mai, on peut également mettre en relation certains résultats. Les cristaux riches en soufre sont moins nombreux et plus petits que ceux observés pour la série de novembre pour une même durée d'exposition. Ceci est à corrélérer avec les teneurs en sulfates plus faibles sur cette période.

On observe souvent la présence de cristaux en forme d'aiguilles riches en sodium (jusqu'à 8 semaines d'exposition). Les analyses sur cette période indiquent une balance ionique fortement déficitaire en anions. Il est ainsi probable que ces néocrystallisations soient composées par des carbonates.

Par ailleurs, on observe de très fortes teneurs en nitrates qui deviennent majoritaires au bout de 12 semaines d'exposition. La balance ioniques des analyses est presque équilibrée. Ces résultats sont à mettre en relation avec l'apparition de larges cristaux lisses et des amas. Il est probable que ces néocrystallisations soient constituées de soda-niter (NaNO_3).

VII.3.4 Comparaison entre les gains de masse des échantillons exposés à l'abri de la pluie et ceux des dépôts superficiels et des néocrystallisations

En comparant les variations de masses des échantillons exposés à l'abri de la pluie avec la fraction lessivée et la quantité d'ions analysés, on peut estimer l'efficacité de la méthode d'analyse et ses limites (Tab. Annexe VII.4).

Les résultats obtenus sont représentés Fig. VII.8.

Les valeurs concernant les verres exposés peu de temps (jusqu'à 3 semaines) présentent un comportement disparate entre la prise de masse des verres modèles (Ech. init) et la quantité lessivée (Ech. CI) selon la nature du verre et la période d'exposition. Par la suite, les variations de masse des masses initiales sont plus importantes que celles mesurées lors de l'étude par HPIC et ICP-AES. Le décalage commence à partir de 4 semaines d'exposition pour les verres Na-K et 8 semaines, pour les verres Ca-K.

Les teneurs évaluées par la somme des masses des anions et des cations restent inférieures aux fractions lessivées, surtout après 4 semaines d'exposition.

Les différences observées entre les deux premières mesures peuvent être en partie dues au fait que les fractions lessivées se situent uniquement sur la face supérieure des verres. Or, on observe également des néocrystallisations sur les côtés et parfois sur la face inférieure. Ces portions n'ont pas été prises en compte et il est probable que leur importance croît après 1 mois d'exposition.

Il faut peut-être également tenir compte dans une certaine mesure de la prise en eau des verres abrités après un certain temps d'exposition.

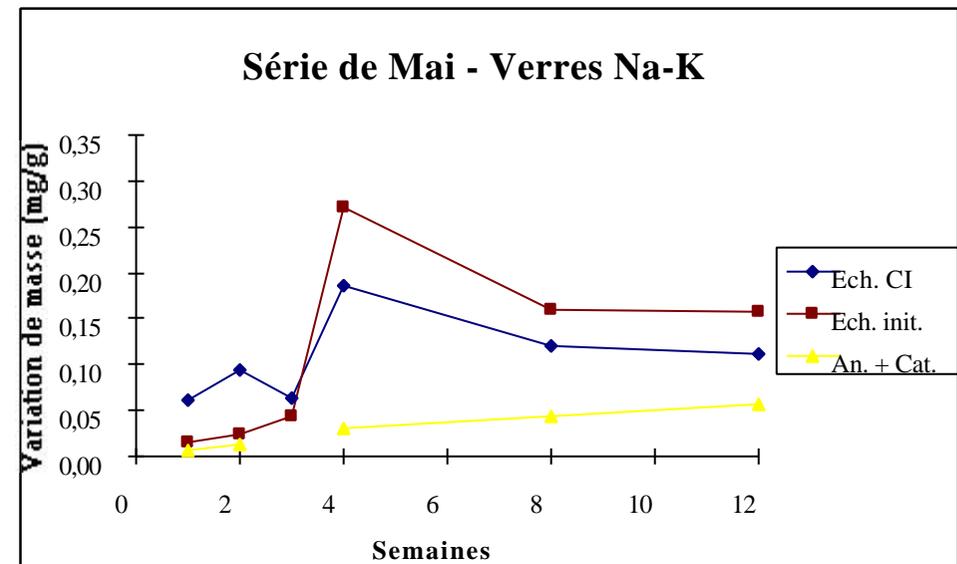
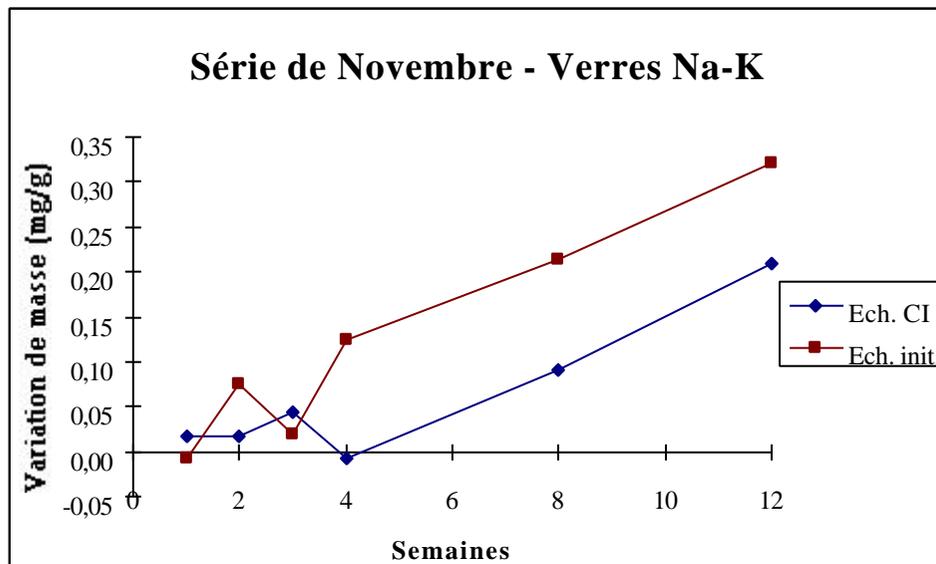
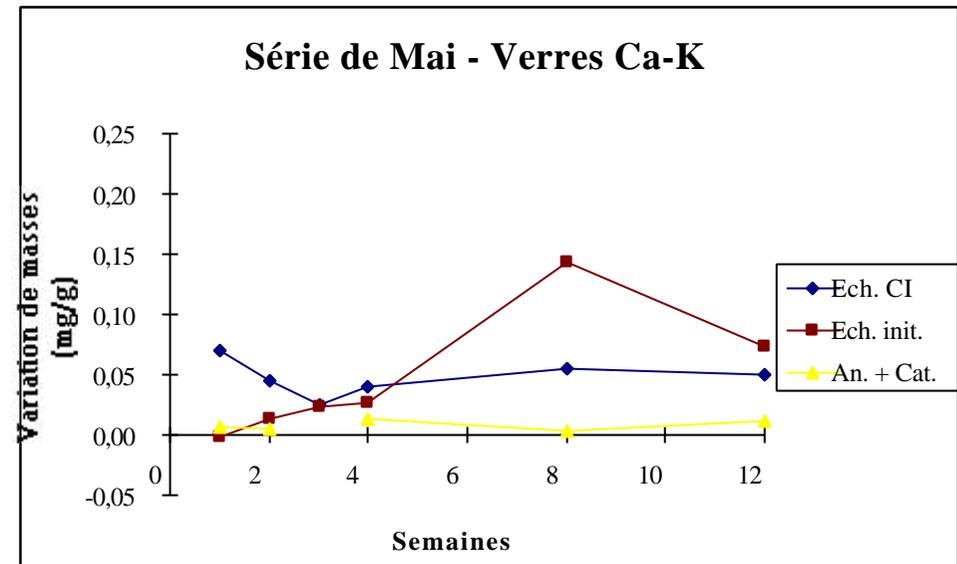
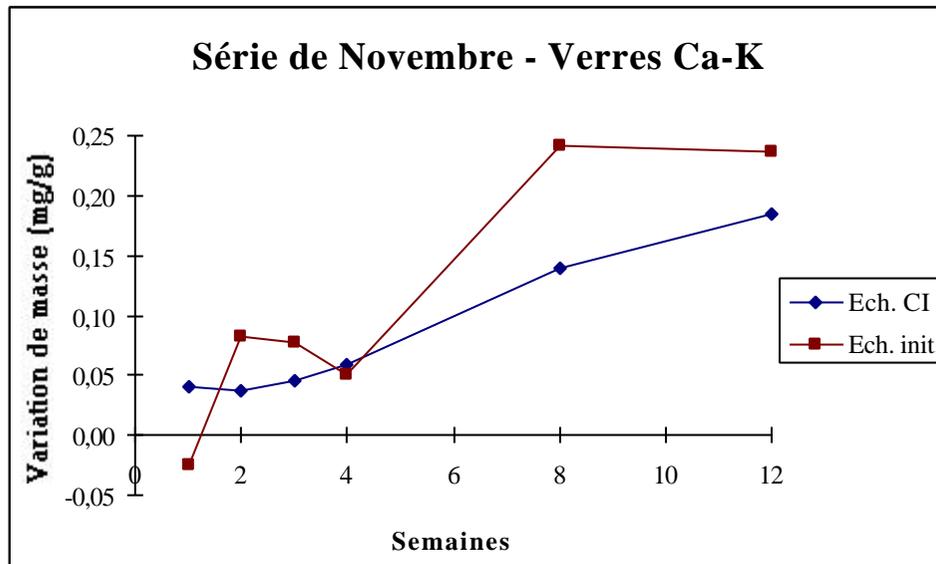


Fig. VII.8 : Variation comparée des masses des verres modèles exposés à l'abri de la pluie en mai, des fractions lessivées pour l'analyse par HPIC et ICP-AES, et de la somme des masses des anions et des cations analysés

La faiblesse des masses anions + cations provient en partie du fait que l'on n'a analysé que la fraction soluble des dépôts et non la fraction insoluble. Il est difficile d'estimer la proportion relative de ces deux fractions. Pourtant, la fraction insoluble est formée par les apports particuliers insolubles (particules terrigènes siliceuses ou silicoalumineuses, particules métalliques et carbonées) qui semblent peu nombreux en comparaison des néocristallisations solubles observées. Mais il reste difficile d'estimer réellement l'importance des apports atmosphériques insolubles.

Une autre raison de la différence de masse observée provient du fait que l'on n'a pas mesuré les teneurs en carbonates et en ammonium. Enfin, il est probable que les néocristallisations soient hydratées.

La perte des cations par les verres exposés à l'abri de la pluie n'a pu être estimée pour les verres exposés en mai. De même, on n'a pas pu mesurer la quantité de cations contenue dans les néocristallisations et les dépôts situés en surface des verres exposés à partir de novembre.

La Fig. VII.9 montre le gain de masse des verres Na-K exposés à l'abri de la pluie à partir de novembre et la quantité estimée des cations Na + K perdus par ces verres. Les quantités libérées sont plus faibles que le gain de masse des verres. Ce gain de masse correspond : à la masse des néocristallisations (eau, anions, cations), à la masse des aérosols déposés, à la masse d'eau d'hydratation du verre (sans oublier que la perte des cations pondère cette prise de masse).

Il est ainsi impossible d'évaluer la proportion des cations libérés par le verre et réinclus dans les néocristallisations et donc d'estimer l'importance des apports atmosphériques cationiques dans la formation des néocristallisations.

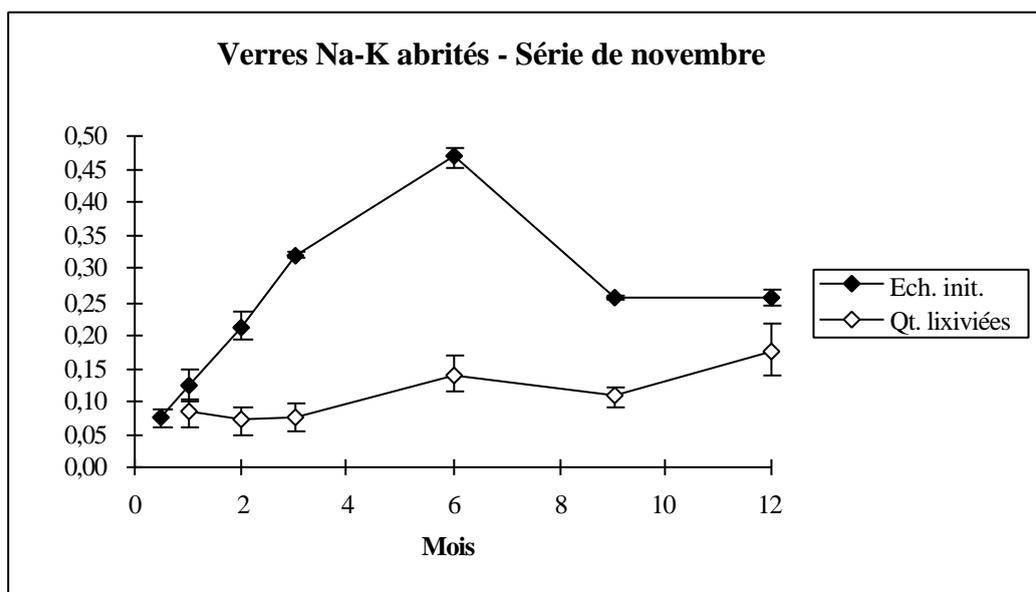


Fig. VII.9 : Variations de masse en mg/g des verres modèles exposés à l'abri de la pluie en mai (Ech. init.) et de la somme des masses des cations Na + K libérés par les verres (Qt lixiviées)

VII.3.5 Conclusion

L'analyse par HPIC et ICP-AES des dépôts et des néocristallisations solubles situés en surface de verres modèles exposés à l'abri de la pluie permet de compléter certains résultats obtenus par la microscopie.

Grâce à cette étude on peut quantifier l'évolution de ces dépôts et mieux cerner leurs variations. En général (pour les sulfates et les nitrates), les teneurs augmentent avec la durée de l'exposition.

Elle permet de mettre en évidence de façon plus précise l'influence de la nature du substrat et des conditions environnementales sur la composition des néocristallisations.

Il apparaît clairement que le verre sous-jacent joue un rôle primordial dans l'apport des cations puisque la nature des sels formés (en particulier pour les sulfates) dépend directement de la composition du verre sous-jacent.

Il est important de souligner que la quantité de sulfates formés n'est pas dépendante de la nature du verre sous-jacent (Fig. VII.4) à la différence de la nature des sels l'est (gypse, anhydrite et syngénite pour les verres Ca-K, et thénardite et mirabilite pour les verres Na-K). Ce comportement singulier semble montrer que l'environnement atmosphérique (soit en tant que source de sulfates, soit du fait des paramètres atmosphériques) est un facteur limitant, et non les apports en cations ou la stabilité des sels.

La formation des nitrates dépend de la nature du verre du point de vue de la quantité de sels formés et de leur nature (quantité plus importante sur les verres Na-K, niter ou soda-niter). Mais, la corrélation des teneurs entre les deux verres (Fig. VII.5-a) montre également l'influence directe de l'environnement sur la formation de ces sels.

Une question reste tout de même en suspens : dans quelle proportion interviennent les apports atmosphériques particuliers cationiques dans la formation des néocristallisations ?

VII.4 TENTATIVE D'EXPLICATION DU PROCESSUS DE FORMATION DES CROUTES SUPERFICIELLES

VII.4.1 Conditions météorologiques moyennes au cours de la période d'exposition des verres modèles

Lorsque l'on compare la température, la hauteur des précipitations et l'humidité relative au cours de l'année d'exposition des verres modèles, on remarque de fortes variations en fonction des saisons (Cf. Tab. VII.6 et Fig. IV.3 au chapitre IV) (données Météo-France).

Série de novembre								Série de mai							
Valeurs cumulées				Valeurs successives				Valeurs cumulées				Valeurs successives			
Durée	T° (°C)	HR (%)	Pluie (mm)	Durée	T° (°C)	HR (%)	Pluie (mm)	Durée	T° (°C)	HR (%)	Pluie (mm)	Durée	T° (°C)	HR (%)	Pluie (mm)
19/11-25/11	9,2	82,3	14,6	19/11-25/11	9,2	82,3	14,6	20/05-26/05	16,6	55,8	1,8	20/05-26/05	16,6	55,8	1,8
19/11-2/12	9,4	80,3	57,2	26/11-2/12	9,6	78,4	42,6	20/05-2/06	17,0	59,7	18,8	27/05-2/06	17,3	63,5	17,0
19/11-10/12	8,2	78,7	62,8	3/12-10/12	6,0	75,9	5,6	20/05-10/06	17,9	61,0	38,6	3/06-10/06	19,7	63,3	19,8
19/11-17/12	7,8	77,5	84,2	11/12-17/12	6,7	73,8	21,4	20/05-17/06	17,3	61,9	58,8	11/06-17/06	15,3	64,7	20,2
19/11-13/01	8,6	77,4	165,4	18/12-13/01	9,4	77,3	81,2	20/05-21/07	18,7	60,6	96,2	18/06-21/07	19,9	59,5	37,4
19/11-18/02	7,3	74,6	203,6	14/01-18/02	5,4	70,2	38,2	20/05-25/08	19,7	58,8	152,2	22/07-25/08	21,4	55,5	56,0
19/11-19/05	9,8	69,2	357,6	19/02-19/05	12,4	63,6	154,0								
19/11-25/08	13,3	65,6	509,8	20/05-25/08	19,7	58,8	152,2								
19/11-18/11	13,4	66,7	738,2	26/08-18/11	14,0	70,6	228,4								

Tab. VII.6 : Températures moyennes (°C), humidités relatives moyennes (%) et hauteurs cumulées des pluies (mm) mesurées sur le site de la Tour Saint Jacques au cours de la campagne d'exposition des verres modèles, mesurées de façon cumulée ou successive (Météo-France)

Il apparaît clairement :

- l'automne est une saison plus froide (l'écart de températures entre les deux périodes varie entre 7,4°C et 12,4°C). De plus, lorsque l'on considère l'évolution de la température avec celle de l'humidité relative (valeurs successives sur les trois premiers mois d'exposition en novembre et mai), on constate une assez bonne anti-corrélation ($r^2 = 0,69$) ce qui correspond à une période froide et humide (à partir de novembre) et une période chaude et sèche (à partir de mai) (Fig. VII.10).

- les variations de l'humidité relative présentent de grands écarts entre les deux saisons (entre 15,6 et 26,5 % de différence). Ces différences ont une influence directe sur les verres exposés à l'abri de la pluie puisque l'humidité relative est un important vecteur d'eau.

- les trois premiers mois de l'exposition de novembre ont été plus pluvieux que lors de l'exposition de mai (1/3 plus pluvieux). Ceci est surtout vrai lors des deux premières semaines d'exposition (la deuxième semaine de l'exposition de novembre a été particulièrement pluvieuse). La troisième semaine d'exposition de mai a elle aussi été très pluvieuse ainsi que le 3^{ème} mois d'exposition pour cette même série, ce qui est assez rare pour cette saison.

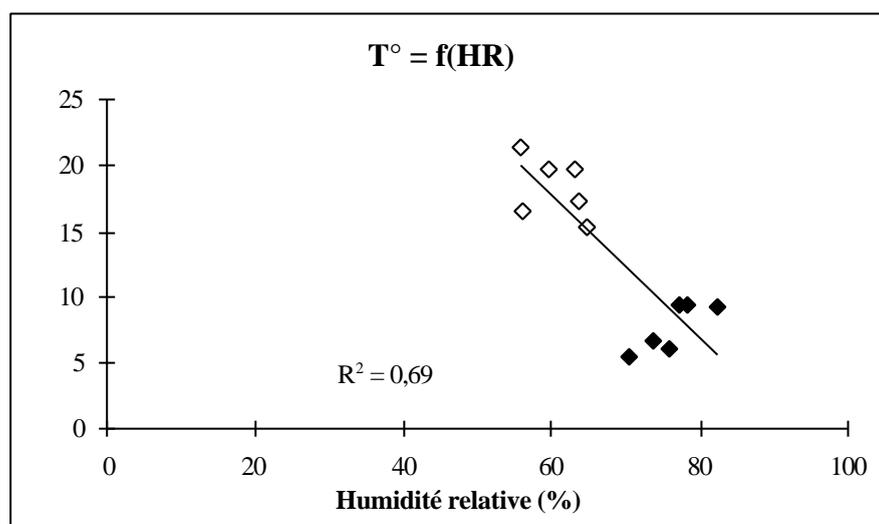


Fig. VII.10 : Variation de la température (°C) en fonction de l'humidité relative (%) (valeurs moyennées sur les 3 premiers mois d'exposition (valeurs successives) des verres modèles (nov. 1997 (◆) et mai 1998 (◇), Tab. VII.6)

VII.4.2 Teneurs moyennes de l'atmosphère parisienne en divers polluants gazeux au cours de la période d'exposition des verres modèles

Lorsque l'on observe les variations des teneurs de l'atmosphère parisienne en SO₂, O₃, Fumées Noires, NO_x et CO, au cours de l'année d'exposition des verres, on remarque des comportements variables entre les différents composés selon la période considérée (Cf. Tab. VII.7, Fig. IV.22 pour les variations en SO₂ et en O₃ et Fig. IV.27 pour les variations en FN, NO_x et CO) (données AIRPARIF).

Certains composés de l'atmosphère parisienne ont des comportements liés du fait qu'ils sont produits par les mêmes sources, ou qu'ils se comportent de la même façon suivant les conditions météorologiques. D'autre part, l'importance des teneurs en un composé peut dépendre directement

des paramètres climatiques (T° , HR). Ainsi, si l'on considère l'évolution des teneurs moyennées sur les périodes d'exposition des verres modèles, on constate (Fig. VII.11) que :

- les teneurs moyennes en NO_x sont corrélées aux teneurs en FN ($r^2 = 0,95$) et donc aux teneurs en CO, puisque ces dernières sont corrélées aux teneurs en FN ($r^2 = 0,73$), sur les périodes d'exposition. Ceci est dû à l'origine de ces composés engendrés principalement par la combustion d'hydrocarbures (Cf. IV.6.1) (Fig. VII.11-a et -b). Les teneurs en NO_x sont, par ailleurs, anti-corrélées avec la T° ($r^2 = 0,76$) (Fig. VII.11-c).

- les teneurs en SO_2 sont fortement corrélées aux teneurs en FN ($r^2 = 0,82$) (Fig. VII.11-d) et donc aux teneurs en NO_x et en CO. Ce qui a déjà été observé sur les variations annuelles (Cf. IV.5.2.1)

- les teneurs en SO_2 sont faibles lorsque les teneurs en ozone sont élevées (Fig. VII.11-e). Ceci découle du fait que les teneurs en SO_2 sont plus importantes en hiver (hausse de la production) alors que les teneurs d'ozone sont faibles en hiver, mais également du fait que le SO_2 s'oxyde en présence d'ozone. Les teneurs en SO_2 diminuent lorsque les températures augmentent (Fig. VII.11-f) puisque la production engendrée par le chauffage urbain diminue au printemps. L'évolution de la température est semblable à celle observée avec l'ozone.

VII.4.3 Estimation de la vitesse de formation des sulfates et des nitrates en surface des verres modèles

Les analyses réalisées sur les dépôts et les néocristallisations solubles permettent d'estimer grossièrement les flux en sulfates et nitrates à la surface de ces verres (Tab. VII.8) ainsi que la vitesse de dépôt du SO_2 et des NO_x .

Cette vitesse de dépôt n'est pas la vitesse de dépôt réelle de ces gaz puisqu'ils ont déjà réagi pour former des sulfates et des nitrates (vitesse apparente). Elle a été calculée par le rapport entre le flux en composés (sulfates ou nitrates) et les concentrations en gaz (SO_2 ou NO_x respectivement).

Les flux de formation en sulfates sont assez constants en novembre et proches pour les deux verres, en mai la formation est plus rapide pour les verres Na-K.

Pour les nitrates, les flux de formation sont plus importants, en novembre, pour les verres Ca-K mais on observe de fortes variations. En mai, les valeurs sont proches pour les deux verres.

Les sulfates se forment même en présence de faibles teneurs en dioxyde de soufre. La formation des nitrates diminue lorsque les teneurs augmentent ce qui laisse supposer l'intervention d'autres paramètres extérieurs.

Lorsque l'on compare ces flux avec ceux d'autres expériences de dépôts secs sur des surfaces artificielles en milieu urbain (Salem, Allemagne) (flux en sulfates : entre 37 et 61 ng/J.cm² et flux en nitrates : entre 3,04 et 5,15 ng/J.cm² (Lammel et Metzger 1997)), on constate d'une part, une forte

réactivité des verres vis-à-vis des sulfates en novembre alors que les valeurs pour les nitrates sont semblables, d'autre part que la réactivité diminue vis-à-vis de la formation des sulfates en mai et qu'elle augmente fortement vis-à-vis des nitrates. Ce qui suggère un rôle actif du substrat dans la formation de ces composés lorsque les conditions atmosphériques sont favorables.

Novembre

Valeurs cumulées						Valeurs successives					
	NO _x	SO ₂	FN	O ₃	CO		NO _x	SO ₂	FN	O ₃	CO
19/11-25/11	132	-	36	6,7	1371	19/11-25/11	132		36	6,7	1371
19/11-2/12	114	17	29	9,6	1150	26/11-2/12	95	17	22	13	929
19/11-10/12	113	24	27	9,0	1018	3/12-10/12	112	30	24	7,9	788
19/11-17/12	114	24	27	9,6	941	11/12-17/12	116	25	26	12	700
19/11-13/01	102	20	24	14	986	18/12-13/01	87	17	20	19	1033
19/11-18/02	129	27	33	13	1140	14/01-18/02	169	36	47	11	1381
19/11-19/05	107	22	26	26	918	19/02-19/05	85	17	19	39	685
19/11-25/08	88	17	22	35	811	20/05-25/08	53	7,9	13	51	615
19/11-18/11	86	15	21	33	821	26/08-18/11	81	10	20	26	857

Mai

Valeurs cumulées						Valeurs successives					
	NO _x	SO ₂	FN	O ₃	CO		NO _x	SO ₂	FN	O ₃	CO
20/05-26/05	42	8,8	11	66	586	20/05-26/05	42	8,8	11	66	586
20/05-2/06	51	8,0	13	54	650	27/05-2/06	60	7,3	14	42	714
20/05-10/06	54	7,5	14	53	664	3/06-10/06	59	6,6	15	49	688
20/05-17/06	54	7,2	13	50	641	11/06-17/06	53	6,3	11	42	571
20/05-21/07	512	7,6	13	48	619	18/06-21/07	50	7,9	13	47	600
20/05-25/08	53	7,9	13	51	615	22/07-25/08	55	8,5	14	57	609

Tab. VII.7 : Teneurs moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des NO_x, SO₂, Fumées Noires, O₃ et CO mesurées sur le site de la Tour Saint Jacques au cours de la campagne d'exposition des verres modèles, moyennées de façon cumulée ou successive (Airparif)

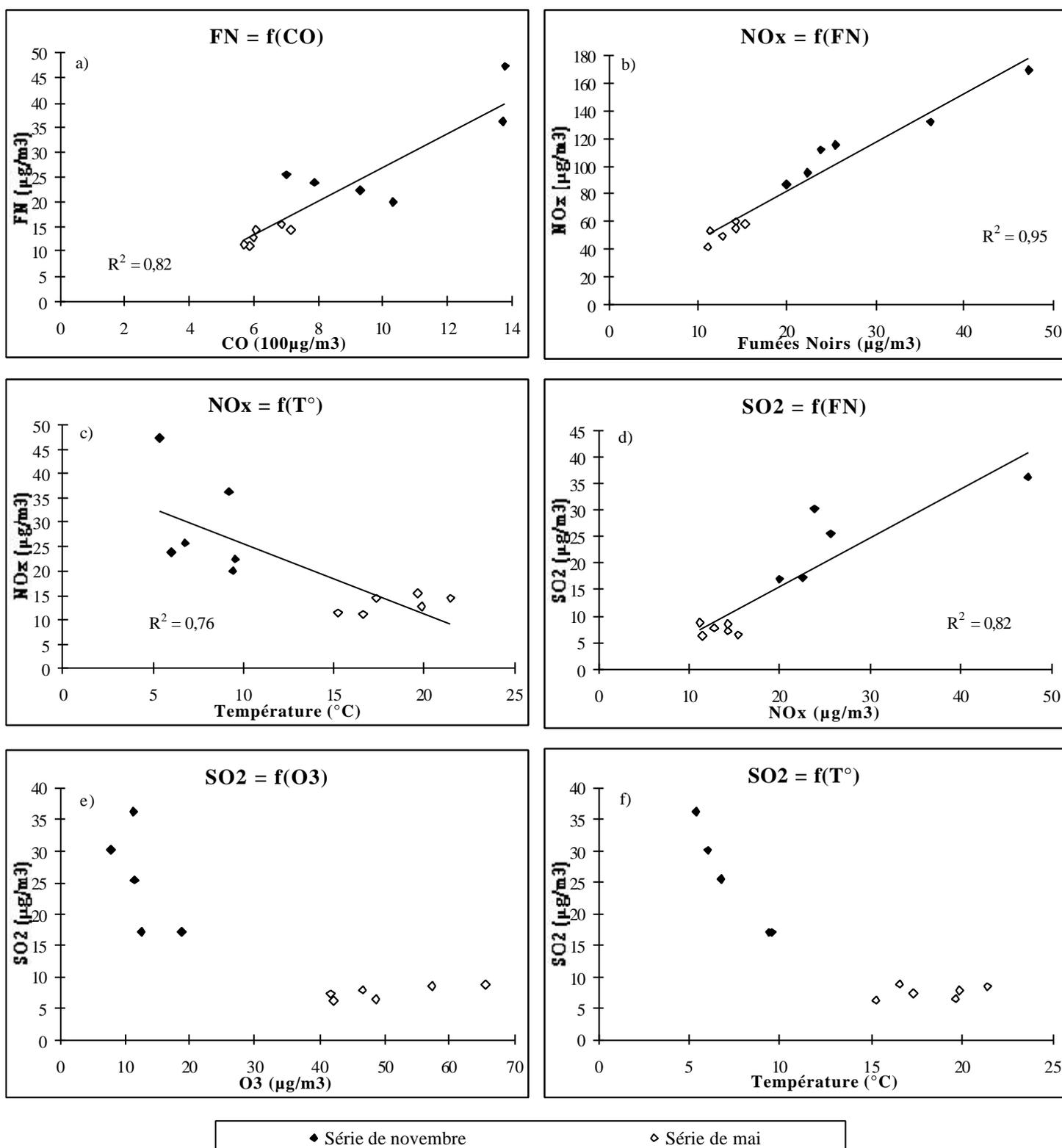


Fig. VII.11 : Comportement de divers polluants ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction des conditions environnementales

Novembre

t			Verres Ca-K		Verres Na-K	
	SO ₂	NO _x	Sulfates	Nitrates	Sulfates	Nitrates
1	-	132	186	7,6	479	0,86
2	17	114	404	5,0	459	4,5
3	24	113	226	3,3	321	2,5
4	24	114	533	14,3	618	3,2
8	20	102	416	3,6	454	5,6
12	27	129	465	10,6	394	3,9

Mai

t			Verres Ca-K		Verres Na-K	
	SO ₂	NO _x	Sulfates	Nitrates	Sulfates	Nitrates
1	8,8	42	22	49	165	29
2	8,0	51	42	36	112	35
4	7,5	54	31	20	92	41
8	7,2	54	42	31	79	25
12	7,6	52	21	20	32	56

Tab. VII.8 : Estimation des flux (ng/J.cm²) en sulfates et nitrates à la surface des verres modèles exposés à l'abri de la pluie et teneurs moyennes en SO₂ et NO_x (µg/m³) (t durée en mois) (Airparif)

VII.4.4 Comparaison des moyennes successives de la température, de l'humidité relative, des teneurs en SO₂ et en NO_x de l'atmosphère parisienne et des teneurs en sulfates, nitrates et chlorures contenus dans les fractions lessivées

Si l'on considère les moyennes successives des différents polluants de l'atmosphères (SO₂ et NO_x essentiellement), de la température et de l'humidité relative ainsi que les teneurs moyennes successives en sulfates, nitrates et chlorures étudiées précédemment, on peut dégager des tendances responsables de la formation des néocrystallisations en surface des verres modèles abrités de la pluie.

VII.4.4.1 Formation des sulfates

Comme on l'a vu précédemment, l'évolution et la quantité des teneurs en sulfates à la surface des verres ne sont pas directement limitées par la nature du verre ou la nature des sels formés. L'influence de la nature du verre se ressent au niveau de la nature minéralogique des sels formés.

L'étude des paramètres environnementaux permet de mettre en évidence plusieurs corrélations (Fig. VII.12) :

- les teneurs en sulfates sont directement liées aux teneurs en SO₂ (Fig. VII.12-a), surtout en ce qui concerne les verres Ca-K, ainsi qu'aux teneurs en Fumées Noires (Fig. VII.12-b). La corrélation avec le dioxyde de soufre passe à $r^2 = 0,95$ et $r^2 = 0,78$ pour les verres Ca-K et Na-K respectivement si l'on ne prend pas en compte le point de novembre correspondant à 3 semaines d'exposition.

- les teneurs en sulfates sont partiellement anti-corrélées avec la température (Fig. VII.12-c). La corrélation avec la température passe à $r^2 = 0,62$ et $r^2 = 0,75$ pour les verres Ca-K et Na-K respectivement si l'on ne prend pas en compte le point de novembre correspondant à 3 semaines d'exposition. Par ailleurs, l'humidité relative semble intervenir puisque l'on observe des teneurs importantes en sulfates lorsqu'elle dépasse 70 % (Fig. VII.12-d).

Ces résultats montrent que la formation des sulfates dépend des teneurs en dioxyde de soufre et des teneurs en Fumées Noires. Ainsi, plus les teneurs en SO₂ sont importantes plus les sulfates se forment. Cette formation est liée à la présence des FN (catalyseurs de l'oxydation du SO₂).

L'anti-corrélation avec la température semble résulter plutôt de l'anti-corrélation des teneurs en SO₂ avec la température. Cela montre tout de même que la formation photochimique de sulfates n'intervient pas de façon marquée.

Cette formation semble limitée par l'humidité relative puisque l'on ne voit de fortes teneurs qu'au delà de 70 % d'humidité relative mais ce phénomène doit être également lié aux teneurs en SO₂.

La diminution des teneurs observée pour la troisième semaine d'exposition en novembre n'est pas explicable.

On peut également comparer les teneurs en sulfates avec les teneurs en soufre particulaire mesurées au cours des deux premières semaines d'exposition des verres (Fig. VII.13). On remarque que ces valeurs sont anti-corrélées ce qui implique que l'apport par soufre particulaire intervient peu dans le processus de formation de ces néocristallisations. L'anti-corrélation provient du fait que les teneurs en sulfates sont faibles en mai et que les teneurs en soufre particulaire sont contrastées. Ce résultat se rapproche d'autres études qui ont montré que le soufre particulaire intervient de façon minoritaire dans l'apport en soufre sur les façades en pierre (Girardet et Furlan 1989, Hamilton *et al.* 1995).

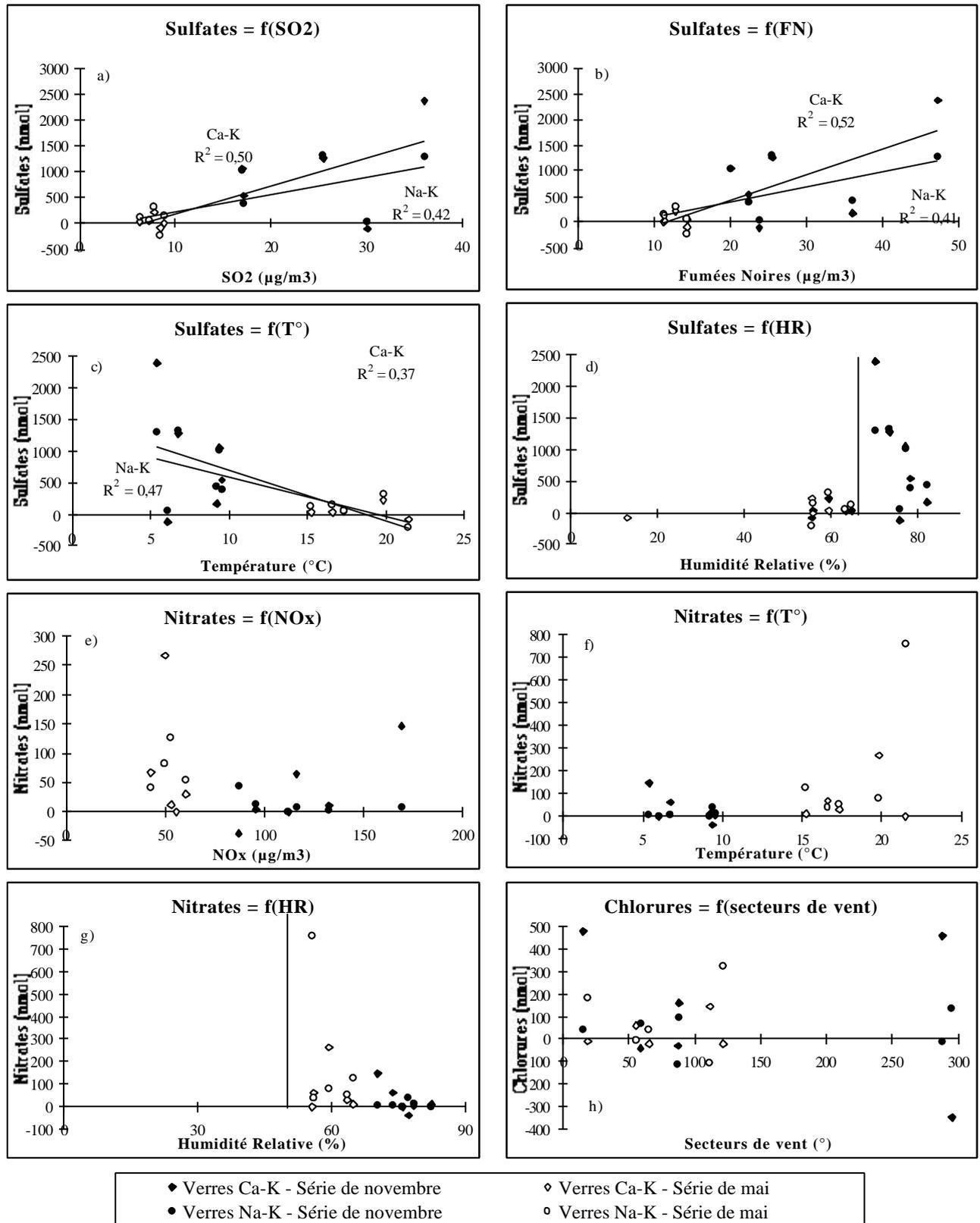


Fig. VII.12 : Comportement des anions majeurs (nmol) contenus dans les dépôts en surface des verres exposés en mai à l'abri de la pluie en fonction de divers paramètres environnementaux

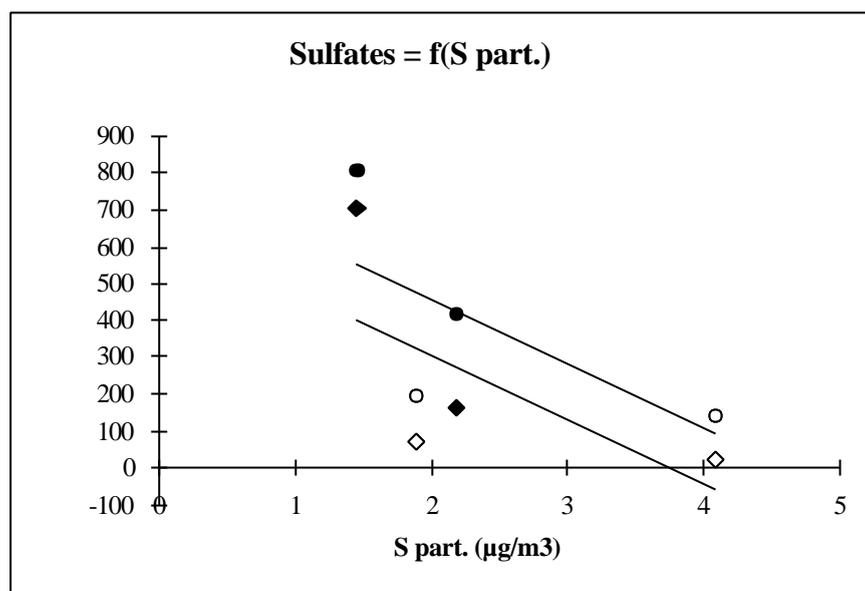


Fig. VII.13 : Variation des teneurs en sulfates (nmol) à la surface des deux verres modèles après deux semaines d'exposition en fonction des teneurs moyennes en soufre particulaire mesurées à Paris au cours des mêmes périodes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (◆ : verres Ca-K série de novembre, ◇ : verres Ca-K série de mai, ● : verres Na-K série de novembre, ○ : verres Na-K série de mai)

VII.4.4.2 Formation des nitrates

On a vu précédemment que la formation des nitrates dépend en partie de la nature du verre sous-jacent. Mais cette formation dépend également, de façons diverses, de paramètres environnementaux (Fig. VII.12) :

- les teneurs en nitrates en surface des verres Na-K sont très légèrement anti-corrélées avec les teneurs en NO_x alors que celles en surface des verres Ca-K n'en dépendent pas (Fig. VII.12-e).
- les teneurs des verres Ca-K ne sont pas corrélées avec la température alors qu'elles le sont un peu dans le cas des verres Na-K (Fig. VII.12-f).
- l'humidité relative ne semble pas être, dans notre expérience, un facteur limitant dans la formation des nitrates (au moins au-delà de 50 %) (Fig. VII.12-g).

Le verre Na-K est très propice à la formation des nitrates. Cette dernière semble dépendre essentiellement de la température et non des teneurs en NO_x .

Les conditions environnementales ne semblent pas intervenir de façon marquée sur le processus de formation des nitrates en surface des verres Ca-K, bien que les quantités formées soient plus importantes en mai qu'en novembre. Il est probable que la composition chimique du verre et la nature des sels formés interviennent.

La valeur très importante observée après trois mois d'exposition au mois de mai sur les verres Na-K reste inexplicable, le seul fait marquant est que la température moyenne reste très élevée au cours de cette période ($> 20^{\circ}\text{C}$).

VII.4.4.3 Formation des chlorures

Une étude similaire a été menée avec les teneurs en chlorures. Aucune corrélation significative n'a été trouvée.

Une tentative a été faite pour corréler ces teneurs avec les apports en chlore particulaire. L'étude menée au chapitre IV a montré que le chlore particulaire a deux sources, l'une marine provenant des secteurs 20° - 30° et 180° - 200° et l'autre anthropique provenant essentiellement du secteur 150 - 170° . En comptabilisant la fréquence moyenne des vents dans ces secteurs sur une journée (moyenne horaire de la direction des vents), on a tenté de trouver une corrélation avec les variations des teneurs en chlorures. Le résultat n'est pas concluant (Fig. VII.12-h).

Les chlorures sont des espèces très réactives et volatiles. Ceci explique peut-être pourquoi aucun lien n'a été trouvé avec les paramètres environnementaux.

VII.4.4.4 Conclusion

Une des principales formes d'altération des verres exposés à l'abri de la pluie est la formation sur leur surface de néocristallisations. La nature minéralogique des néocristallisations dépend très fortement de la nature du verre sous-jacent qui intervient par la libération de cations spécifiques. Les processus de formation font intervenir des facteurs atmosphériques comme certains polluants gazeux, l'humidité relative, la température... Ces facteurs agissent de façons diverses selon la nature des néocristallisations.

- Dans le cas des verres Ca-K :
 - il se forme essentiellement du gypse et de la syngénite.
 - d'autres sels sont présents, probablement du nitrate de potassium
 - la formation des sulfates est favorisée en hiver lorsque les teneurs en dioxyde de soufre sont élevées et que l'humidité relative est importante.
 - la formation des nitrates est favorisée en mai.

- Dans le cas des verres Na-K :
 - il se forme essentiellement des mélanges de thénardite-mirabilite et d'arcanite-mercallite.

- d'autres sels sont présents, probablement des carbonates de sodium, essentiellement, et des nitrates de sodium.
- la formation des sulfates est favorisée en hiver lorsque les teneurs en dioxyde de soufre sont élevées et que l'humidité relative est importante.
- la formation des nitrates est favorisée, en mai, par une augmentation des teneurs en dioxyde d'azote et de la température.

VII.4.5 Processus d'altération des verres modèles

VII.4.5.1 L'eau à la surface d'un verre

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide est un processus spontané qui tend à minimiser l'énergie de surface du solide. On considère deux types d'adsorption en fonction de l'énergie mise en jeu : l'*adsorption physique* qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelques kilocalories/mole, et qui consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide, et l'*adsorption chimique* (dont l'énergie est supérieure à 10 kilocalories/mole) qui se traduit par la formation de liens chimiques entre les atomes superficiels et les atomes ou molécules adsorbés (Fripiat *et al.* 1971). L'adsorption physique n'est pas spécifique en ce sens qu'elle est peu influencée par la nature de la surface alors que l'adsorption chimique dépend de la nature des liens chimiques que les atomes en présence peuvent former. L'adsorption chimique se traduit par la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat alors que l'adsorption physique est multimoléculaire par nature puisqu'une seconde puis une troisième, etc., couches adsorbées peuvent recouvrir la première (Fripiat *et al.* 1971).

En fait, si l'on considère l'ensemble des réactions susceptibles de se produire lors de l'interaction de l'eau avec un verre, on peut considérer trois cas successifs (Fripiat *et al.* 1971) :

- rupture des ponts siloxanes et formation concomitante de paires de groupements hydroxyles (adsorption chimique dissociative)
- adsorption localisée d'une couche monomoléculaire par formation de liaisons hydrogène avec des oxygènes ou des hydroxyles superficiels. Ce mode d'adsorption est intermédiaire entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.
- adsorption non localisée (film liquide) d'une couche plurimoléculaire sur la surface modifiée par les deux réactions précédentes (adsorption physique pure).

Pour que se forment des néocristallisations, la présence d'un film d'eau en surface des verres est indispensable. La formation de ce film dépend de la nature de la surface du verre (plus ou moins hydrophile), de la température et de l'humidité relative de l'air ambiant (Cf. I.4.1.1).

On peut raisonnablement supposer, vue la fragilité de nos verres qu'il y a un film d'eau à leur surface lorsque l'humidité relative est supérieure à 70 %. Cette valeur est atteinte ou dépassée pendant plus de 70 % du temps lors des trois premiers mois en novembre et pendant presque 30 % du temps en mai (env. 50 % du temps sur l'année). Ces humidités sont généralement atteintes pendant la nuit (Cf. chapitre V, Fig. V.16).

Il est possible également qu'il y ait des épisodes de condensation à la surface des verres au cours de l'exposition. Ce phénomène a lieu lorsque la température du matériau descend en dessous du point de rosée de l'air. Cette température de rosée dépend d'une part de la température de l'air (T), d'autre part de son humidité relative (qui est le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau à cet instant et la pression de vapeur saturante à la température T). La température de rosée se calcule aisément grâce à l'équation de Magnus (Camuffo 1998).

Le problème est de connaître la température des échantillons de verre. Il est très difficile d'estimer la température de surface d'un matériau. Le flux d'énergie à l'interface d'un système air-matériau dépend d'une part de l'apport d'énergie du milieu extérieur (chauffage, soleil direct...), d'autre part de la réflexion et/ou de l'absorption de cette énergie par le matériau. Le flux peut être positif du point de vue du matériau (il se réchauffe) ou négatif. Le flux se répartit selon trois composantes : la conduction thermique dans le matériau, la conduction thermique dans l'atmosphère et la chaleur latente de condensation de l'eau à l'interface. La conduction thermique d'un matériau dépend elle-même de la conductivité thermique de ce matériau (Camuffo 1998). Dans notre cas, la conductivité thermique du verre est bien plus importante que celle de l'air, ce qui a pour effet d'équilibrer très rapidement la température du matériau avec la température ambiante (Belharat *et al.* 1997). Il est ainsi probable que les événements de condensation à la surface des verres modèles soient rares.

VII.4.5.2 L'influence des sels

Certains sels ont la propriété de fixer des molécules d'eau fournies par l'humidité de l'air ambiant. On dit dans ce cas qu'ils sont hygroscopiques. Parfois, ils peuvent, en plus, être déliquescents et passer de l'état solide à l'état liquide en absorbant simplement l'humidité de l'air. Certains sels peuvent être hygroscopiques sans être déliquescents, le gypse, par exemple.

Lorsque l'on considère la précipitation de sels sur une large surface, il est nécessaire de tenir compte de l'équilibre qui s'instaure entre ce cristal et la phase gazeuse qui l'entoure. La précipitation ou la dissolution du cristal va ainsi dépendre directement de l'humidité relative de l'air ambiant. On peut définir ainsi l'humidité relative de l'air en équilibre avec une solution saturée en sel (ϕ) (ou point de déliquescence) :

$$j = \frac{P_{H_2O_s}}{P_{H_2O_e}} \cdot 100$$

Avec $P_{H_2O_s}$ la pression de la vapeur d'une solution chargée en sel et $P_{H_2O_e}$ la pression de la vapeur saturante de l'eau dans l'air.

Lorsque l'humidité relative de l'air ambiant est inférieure à l'humidité relative d'équilibre, le sel cristallise, lorsque qu'elle est supérieure, le sel se liquéfie par absorption hygroscopique, il déliquesce (Arnold 1995) (Tab. VII.9).

Une fois que le sel s'est dissous, la taille de la goutte augmente si l'humidité relative augmente. Lorsqu'elle diminue, la goutte s'évapore mais l'efflorescence du sel n'a lieu que bien en dessous de l'humidité relative de l'équilibre solution saturée - humidité de l'air, du fait de la sursaturation nécessaire pour qu'il y ait précipitation.

La valeur de l'humidité relative d'équilibre est dépendante de la taille du cristal. Pour des cristaux de taille inférieure à 0,2 μm , la valeur de cette humidité relative est inférieure à la valeur tabulée. Elle dépend également de la température.

Composés	Point de déliquescence	Composés	Point de déliquescence
NH_4HSO_4	30-40	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	81
KHCO_3	43	KCl	85
KNO_2	45	Na_2SO_4	85
NH_4NO_3	62	KHSO_4	86
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	68	$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	90
NaNO_3	74	KNO_3	92
NaCl	75-76	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$	93
NH_4Cl	77	K_2SO_4	97

Tab. VII.9 : Valeurs du point de déliquescence de quelques sels (humidité relative en %, à 20°C) (Charlson *et al.* 1978, *in* Pilinis 1989, *in* Arnold 1995, *in* Fassina 1997)

Il est très difficile de déterminer le point de déliquescence d'un mélange de sels. Des expériences ont été menées sur des systèmes ternaires $\text{KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et ont montré que pour ces deux systèmes, le point de déliquescence à une température donnée est nettement inférieur aux points des deux sels seuls (Tang et Munkelwitz 1993). La dépendance du système à la variation de température est influencée par le comportement du sel le plus soluble.

La théorie indique que pour des mélanges plus complexes, le point de déliquescence d'un sel est diminué (Wexler et Seinfeld 1991).

Lorsque l'on considère les néocrystallisations présentes à la surface des verres modèles, on observe la présence de nombreux sels déliquescents, en particulier à la surface des verres Na-K.

L'étude des variations horaires de l'humidité relative et de la hauteur des pluies à Paris pendant les trois premiers mois d'exposition à partir de novembre et de mai (Cf. chapitre V, Fig. V.16) permet de déterminer l'état dans lequel se trouvent les sels : liquide ou solide.

Les sels déliquescents présents sur les verres Ca-K ne sont pas très nombreux : le carbonate de potassium et le nitrate de potassium. Le point de déliquescence du carbonate de potassium est très bas (43 %) cette humidité relative n'est jamais atteinte au cours des 3 premiers mois à partir de novembre alors que cela arrive assez fréquemment entre février et août, alors que celui du nitrate de potassium est très élevé (93 %). Cela signifie que le carbonate de potassium est rarement à l'état solide et qu'il a peu de chance de se former du fait que le potassium libéré sera incorporé par la syngénite.

La quasi-totalité des sels présents en surface des verres Na-K sont déliquescents. Les sulfates de sodium et de potassium ont des points de déliquescence assez élevés. Il est plus probable que ce soit la mirabilite qui se forme ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) au cours des périodes humides telles qu'en novembre, puisque son point de déliquescence est plus élevé que celui de la thénardite, donc moins sujet au cycle dissolution/recristallisation, ce qui permet la croissance des cristaux. Il n'est pas exclu que cette mirabilite se déshydrate pour former de la thénardite lorsque l'humidité relative diminue ou bien qu'à ce moment ce soit de la thénardite qui se forme.

Le carbonate de sodium a un point de déliquescence plus élevé (90 %) que celui du nitrate de sodium (74 %) ce qui fait qu'il est plus probable que ce soit le carbonate que l'on observe en surface de ces verres (sauf dans les période sèches, fin juin, début août...).

La présence de mélanges de tous ces sels déliquescents contribue sûrement à la présence d'un film d'eau en permanence à la surface de ces verres.

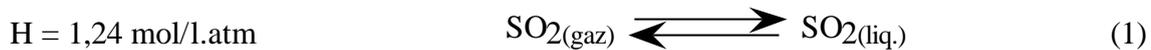
Un point important reste à souligner. On a vu que les néocrystallisations ont été fortement perturbées entre les 9^{ème} et 12^{ème} mois d'exposition à partir de novembre et entre le 2^{ème} et le 3^{ème} mois d'exposition à partir de mai ce qui correspond à la période comprise entre le 22/07 et le 25/08. Cet événement reste difficilement explicable. Un paramètre susceptible d'être intervenu est la forte augmentation de l'humidité relative dans la nuit du 1^{er} au 2 août (les valeurs sont lacunaires mais atteignent 95 %) liée à un événement pluvieux brutal (plus de 30 mm en deux heures).

Il est possible qu'au cours de cet événement, l'humidité relative ait approché les 100 %, ce qui aurait engendré la dissolution des sels, ou bien que la brutalité de la pluie ait perturbé par rebond les échantillons pourtant abrités.

VII.4.5.3 Dissolution des polluants gazeux et oxydation

Les réactions entre un gaz et un solide sont très lentes. Cependant, dès qu'on se trouve en présence d'un film d'eau, les espèces gazeuses peuvent s'y dissoudre. Les quantités de gaz dissoutes obéissent, lorsqu'il n'y a pas de réaction chimique, à la loi de Henry. Cette loi stipule que si l'on considère un gaz en équilibre avec un liquide dans lequel il est soluble, la masse de ce gaz dissoute dans un volume donné de ce liquide est proportionnelle à la pression. Dans le cas d'un mélange gazeux, on considère les pressions partielles du gaz. Cette loi est strictement valable dans le cas de solutions idéales et de gaz parfaits.

Les polluants gazeux sont généralement des gaz acides (SO_2 , NO , NO_2 , CO_2). Une fois dissous, ils forment des composés hydratés qui se dissocient. Dans le cas du dioxyde de soufre, on observe les réactions suivantes (Charlson *et al.* 1978, Eatough *et al.* 1994) :



Les équations 2 et 3 montrent que la dissociation augmente avec le pH. Des études ont montré que la vitesse de dépôt du SO_2 sur un film d'eau diminue fortement lorsque le pH chute et devient acide (Lipfert 1989). Ainsi, le dépôt du SO_2 dépend fortement de la capacité neutralisante du matériau sous-jacent (Lipfert 1989).

La quantité de SO_2 déposée dépend également de la réversibilité du dépôt du gaz. En effet, si les teneurs du gaz dans l'air diminuent, le gaz dissous tend à se volatiliser. Le dépôt devient irréversible lorsque les espèces dissoutes sont oxydées (oxydation homogène en phase aqueuse) (Cf. IV.5.1).

VII.4.5.4 Vers un modèle des premiers stades d'altération des verres modèles

L'ensemble des résultats obtenus nous permet d'ébaucher le processus général d'altération des verres peu durables.

Dès que les verres sont soumis à l'atmosphère, ils interagissent avec leur environnement. Lorsque l'humidité relative dépasse 70 %, il se forme à la surface des verres un film d'eau permettant l'échange d'ions entre le verre et les composés dissous dans ce film. Certains polluants atmosphériques gazeux tels que SO_2 , CO_2 , NO , NO_2 se dissolvent dans ce film. Ces gaz étant acides,

ils entraînent une diminution du pH du film d'eau ce qui a pour conséquence d'amorcer le processus de lixiviation du verre sous-jacent.

On observe alors la formation d'un gel de silice hydraté. La vitesse de formation du gel hydraté dépend de l'exposition des verres (à la pluie ou abrités), de la composition du verre et des conditions environnementales (Cf. V.4.4). La diffusion des espèces hydrogénées ne semble pas correspondre à des points d'attaque préférentiels en surface du verre, le front d'altération reste alors parallèle à la surface du verre. Ce front d'altération n'est pas lié à la présence de fractures.

A partir d'un certain degré d'altération, on observe l'apparition de fractures au sein du gel de silice hydratée qui progressent perpendiculairement à la surface du verre. L'origine de ces fractures est liée à la formation du gel de silice hydraté et on ne les observe qu'à partir d'une certaine épaisseur du film altéré. La structure et la composition chimique de ce gel sont différentes de celles du verre sain. La perte des cations modificateurs et la pénétration d'espèces hydrogénées entraînent une modification de la porosité du verre et probablement un réarrangement local de la structure vitreuse. Ces perturbations génèrent des contraintes qui se traduisent par l'apparition de fractures.

Il reste difficile de déterminer si le point de départ des fractures correspond à un point d'altération particulier de la surface. Les fractures peuvent pénétrer dans le verre sain, au-delà du front d'altération continu. Lorsque l'on observe la présence de fractures, on remarque une accentuation de la progression du front d'altération autour de celles-ci.

Lorsque l'altération progresse, on observe la desquamation de la pellicule superficielle des verres. Le développement de cratères n'a pas été observé.

Les polluants gazeux dissous dans le film d'eau superficiel s'oxydent et réagissent avec les cations libérés par le verre. Les premiers composés qui se forment dépendent alors de la nature des ions libérés, des teneurs en polluants et des conditions de température et d'humidité relative (Cf. VII.4.4.4). La composition de ces cristallisations évolue dans le temps et on observe une simplification (formation de sulfates) puis une unification des néocristallisations formées : le gypse. Mais cette tendance, à peine esquissée, doit être précisée.

Les apports cationiques, dus au dépôt de particules à la surface de verres fragiles exposés à l'abri de la pluie, ne semblent pas intervenir de façon importante lors des tout premiers stades d'altération de ce type de verre qui libère d'importantes quantités de cations. Leur importance après quelques temps d'exposition reste à préciser.

Les verres exposés à la pluie s'altèrent plus rapidement que ceux exposés à l'abri de la pluie. Les néocristallisations qui se forment à la surface de ces verres sont régulièrement lessivées par les pluies et ne s'accumulent pas, alors que l'on en observe une nette accumulation sur les verres abrités.

VII.5 CONCLUSION

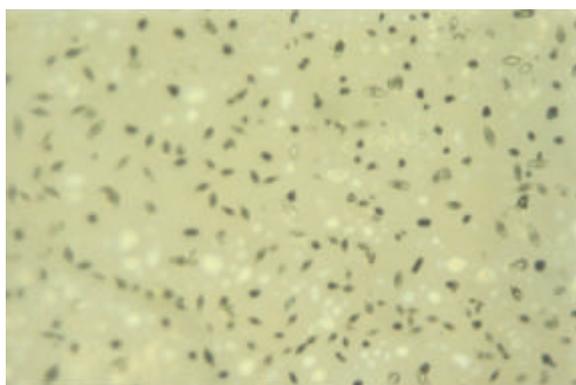
L'exposition de verres modèles altérables à une atmosphère urbaine déclenche divers processus d'altération. Ces processus correspondent à la formation d'une couche de gel de silice hydraté qui se traduit par l'incorporation d'espèces hydratées dans le réseau silicaté et par la perte de cations modificateurs.

Ces cations migrent en surface du verre et se dissolvent dans le film d'eau superficiel lorsque les conditions environnementales le permettent. Ils réagissent alors avec les polluants gazeux acides également dissous dans ce film. Divers sels cristallisent ainsi à la surface du verre. Leur composition dépend directement de la nature et de la quantité des cations libérés par le verre. Ces sels évoluent en fonction du mode d'exposition des verres (à la pluie ou à l'abri de la pluie) et de la durée de l'exposition.

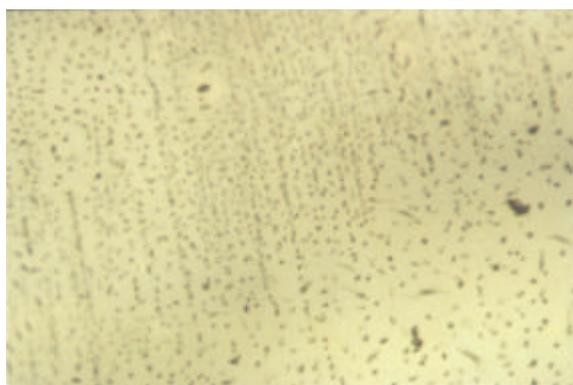
Le phénomène de corrosion du verre n'a pas été mis en évidence dans le cas des verres modèles utilisés.

Ces néocristallisations, en majorité sulfatées, semblent être les précurseurs des croûtes gypseuses observées en surface des verres anciens, mais le passage entre ces deux formes n'a pas été clairement mis en évidence.

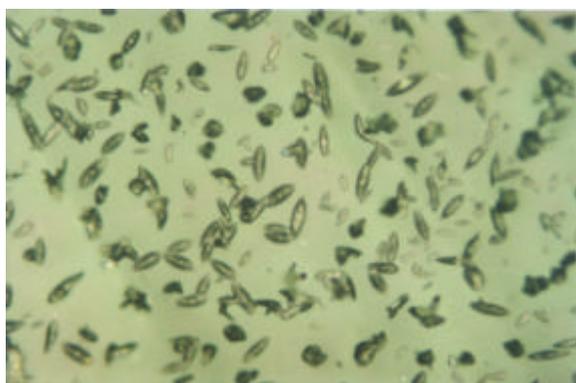
La présence de ces néocristallisations ne semble pas avoir un impact quelconque sur le degré d'altération du verre sous-jacent. Il est ainsi difficile de dire si ces croûtes accélèrent ou non l'altération du verre.



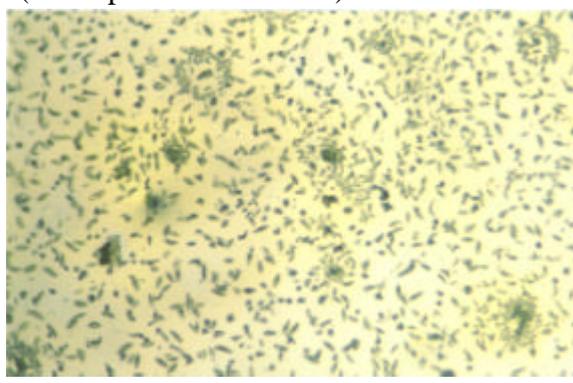
Ph. VII.1 : Néocrystallisations sur un verre Ca-K après 2 semaines d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MO - polarisation - x160)



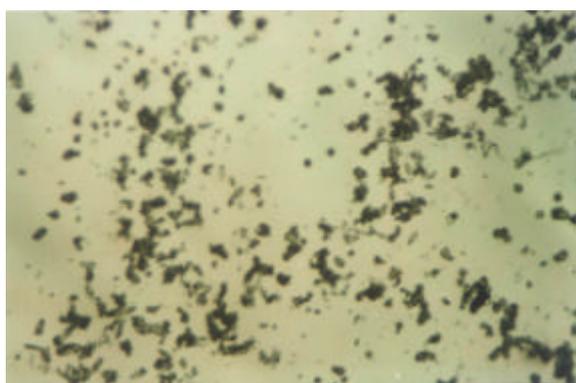
Ph. VII.2 : Néocrystallisations alignées sur un verre Ca-K après 2 semaines d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MO - polarisation - x80)



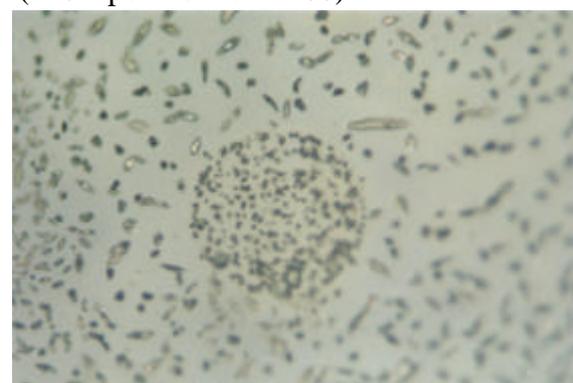
Ph. VII.3 : Néocrystallisations sur un verre Ca-K après 6 mois d'exposition à l'abri de la pluie.
(MO - polarisation - x80)



Ph. VII.4 : Néocrystallisations autour de particules sur un verre Ca-K après 2 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MO - polarisation - x80)



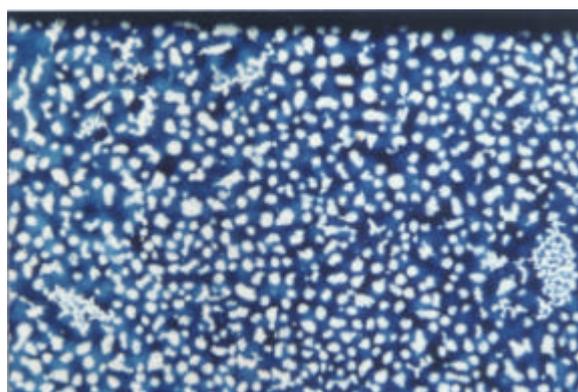
Ph. VII.5 : Néocrystallisations sur un verre Ca-K après 12 mois d'exposition à l'abri de la pluie.
(MO - polarisation - x80)



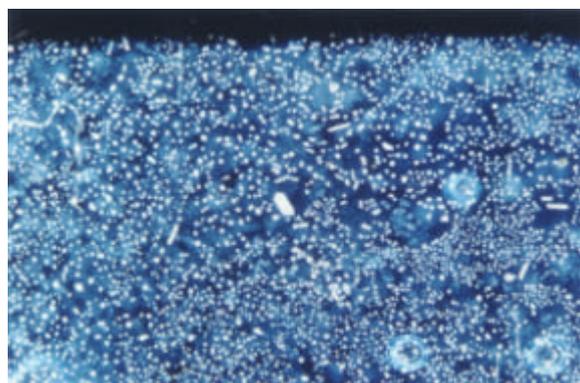
Ph. VII.6 : Néocrystallisations après évaporation d'une goutte sur un verre Ca-K après 1 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MO - polarisation - x160)



Ph. VII.7 : Altérations circulaires sur un verre Na-K après 2 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de mai.
(MO - polarisation - x80)



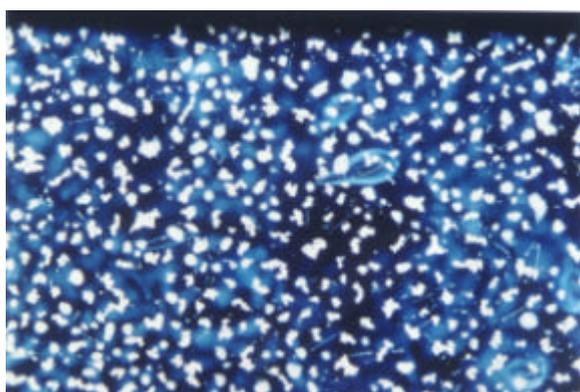
Ph. VII.8 : Néocrystallisations sur un verre Na-K après 6 mois d'exposition à l'abri de la pluie.
(Loupe Binoculaire - x4)



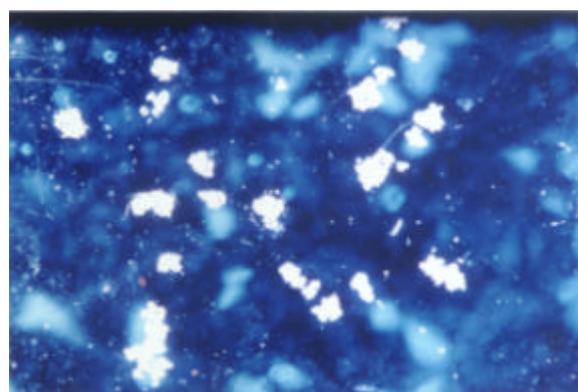
Ph. VII.9 : Néocrystallisations sur un verre Na-K après 2 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(Loupe Binoculaire - x4)



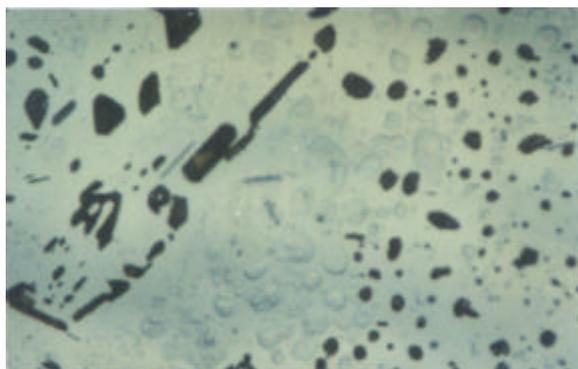
Ph. VII.10 : Néocrystallisations sur un verre Na-K après 9 mois d'exposition à l'abri de la pluie.
(Loupe Binoculaire - x4)



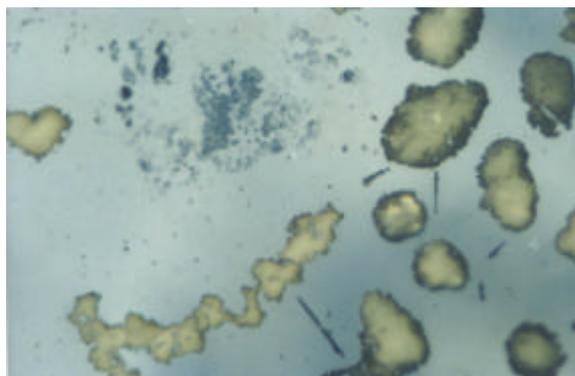
Ph. VII.11 : Néocrystallisations sur un verre Na-K après 3 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(Loupe Binoculaire - x4)



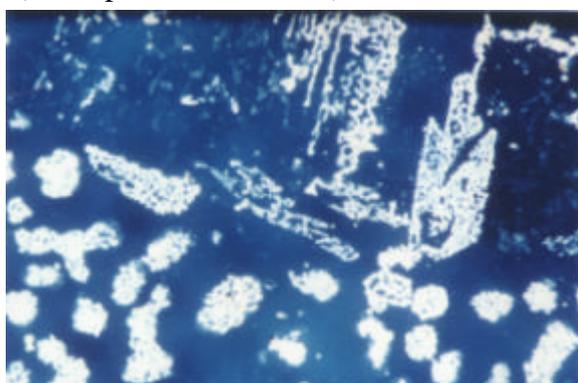
Ph. VII.12 : Néocrystallisations sur un verre Na-K après 12 mois d'exposition à l'abri de la pluie.
(Loupe Binoculaire - x4)



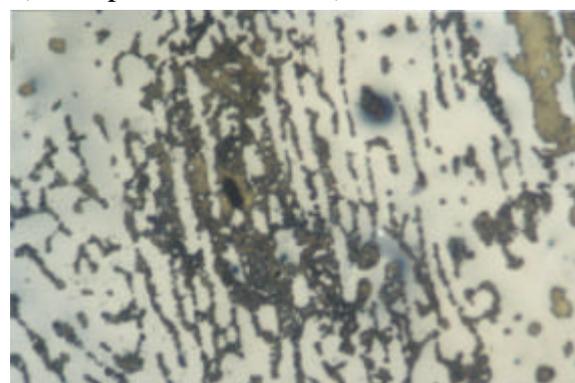
Ph. VII.13 : Altérations variées sur un verre Na-K après 2 semaines d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MO - polarisation - x80)



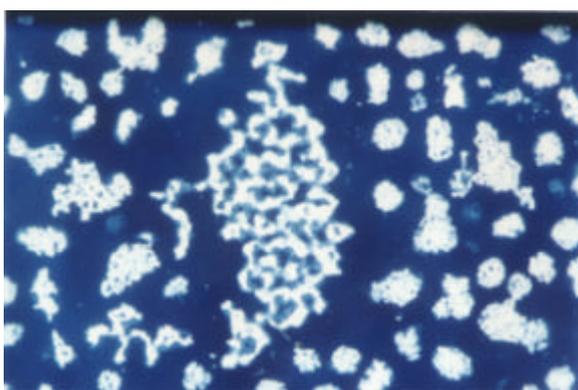
Ph. VII.14 : Altérations variées sur un verre Na-K après 3 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MO - polarisation - x80)



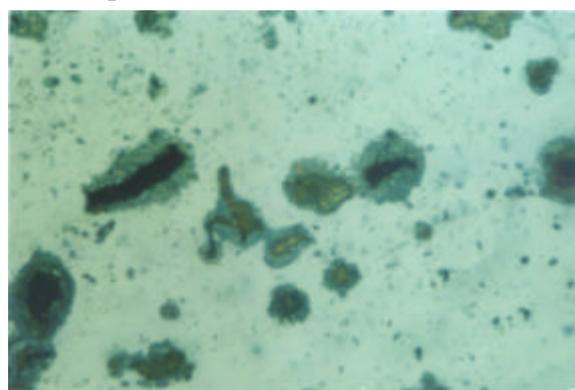
Ph. VII.15 : Néocrystallisations variées sur un verre Na-K après 6 mois d'exposition à l'abri de la pluie.
(Loupe Binoculaire - x12,5)



Ph. VII.16 : Néocrystallisations « tigrées » sur un verre Na-K après 2 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de novembre.
(MO - polarisation - x80)

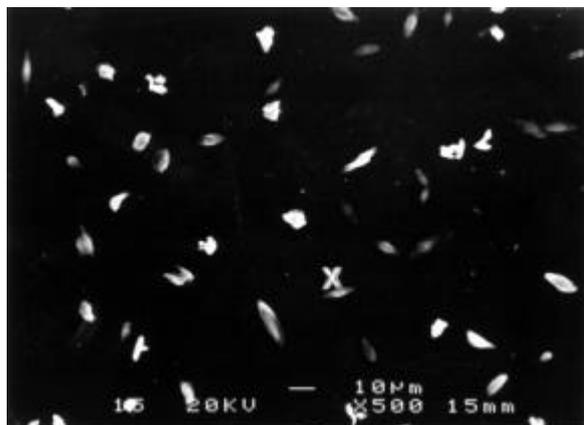


Ph. VII.17 : Néocrystallisations « tigrées » sur un verre Na-K après 6 mois d'exposition à l'abri de la pluie.
(Loupe Binoculaire - x12,5)

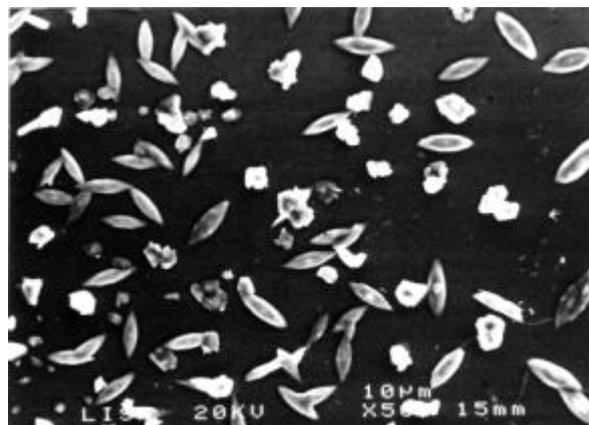


Ph. VII.18 : Néocrystallisations formées autour de particules sur un verre Na-K après 3 mois d'exposition à l'abri de la pluie, à partir de mai.
(MO - polarisation - x80)

Néocrystallisations observées sur les verres Ca-K :



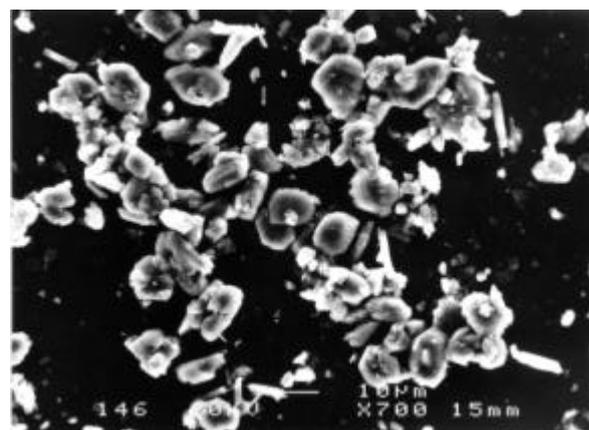
Ph. VII.19 : Néocrystallisations après 2 semaines d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x500)



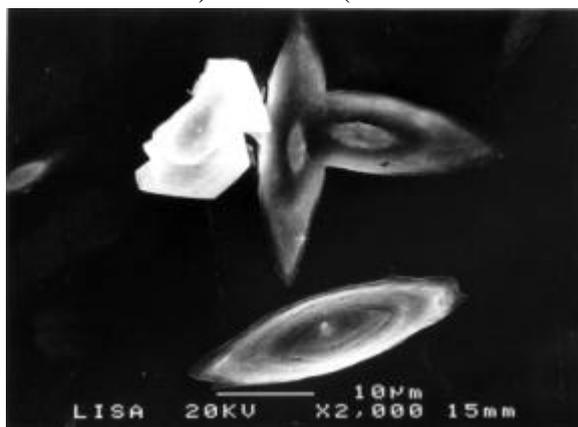
Ph. VII.20 : Néocrystallisations après 2 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x500)



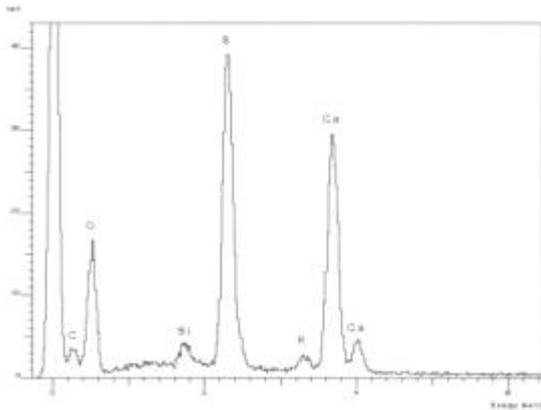
Ph. VII.21 : Néocrystallisations après 6 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x450)



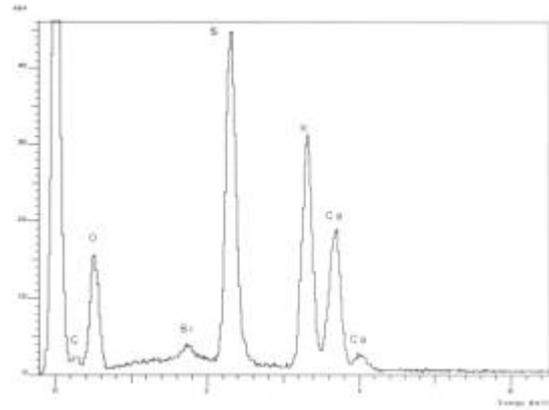
Ph. VII.22 : Néocrystallisations après 9 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x700)



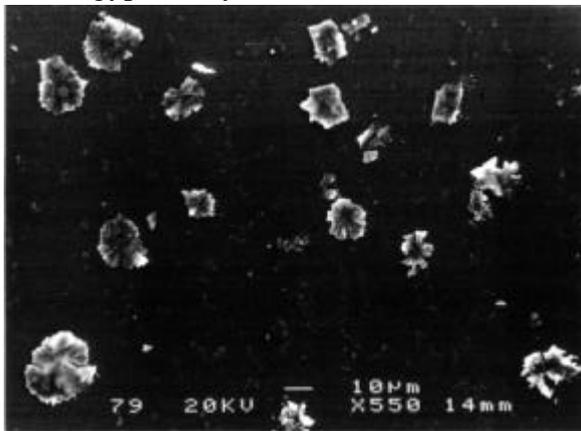
Ph. VII.23-a : Néocrystallisations observées après 2 mois d'exposition, à partir de novembre. Cristaux prismatiques : gypse ou anhydrite, cristaux en fuseau : syngénite
(MEAB - électrons secondaires - x2000)



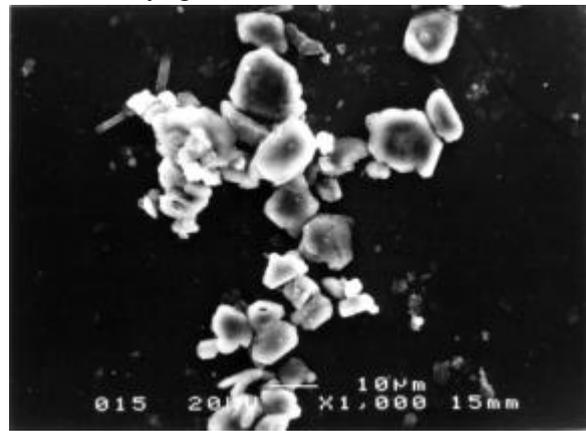
Ph. VII.23-b : Composition élémentaire des cristaux prismatiques riches en Ca et en S (gypse/anhydrite ?).



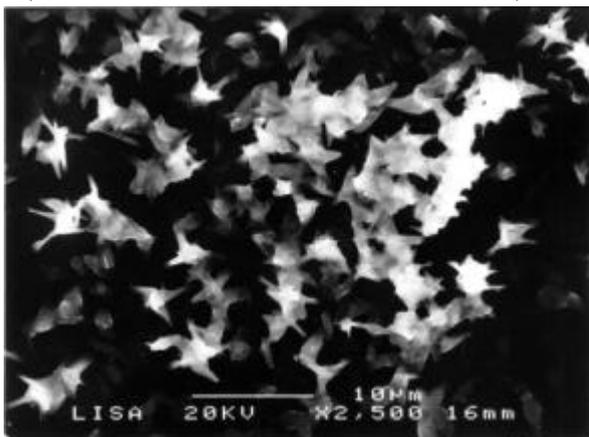
Ph. VII.23-c : Composition élémentaire des cristaux en fuseaux riches en Ca, en S et en K (syngénite ?).



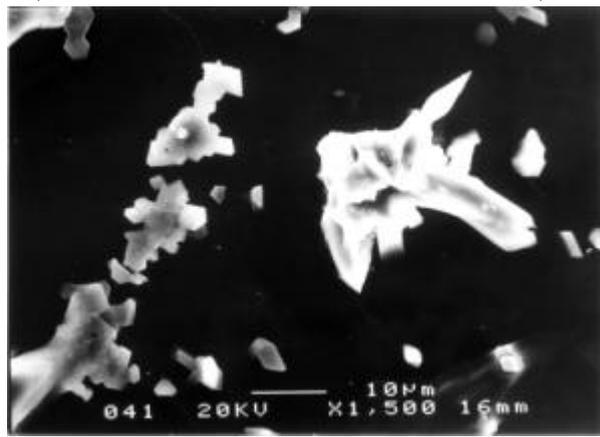
Ph. VII.24 : Cristaux en rosette riches en Ca et S observés après 2 semaines d'exposition, à partir de mai.
(MEAB - électrons secondaires - x550)



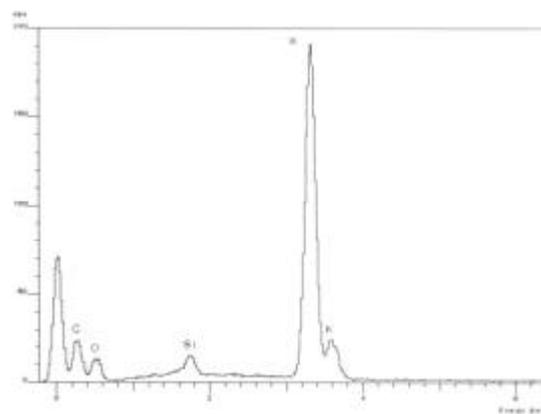
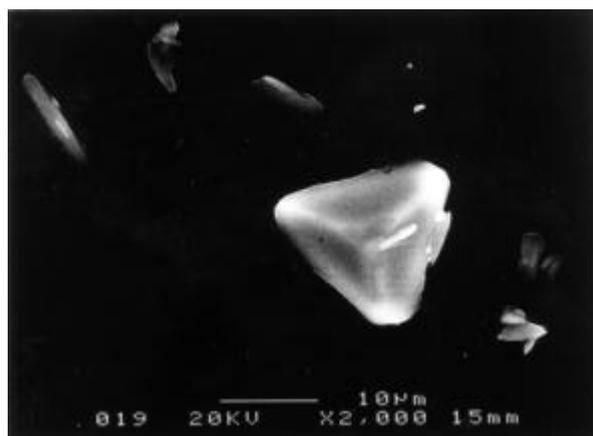
Ph. VII.25 : Cristaux lenticulaires riches en Ca et S observés après 12 mois d'exposition.
(MEAB - électrons secondaires - x1000)



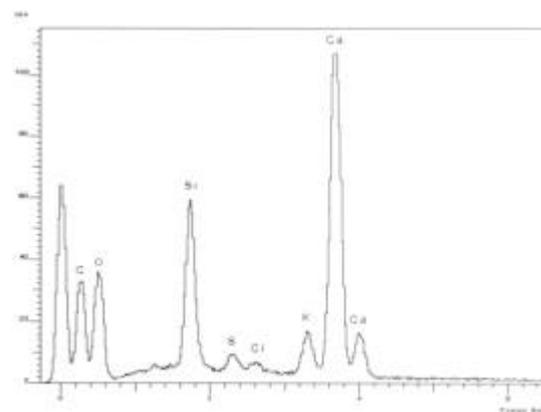
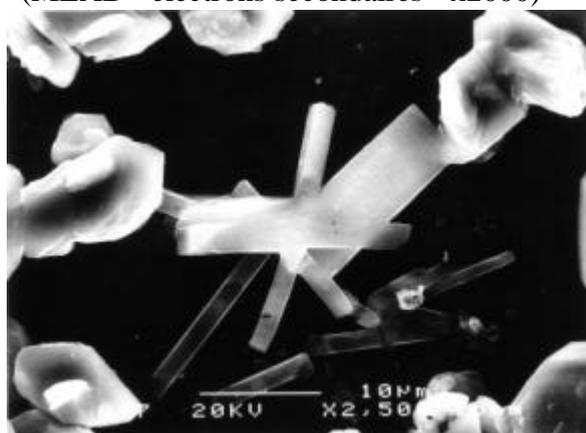
Ph. VII.26 : Cristaux en étoile riches en Ca, K et S observés après 2 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x2500)



Ph. VII.27: Cristaux prismatiques riches en Ca, K et S observés après 3 mois d'exposition, à partir de mai.
(MEAB - électrons secondaires - x1500)

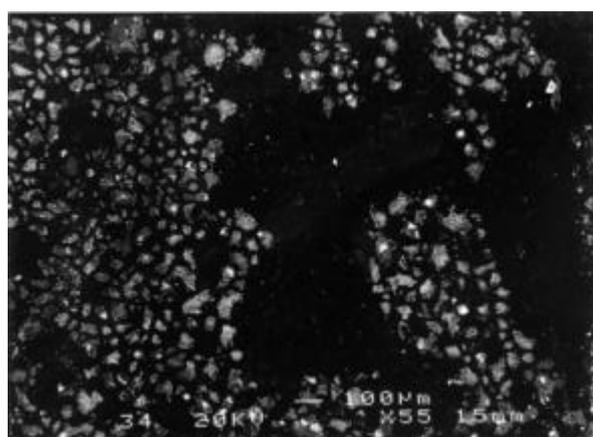


Ph. VII.28 : Cristal triangulaire riche en K observé après 1 mois d'exposition, à partir de mai, et spectre EDX de l'analyse.
(MEAB - électrons secondaires - x2000)

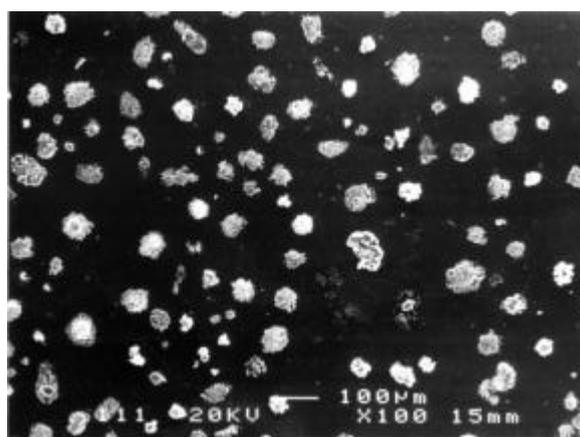


Ph. VII.29 : Cristaux prismatiques riches en Ca observés après 12 mois d'exposition et spectre EDX de l'analyse.
(MEAB - électrons secondaires - x2500)

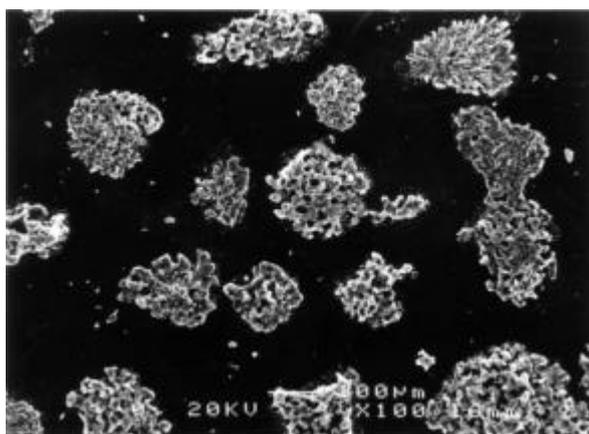
Néocrystallisations observées sur les verres Na-K :



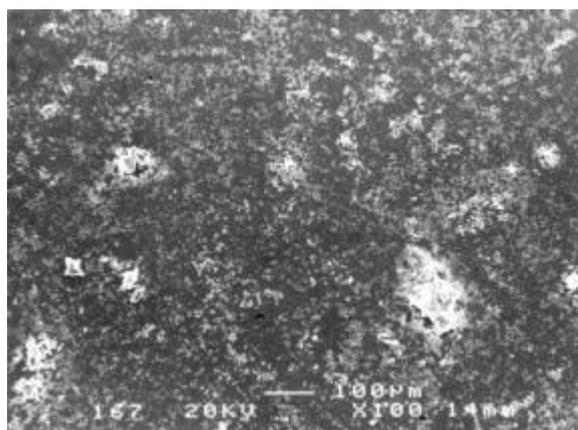
Ph. VII.30 : Néocrystallisations après 2 semaines d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x55)



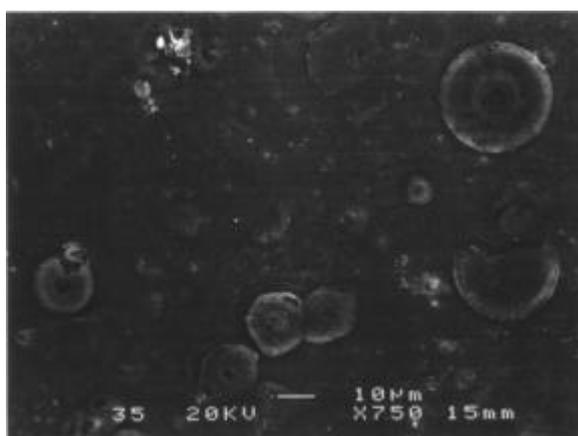
Ph. VII.31 : Néocrystallisations après 2 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x100)



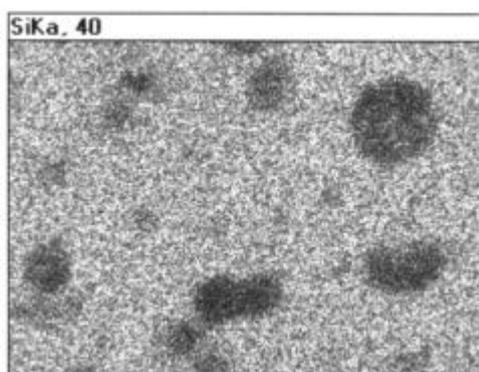
Ph. VII.32 : Néocrystallisations après 6 mois d'exposition, à partir de novembre. (MEAB - électrons secondaires - x100)



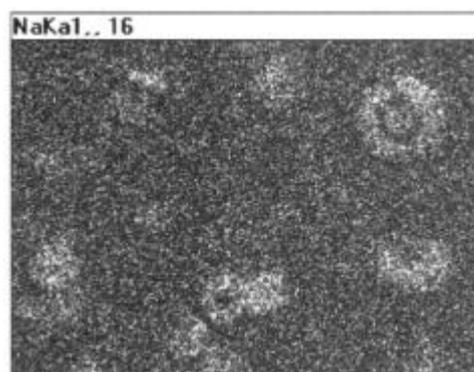
Ph. VII.33 : Néocrystallisations après 9 mois d'exposition, à partir de novembre. (MEAB - électrons secondaires - x100)



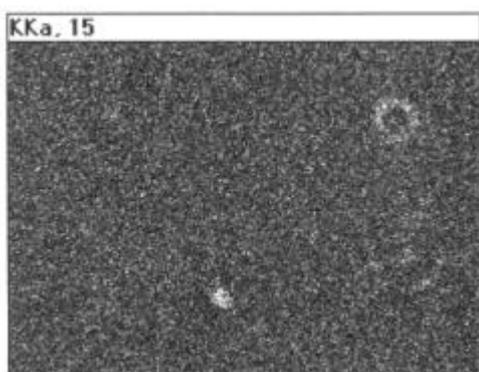
Ph. VII.34-a : Altérations circulaires observées après 2 semaines d'exposition, à partir de novembre. (MEAB - électrons secondaires - x750)



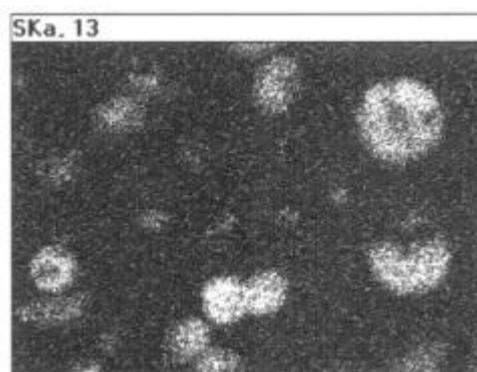
Ph. VII.34-b : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 34-a.



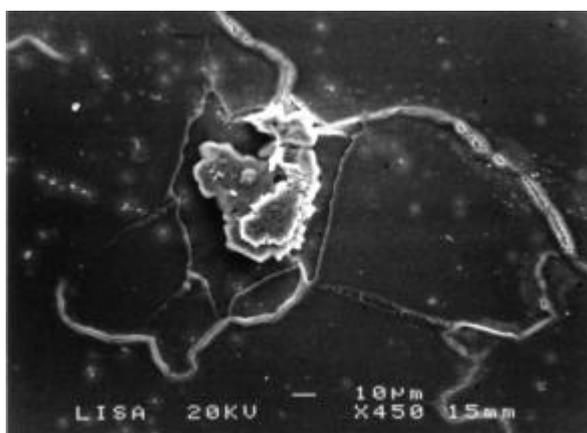
Ph. VII.34-c : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 34-a.



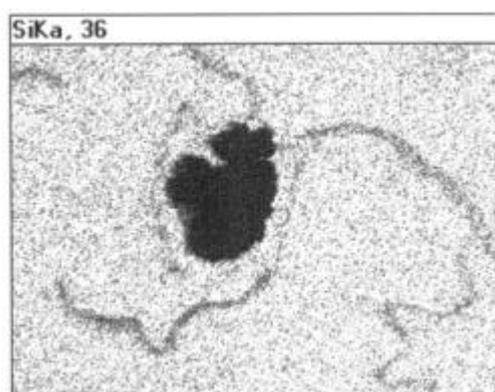
Ph. VII.34-d : Cartographie de la répartition de l'élément K de la photo 34-a.



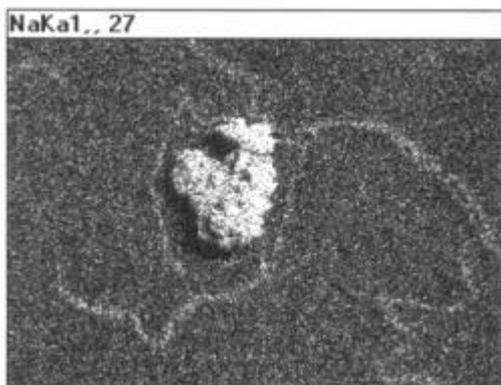
Ph. VII.34-e : Cartographie de la répartition de l'élément S de la photo 34-a.



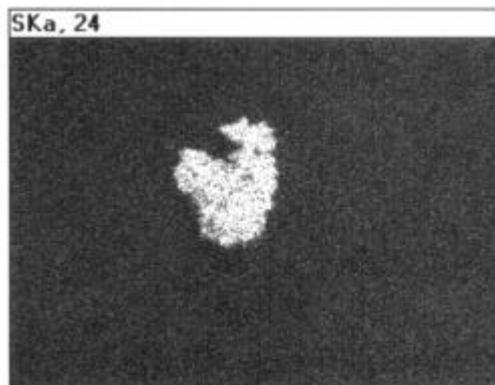
Ph. VII.35-a : Cristaux plans riches en Na et S observés après 2 semaines d'exposition, à partir de mai.
(MEAB - électrons secondaires - x450)



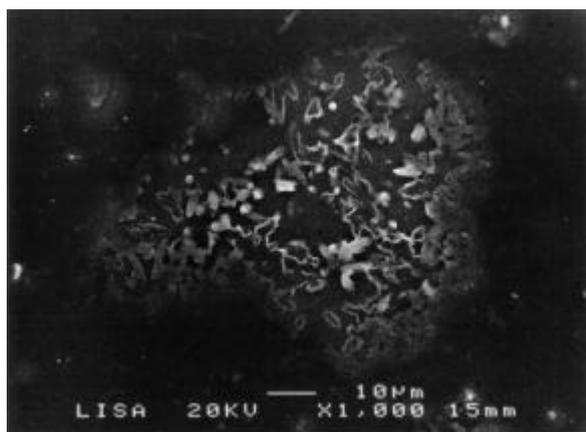
Ph. VII.35-b : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 35-a.



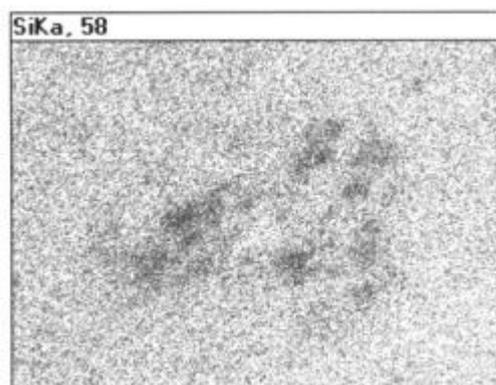
Ph. VII.35-c : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 35-a.



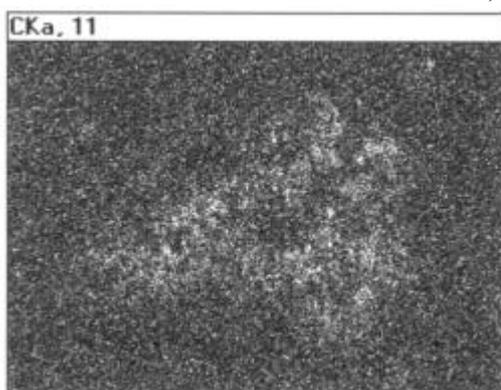
Ph. VII.35-d : Cartographie de la répartition de l'élément S de la photo 35-a.



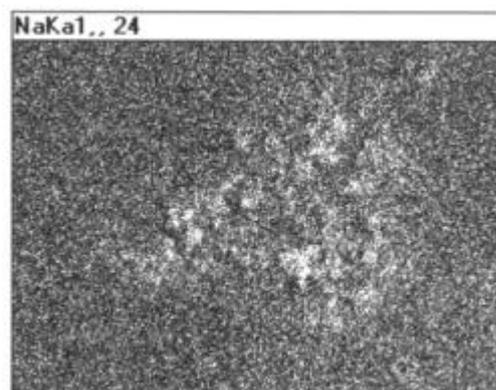
Ph. VII.36-a : Début de la formation d'un amas riche en Na observé après 2 semaines d'exposition, à partir de mai.
(MEAB - électrons secondaires - x1000)



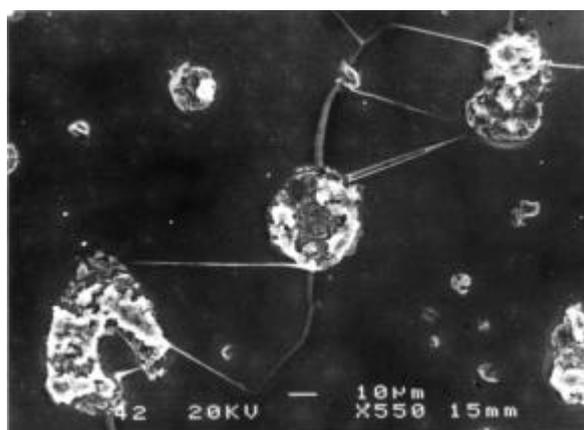
Ph. VII.36-b : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 36-a.



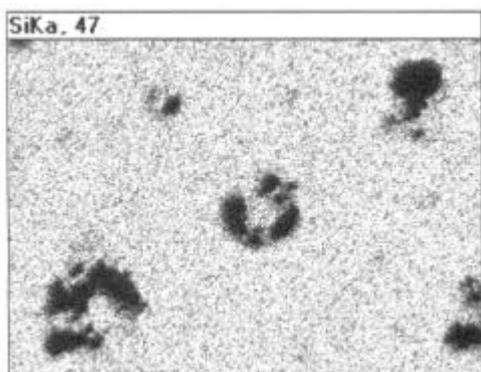
Ph. VII.36-c : Cartographie de la répartition de l'élément C de la photo 36-a.



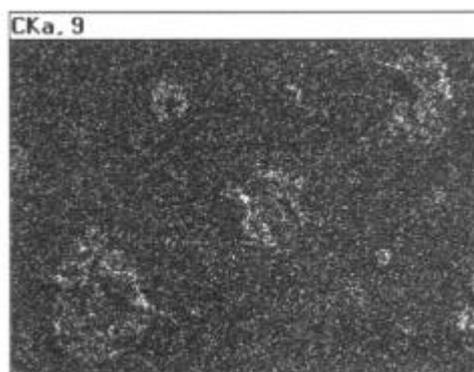
Ph. VII.36-d : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 36-a.



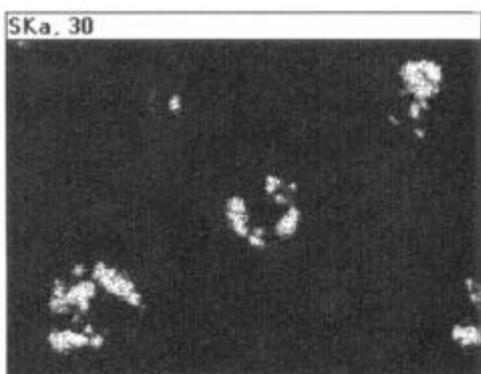
Ph. VII.37-a : Petits amas observés après 2 semaines d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x550)



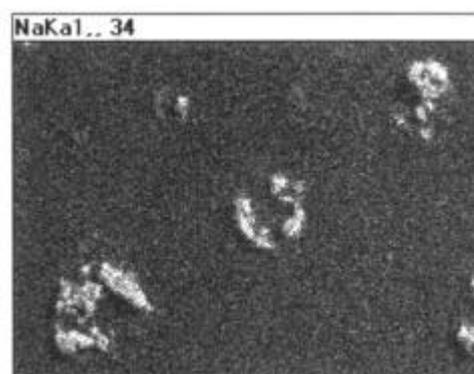
Ph. VII.37-b : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 37-a.



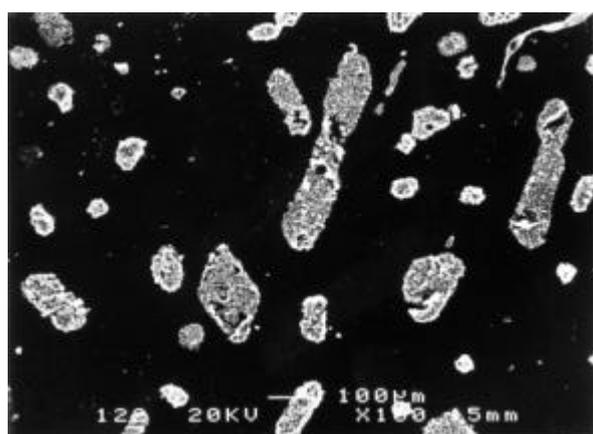
Ph. VII.37-c : Cartographie de la répartition de l'élément C de la photo 37-a.



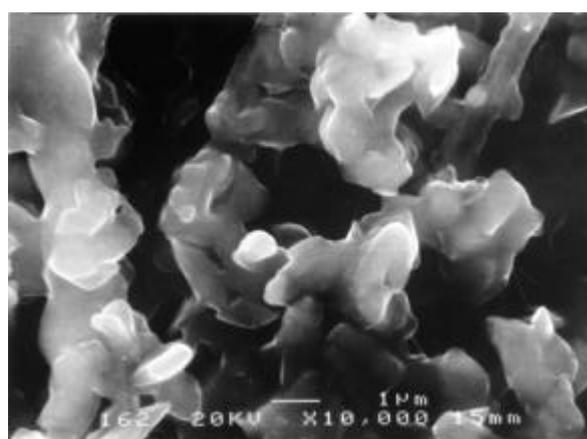
Ph. VII.37-d : Cartographie de la répartition de l'élément S de la photo 37-a.



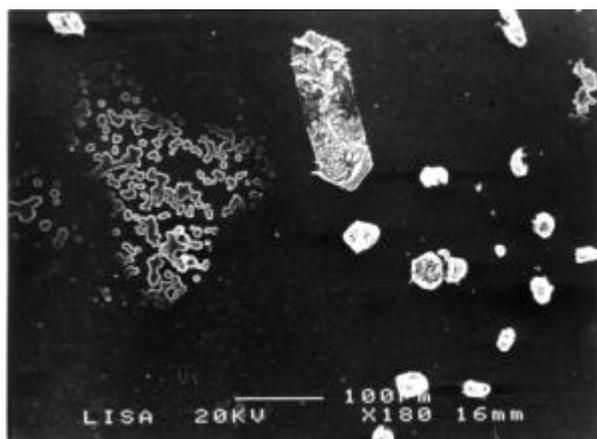
Ph. VII.37-e : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 37-a.



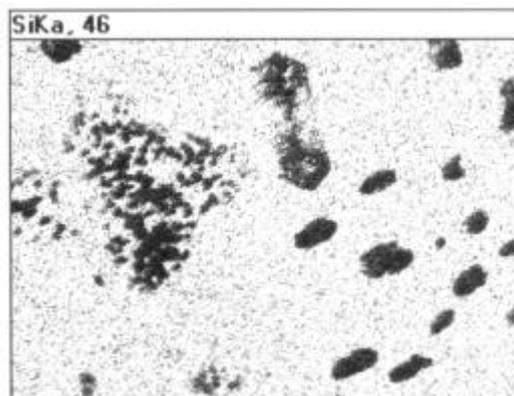
Ph. VII.38 : Amas « hexagonaux » observés après 2 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x100)



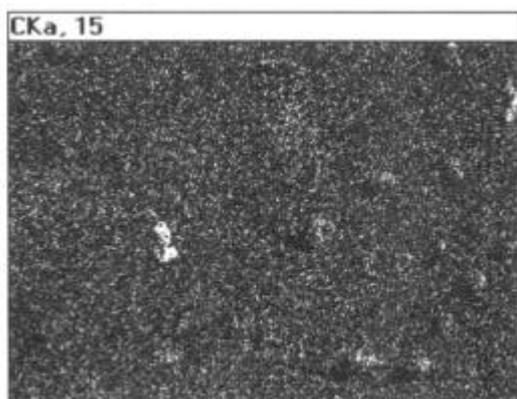
Ph. VII.39 : Détail des cristaux des amas observés après 3 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x10000)



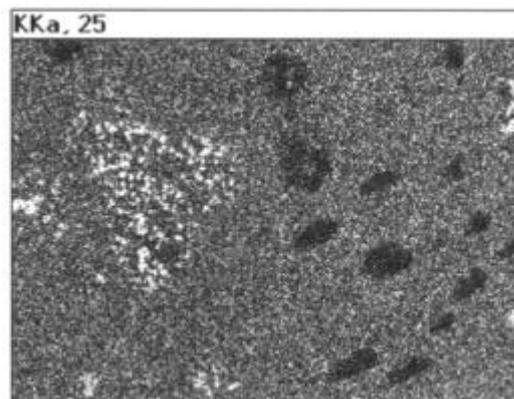
Ph. VII.40-a : Ensemble de diverses néocrystallisations observées après 1 mois d'exposition, à partir de novembre.
(MEAB - électrons secondaires - x100)



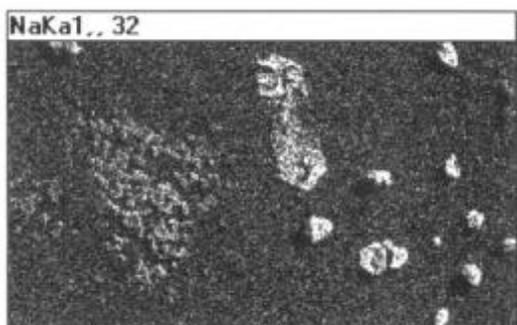
Ph. VII.40-b : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 40-a.



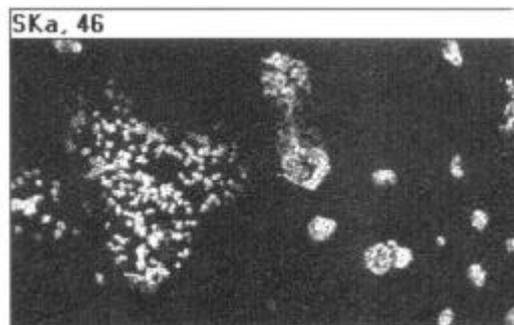
Ph. VII.40-c : Cartographie de la répartition de l'élément C de la photo 40-a.



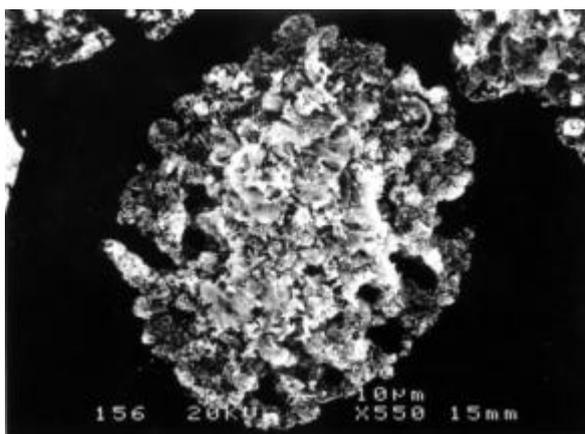
Ph. VII.40-d : Cartographie de la répartition de l'élément K de la photo 40-a.



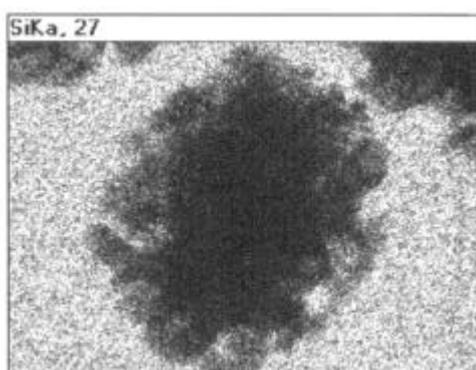
Ph. VII.40-e : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 40-a.



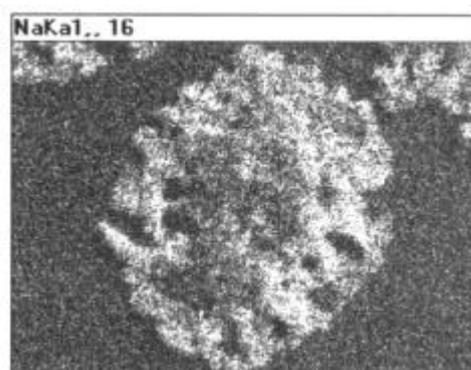
Ph. VII.40-f : Cartographie de la répartition de l'élément S de la photo 40-a.



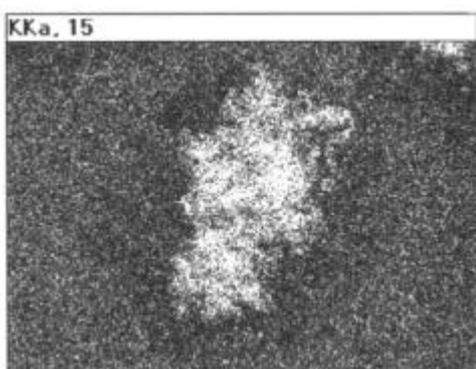
Ph. VII.41-a : Amas «circulaire » observé après 3 mois d'exposition, à partir de novembre. (MEAB - électrons secondaires - x550)



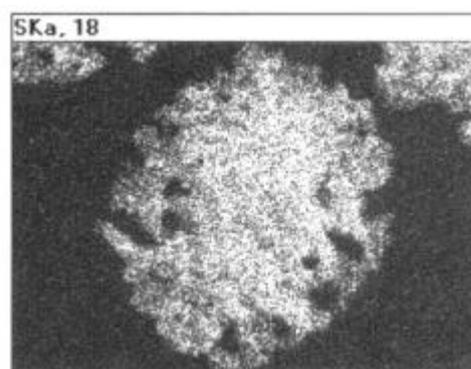
Ph. VII.41-b : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 41-a.



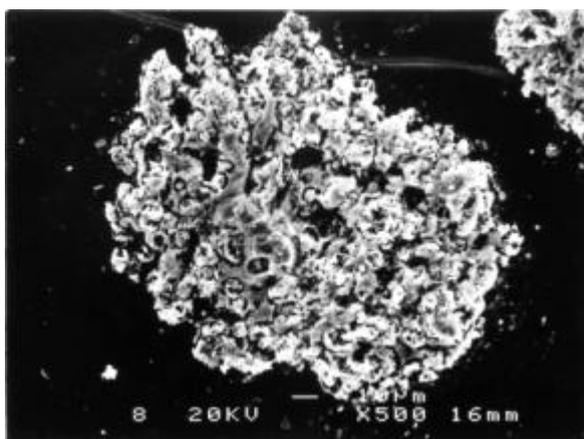
Ph. VII.41-c : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 41-a.



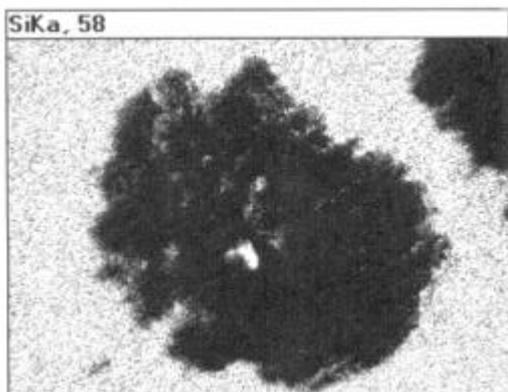
Ph. VII.41-d : Cartographie de la répartition de l'élément K de la photo 41-a.



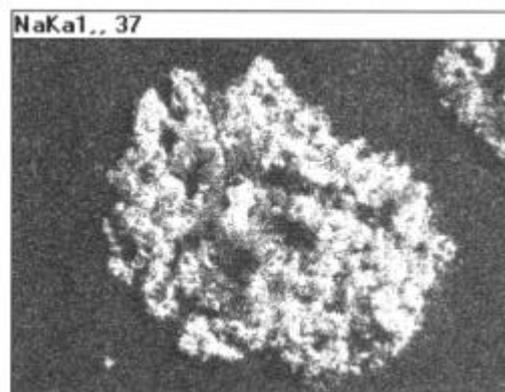
Ph. VII.41-e : Cartographie de la répartition de l'élément S de la photo 41-a.



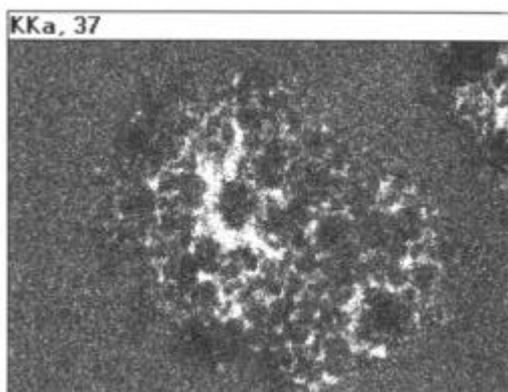
Ph. VII.42-a : Amas «circulaire » observé après 6 mois d'exposition.
(MEAB - électrons secondaires - x500)



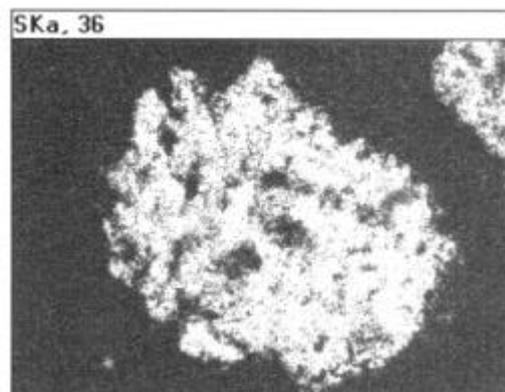
Ph. VII.42-b : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 42-a.



Ph. VII.42-c : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 42-a.



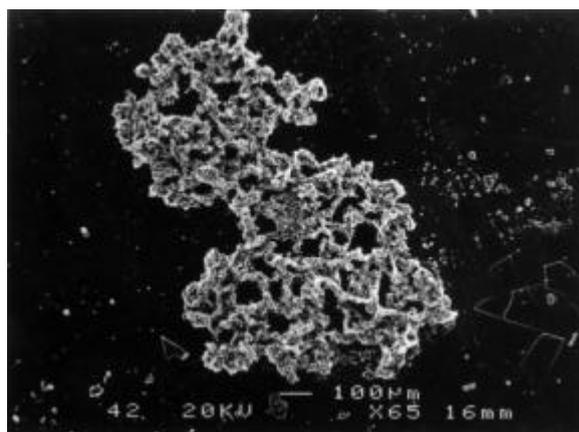
Ph. VII.42-d : Cartographie de la répartition de l'élément K de la photo 42-a.



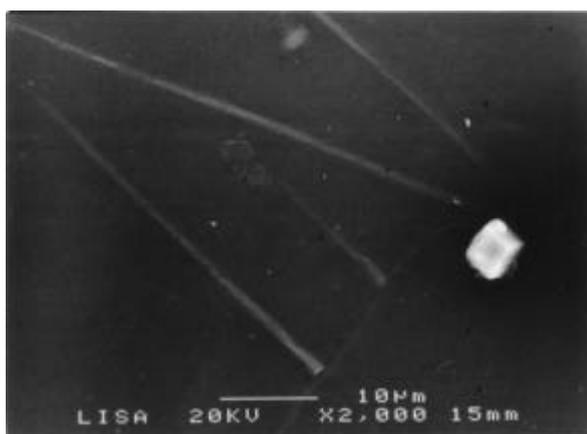
Ph. VII.42-e : Cartographie de la répartition de l'élément S de la photo 42-a.



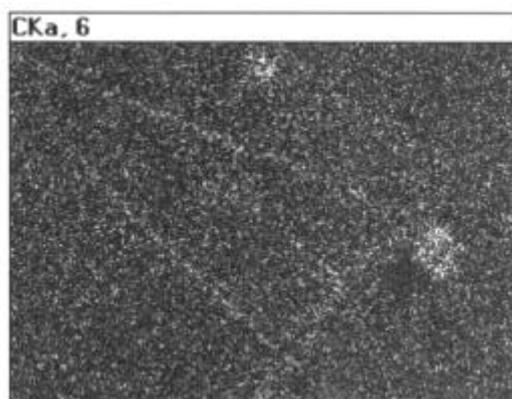
Ph. VII.43 : Amas « tubulaire » observé après 3 mois d'exposition, à partir de mai. (MEAB - électrons secondaires - x700)



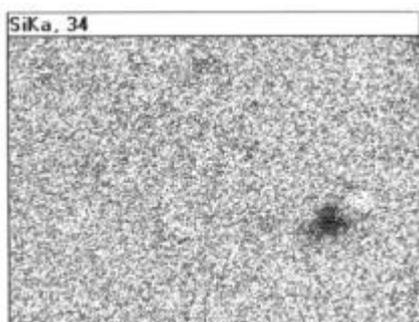
Ph. VII.44 : Amas observé après 12 mois d'exposition. (MEAB - électrons secondaires - x65)



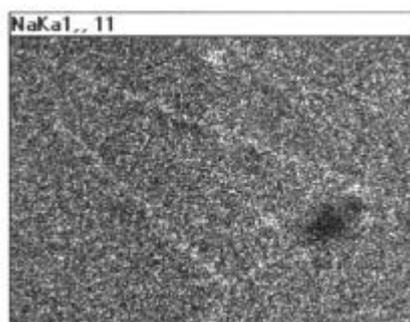
Ph. VII.45-a : Aiguilles observées après 1 mois d'exposition, à partir de novembre. (MEAB - électrons secondaires - x750)



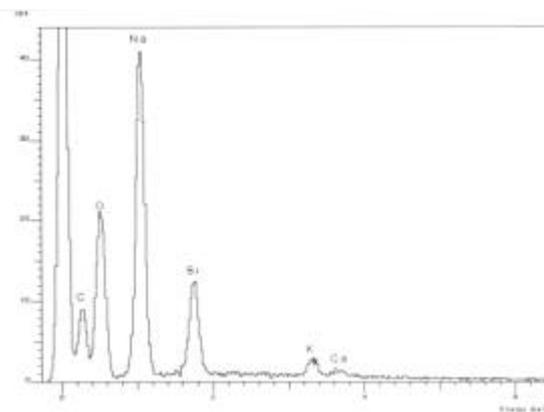
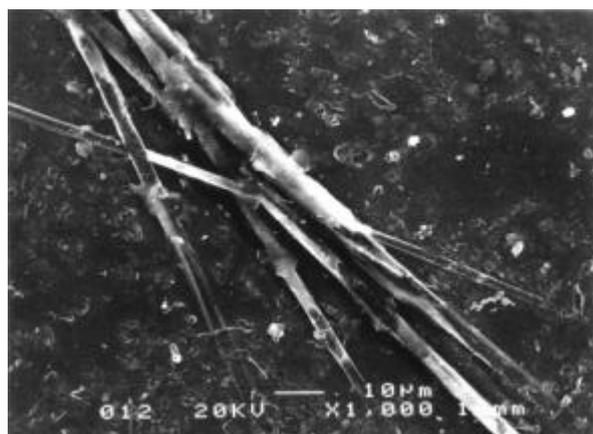
Ph. VII.45-b : Cartographie de la répartition de l'élément C de la photo 45-a.



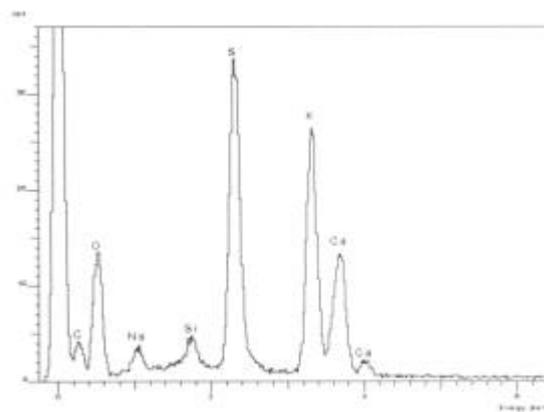
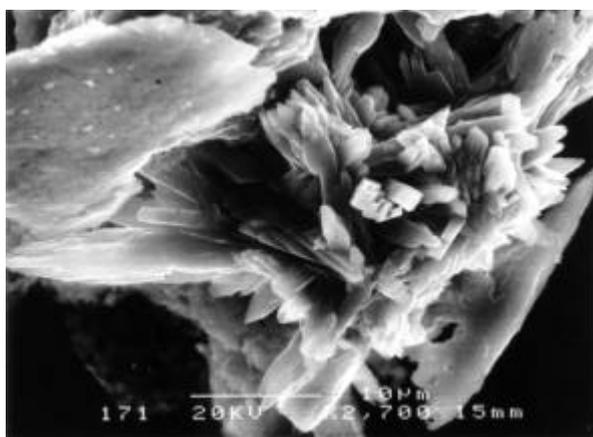
Ph. VII.45-c : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la photo 45-a.



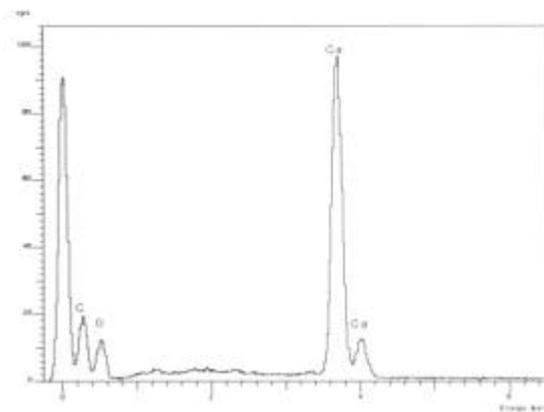
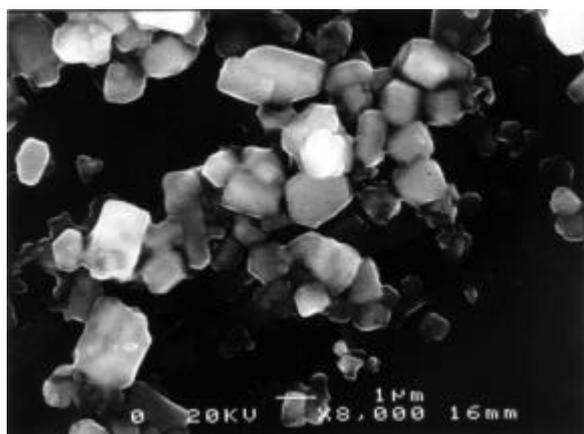
Ph. VII.45-d : Cartographie de la répartition de l'élément Na de la photo 45-a.



Ph. VII.46 : Morphologie et composition élémentaire de cristaux plans riches en Na observés après 3 mois d'exposition, à partir de mai.
(MEAB - électrons secondaires - x1000)



Ph. VII.47 : Morphologie et composition élémentaire de cristaux riches en Ca, K et S (syngénite ?), observés après 3 mois d'exposition, à partir de novembre .
(MEAB - électrons secondaires - x2700)



Ph. VII.48 : Morphologie et composition élémentaire de cristaux riches en Ca (calcite ?), observés après 6 mois d'exposition.
(MEAB - électrons secondaires - x8000)

