

INTRODUCTION

Le matériau verre a fasciné depuis la nuit des temps. Son aspect translucide, les multiples couleurs qu'il peut revêtir, sa capacité de provoquer l'émerveillement et de susciter l'idée du sacré en ont fait un matériau de choix pour la décoration et l'embellissement des cathédrales du Moyen-Age. Pourtant, au fil des siècles, ces objets, qui semblaient inaltérables, ont perdu peu à peu leur transparence. Les conservateurs et les restaurateurs ont ainsi été confrontés aux phénomènes d'altération du verre.

L'altération du matériau vitreux résulte de processus extrêmement complexes qui font intervenir à la fois la composition chimique du verre et l'environnement auquel il est soumis. De nombreuses études ont porté sur les mécanismes d'altération du verre en milieu aqueux. Pourtant, les résultats obtenus ne permettent pas d'expliquer clairement certaines formes d'altération rencontrées sur des verres de verrières exposés à l'abri de la pluie. Ces altérations semblent faire intervenir des paramètres propres à l'atmosphère et en particulier les aérosols particulaires et les polluants gazeux acides.

Ces questions ont une importance industrielle grandissante. En effet, l'entretien des façades vitrées engendre un coût économique important. De grands groupes industriels, tels que Saint-Gobain, se penchent depuis peu sur ces problèmes de dépôts sur les surfaces vitrées avec pour objectif la mise au point d'un verre anti-salissure.

Ce travail a pour objet d'apporter quelques éclaircissements concernant les premières étapes d'altération du verre de verrières, qu'il soit, ou non, exposé à la pluie.

Trois études ont ainsi été menées parallèlement, d'une part l'étude de fragments de vitrail de la Sainte Chapelle de Paris, d'autre part un suivi des paramètres atmosphériques avec, en particulier, une étude de l'aérosol particulaire et, enfin, l'étude de verres modèles exposés aux intempéries pendant un an au sommet de la Tour Saint Jacques, à Paris.

L'étude des fragments de vitrail va permettre de caractériser les différentes formes d'altération rencontrées sur des verres exposés pendant plus de 7 siècles à l'atmosphère parisienne. Une étude précise d'un type d'altération rencontré, les croûtes gypseuses, va permettre d'en caractériser le contenu particulaire.

La composante particulaire de l'atmosphère parisienne va être caractérisée d'un point de vue chimique, morphologique et minéralogique, lorsque cela est possible, puis comparée aux particules retrouvées en surface des vitraux et en surface des verres modèles. Cette étude mettra également l'accent sur les particules porteuses de soufre et sur le carbone-suie.

Le suivi des paramètres atmosphériques (données Météo-France), ainsi que celui des teneurs en différents polluants gazeux (données Airparif), a été mené sur la totalité de la durée d'exposition

des verres modèles afin de mieux cerner les paramètres significatifs pouvant influencer leurs altérations.

L'étude des verres modèles se découpe en trois parties. La première est centrée sur le phénomène de lixiviation encouru par les verres, qu'ils soient ou non exposés à la pluie. Le développement de la couche lixiviée a été étudiée plus précisément.

La deuxième partie concerne l'étude des particules déposées à la surface des verres modèles, exposés ou non à la pluie. Cette étude est à rapprocher des deux études de caractérisation des particules dans l'air ou déposées à la surface des verres anciens, afin de pouvoir mieux connaître la part de l'aérosol en suspension qui se dépose réellement et d'autre part l'évolution de ces dépôts dans le temps.

La troisième partie porte essentiellement sur l'altération des verres abrités avec la caractérisation morphologique et chimique des néocristallisations apparues à la surface de ces verres. Une tentative sera faite pour déterminer l'influence des différents paramètres météorologiques (humidité relative et température) et des teneurs en divers polluants gazeux (dioxyde de soufre, oxydes d'azote, ozone) sur le développement de ces néocristallisations.

CHAPITRE I

LE VERRE DANS SON ENVIRONNEMENT

I.1 STRUCTURE DES VERRES SILICATES

I.1.1 Qu'est-ce qu'un verre ?

Un verre, d'un point de vue physico-chimique, est un liquide surfondu figé (Scholze 1991). Il est obtenu par le refroidissement rapide d'un mélange fondu de telle façon que la cristallisation n'ait pas eu le temps de se produire.

Lorsque l'on abaisse la température d'un mélange fondu, le volume décroît régulièrement. En général, dans le cas d'une cristallisation, le volume décroît brutalement à la température T_f de fusion. En continuant le refroidissement, le volume du solide cristallin décroît également mais de façon moindre qu'avant T_f . On se situe alors dans un domaine de stabilité thermodynamique. Si le liquide fondu ne cristallise pas, cas du verre, son volume continue de décroître régulièrement. Puis, à partir d'une certaine température T_g (température de transition vitreuse), la pente de décroissance diminue (Cf. fig. I.1). La viscosité atteint alors 10^{13} poises (Zarzycki 1982) et le liquide est devenu un solide. Le verre obtenu ne correspond pas à un équilibre thermodynamique stable.

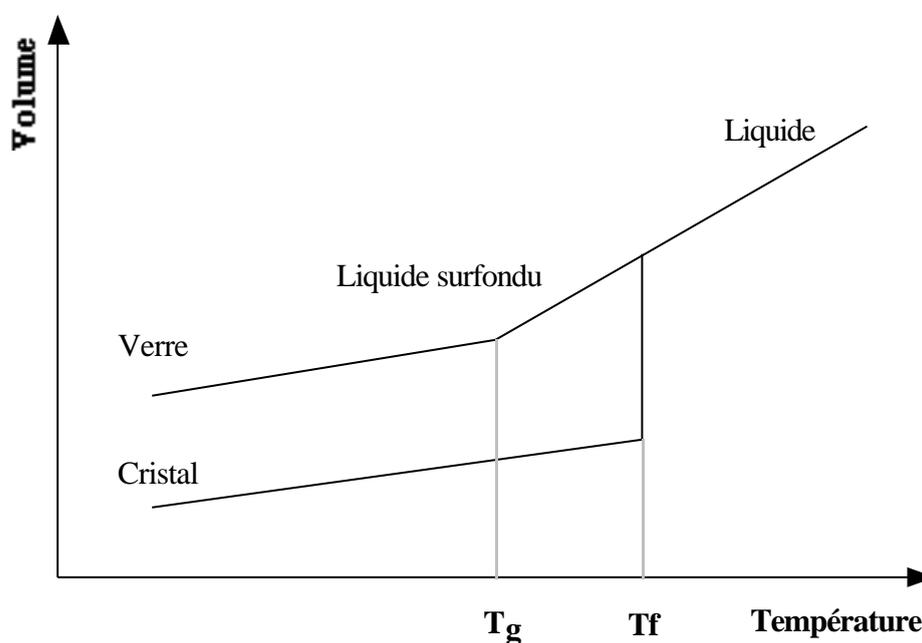


Fig. I.1 : Variation du volume en fonction de la température (Scholze 1991)

Il existe de multiples verres de compositions extrêmement variées (verres d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures, métalliques...). Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons exclusivement aux verres d'oxydes silicatés.

I.1.2 Structure des verres silicatés

I.1.2.1 Le verre de silice

De nombreuses tentatives ont été faites pour expliquer la formation des verres et leur structure. Zachariensen établit en 1932 un certain nombre de règles nécessaires pour l'obtention d'un verre. Ces règles relient la structure du verre et sa composition (Zachariensen 1932, Zachariensen 1933). Par la suite, de nombreuses recherches ont complété cette approche (pour plus de détails voir *in* Scholze 1991 et Zarzycki 1982) mais de nombreuses questions demeurent.

Le verre étant un liquide solidifié, il ne présente pas d'ordre à longue distance. Les analyses structurales des verres de silice ont permis de mettre en évidence un ordre à courte distance dû à l'environnement tétraédrique du silicium (unités SiO_4 jointes par les sommets sans orientation mutuelle constante) (Warren et Bischoe 1938, Wright 1994). Plusieurs théories se sont opposées pour expliquer l'intervention d'un désordre à longue distance. Principalement la théorie des cristoballites, petites unités ordonnées d'environ 10 Å (reprise et développée par la théorie « moderne » des cristoballites (Valenkov et Porai-Koshits *in* Wright 1994)), et la théorie du réseau continu aléatoire (Zachariensen 1932). Mais, à ce jour, la structure du verre reste en partie inexplicée (Wright 1994).

I.1.2.2 Les verres silicatés

Le réseau tridimensionnel constitué par les tétraèdres SiO_4 est modifié par l'introduction d'alcalins ou d'alcalino-terreux. Les liaisons Si-O-Si se rompent et le réseau apparaît alors discontinu, plus lâche. Dans ces verres, les oxygènes se présentent alors à la fois sous forme d'oxygènes pontants (reliant deux atomes de silicium) et non-pontants (reliant un atome de silicium et un atome alcalin ou alcalino-terreux).

Ainsi, il apparaît deux types de cations différents, les cations formateurs du réseau tels que le silicium et les cations modificateurs du réseau tels que les alcalins, les alcalino-terreux.

D'une façon générale, les cations formateurs du réseau sont des cations pouvant adopter un environnement tétraédrique : Si, B, P, As... Ils sont reliés entre eux par des oxygènes pontants. Il est à noter que certains formateurs ont une valence égale à trois et introduisent donc un déficit de charge dans l'édifice (comme l'aluminium, par exemple). Ce déficit devra alors être compensé par la présence de cations modificateurs.

Les cations modificateurs entraînent une transformation profonde du réseau avec l'apparition d'oxygènes non-pontants : Li, Na, K, Mg, Ca, Ba...

Il n'est pas toujours possible d'assigner à tous les cations l'un ou l'autre de ces deux types et certains peuvent adopter des configurations mixtes, d'autres peuvent changer de type selon la composition du verre. Ceux-ci sont alors dits intermédiaires : Al, Pb, Zn, Ti, Fe...

Dans les verres silicatés, l'ordre à courte distance autour des atomes de silicium est conservé (Greaves *et al.* 1981). Des études ont également montré qu'autour des cations modificateurs existe un certain ordre à courte distance (8 pour Na, 6 pour Ca...) (Greaves *et al.* 1981, Farnan *et al.* 1992), voire même à moyenne distance (Gaskell *et al.* 1991).

I.2 INTERACTIONS VERRE-PHASE AQUEUSE

Un verre réagit immédiatement avec l'environnement dans lequel il se trouve, ce qui va entraîner une modification de sa composition originelle aux abords de sa surface. Le comportement du verre et les processus de son altération ont été depuis longtemps étudiés, surtout en milieu aqueux. Plusieurs mécanismes ont ainsi été mis en évidence.

I.2.1 Généralités

L'altération des verres se caractérise par des réactions de dissolution. L'ensemble de ces réactions peut se répartir selon trois modes distincts (congruent, incongruent, sélectif). Cette classification repose sur deux critères (Touray 1980) :

- Le premier indique si une dissolution est stœchiométrique ou non, c'est-à-dire si, lorsque l'on place un minéral dans de l'eau pure, la composition de la solution à l'équilibre est identique à celle du minéral ou non. On définit alors deux modes de dissolution : le mode congruent et le mode incongruent. Une *dissolution congruente* correspond à une dissolution totale du matériau comme dans le cas de la dissolution du verre en milieu fortement basique. On parle alors de *corrosion du verre*. Dans le cas d'une *dissolution incongruente*, la dissolution s'accompagne alors généralement de la nucléation, dans la solution, d'une phase néoformée qui précipite.

- Le deuxième critère considère l'évolution de la composition de la couche superficielle d'un minéral par suite d'une mise en solution préférentielle de certains éléments, les autres constituants formant alors un squelette résiduel. Il est question alors de *dissolution sélective*. Ceci se produit lors de l'altération de verres en phase aqueuse acide où l'on observe un échange ionique entre les cations modificateurs du réseau et les protons (ou les ions hydroniums) de la solution. Il s'agit alors de *lixiviation*.

Il est à noter que les dissolutions non stœchiométrique et sélective sont souvent confondues alors qu'elles correspondent à des mécanismes de dissolution très différents (Touray 1980).

Les études menées sur la dissolution des matériaux silicatés en milieux aqueux s'accordent à montrer qu'elle est contrôlée par des réactions de surface. Ces réactions se déroulent à l'interface verre (solide) - phase aqueuse (liquide) et peuvent se décomposer en 5 étapes (Lasaga 1984) :

- Transport des réactifs en solution vers la surface du verre.
- Adsorption de ces réactifs sur les sites réactionnels de la surface.
- Réaction chimique de surface.
- Désorption des produits de la réaction.
- Transport de ces produits loin de la surface.

La première et la dernière étapes représentent des phénomènes de diffusion au sens large du terme, tandis que les trois autres représentent la réaction de surface proprement dite. La cinétique de la réaction est déterminée par l'étape la plus lente. Dans le cas d'altération de verres silicatés s'effectuant à des températures inférieures à 100°C et à des pH intermédiaires, la cinétique est contrôlée par les réactions de surface (Guy 1989) et non par le transport des espèces hors de l'interface. Ce mécanisme peut être décrit par la théorie de l'état de transition d'Eyring et la théorie du complexe activé (Lasaga 1981, Aagaard et Helgeson 1982).

Les réactions de surface ne sont qu'une des étapes du processus d'altération des verres. Elles dépendent des phénomènes de diffusion des éléments dans la couche subsurfacique du verre altéré. Ces processus peuvent devenir un facteur limitant dans le mécanisme de dissolution des verres. Ainsi, la connaissance des processus de diffusion se déroulant dans la couche altérée du verre est indispensable pour une compréhension globale du mécanisme d'altération.

I.2.2 Les mécanismes de diffusion

I.2.2.1 Réactions

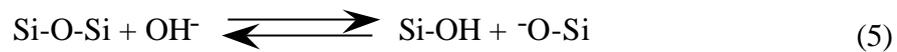
D'une façon très générale, le processus d'altération des verres silicatés est constitué par la succession ou la superposition de deux mécanismes principaux : la dissolution sélective des cations modificateurs du réseau (ou lixiviation) et la dissolution du réseau siliceux.

Le mécanisme de lixiviation se décrit comme un échange entre les cations modificateurs du réseau (M) et des espèces hydrogénées (H^+ ou H_3O^+ , ou H_2O) présentes dans la solution (réactions 1, 2 et 3). Cela correspond à une attaque électrophile d'un hydrogène sur l'oxygène non pontant (Budd 1961). A l'heure actuelle, la nature de l'espèce hydrogénée ne fait pas l'unanimité et chacune des trois espèces a ses partisans. Lors de ces réactions (1, 2 et 3), le réseau reste intact.





Le mécanisme de dissolution fait intervenir les réactions (4) et (5). La réaction (4) correspond à une attaque faiblement nucléophile de l'oxygène sur le silicium. L'équation (5) correspond à l'attaque nucléophile de l'oxygène également sur le silicium (Budd 1961). La réversibilité des réactions (4) et (5) est le phénomène de condensation. L'équation (6) montre le rôle catalytique des ions hydroxyles.



Les résultats expérimentaux des nombreuses études concernant l'altération des verres en solution ont montré deux comportements successifs, un premier durant lequel la quantité de cations lixiviés (ou bien la progression des profils de pénétration de l'hydrogène dans le verre) est proportionnelle à la racine carrée du temps et un second pendant lequel elle est proportionnelle au temps (Rana et Douglas 1961a et b, Das et Douglas 1967, Douglas et El Shamy 1967, Lanford *et al.* 1979, Houser *et al.* 1980). De nombreuses tentatives de modélisation de ces résultats ont été faites. Et même si l'ensemble du processus n'est pas encore totalement élucidé, les modèles permettent de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

I.2.2.2 Lois de Fick : processus de diffusion

Le traitement mathématique du processus de diffusion s'appuie essentiellement sur les lois de diffusion de Fick.

Dans le cas d'un système à une dimension, la première loi de Fick stipule que la variation de la concentration d'une espèce par unité de longueur est proportionnelle à la densité de flux de cette espèce (7) (Bertin *et al.* 1984). Ceci est généralisable à trois dimensions (8) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

$$\mathbf{J} = -D \text{grad } C \quad (8)$$

Avec D : coefficient de diffusion (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), J : densité de flux (en $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), C : concentration ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$), x : longueur (m) (dans le système S.I.).

La densité de flux est également reliée à la concentration par l'équation de conservation (9), également généralisable à trois dimensions (10) :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{J} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (10)$$

En combinant ces deux équations, on obtient la seconde loi de Fick ou loi générale de la diffusion (11), pour une dimension :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (11)$$

Dans le cas où D est indépendant de la position, on obtient (12) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (12)$$

On peut alors résoudre l'équation (13) en fonction des conditions limites appliquées. Dans le cas où $C = C_0$ pour $x = 0$ et $t > 0$, $C = 0$ pour $x > 0$ et $t = 0$ et $\partial C / \partial x = 0$ pour $x \rightarrow \infty$ et $t > 0$, on obtient (Crank 1990) (13) :

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (13)$$

Où *erfc* est la « fonction erreur complément » (14) :

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (14)$$

La quantité totale Q de la substance qui a diffusé dans le solide est égale à (Zarzycki 1982) (15) :

$$Q = 2 C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (15)$$

Ce qui signifie que la quantité de matière diffusant (que ce soit vers l'intérieur du solide dans le cas du proton, ou vers l'extérieur du solide dans le cas des cations modificateurs) est proportionnelle à la racine carrée du temps.

Il est à noter que l'équation (13) peut s'appliquer lorsque la vitesse de diffusion est supérieure à la vitesse de dissolution, soit lors des premières étapes de l'altération, soit dans des conditions faiblement agressives (pH neutre à 25°C par exemple) (Hellmann 1997).

I.2.2.3 Diffusion avec frontière mobile : diffusion et dissolution

La résolution de l'équation générale de diffusion n'est possible que dans le cas où les coordonnées du système sont fixes. Or dans le cas de la dissolution du verre, l'interface verre/eau se déplace au cours du temps. Pour tenir compte de la mobilité de l'interface, un changement de variable est nécessaire : $y = x - at$ (Boksay *et al.* 1967), avec x la distance entre un plan arbitraire à l'intérieur de la zone altérée et la surface originelle, y la distance entre ce plan et la surface réelle et a la vitesse de retrait de l'interface (Fig. I.2).

L'équation générale de la diffusion (11) peut alors s'écrire sous la forme (Boksay *et al.* 1968) (16) :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + a \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (16)$$

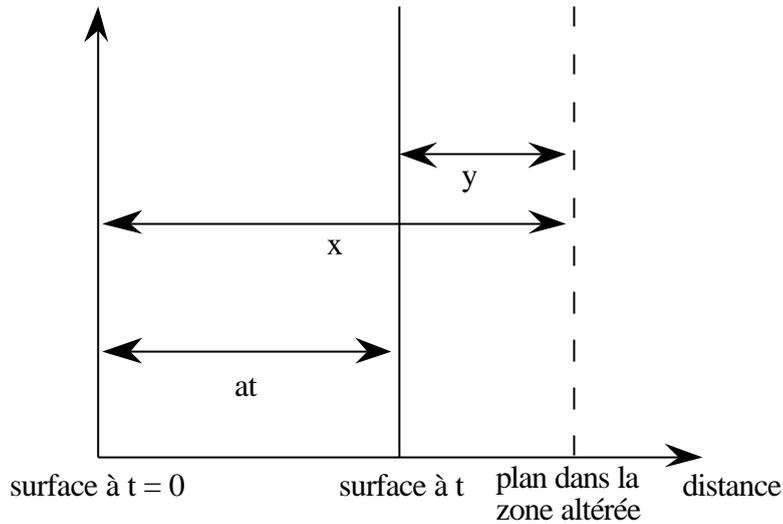


Fig. I.2 : Changement de variables

Cette équation est difficilement solvable lorsque D est dépendant de la concentration. On se place donc dans le cas où D est indépendant de la concentration et on résout (16) lorsque le régime stationnaire est atteint, c'est-à-dire lorsque $\partial C/\partial t = 0$. Pour les conditions aux limites suivantes : pour les protons, $C_H = 1$ à $x = 0$ (interface solide altéré-solution), et $C_H = 0$ et $\partial C_H/\partial t = 0$ pour $x \rightarrow ?$ (interface verre sain-verre altéré), et pour un cation modificateur M , $C_M = 0$ à $x = 0$, et $C_M = 1$ et $\partial C_M/\partial t = 0$ pour $x \rightarrow ?$, on obtient les solutions suivantes (17a et 17b) :

$$C_H = \exp\left(\frac{-ax}{D}\right) \quad (17a)$$

$$C_M = 1 - \exp\left(\frac{-ax}{D}\right) \quad (17b)$$

Les courbes obtenues à partir de ces équations ont une forme exponentielle ce qui correspond expérimentalement aux profils observés lors de la lixiviation du potassium (Boksay *et al.* 1967, Boksay *et al.* 1968). Cependant, cela ne correspond pas aux profils sigmoïdaux obtenus lors de la diffusion du lithium (Doremus 1975) ou du sodium (Das 1980) (Fig. I.3). Ceci s'explique par le fait que dans le modèle précédent, D est constant. Or, les deux phénomènes de diffusion (des protons (ou ions hydronium) dans un sens et du cation modificateur dans l'autre) ne sont pas indépendants et sont reliés par la réaction d'échange ionique (voir équations 1,2 ou 3 au I.2.2.1).

Pour tenir compte de cette interdépendance, il est nécessaire d'utiliser un coefficient de diffusion qui ne soit pas constant. Pour un système binaire dans lequel un seul cation est échangeable, il a été montré par Darken (1948) et Hartley et Crank (1949) que le comportement

diffusionnel peut être décrit par un seul coefficient d'interdiffusion \tilde{D} dépendant des concentrations des espèces diffusantes.

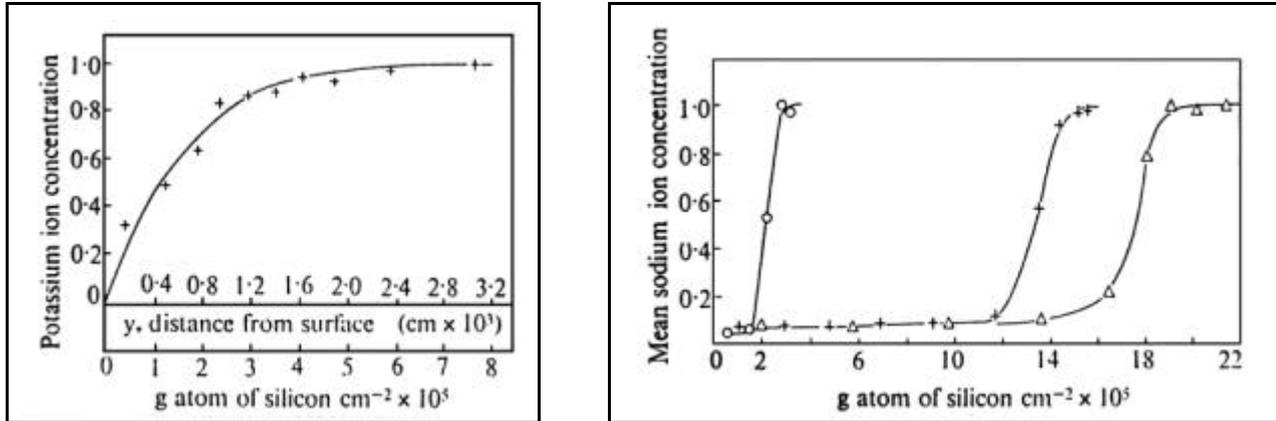
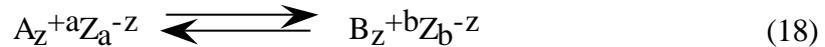


Fig. 1.3 : Relation entre la fraction molaire en potassium (à gauche) et en sodium (à droite), contenues dans la couche de surface de verres altérés à 40°C dans de l'eau pure, et la distance à partir de la surface (Cf. Boksay *et al.* 1967)

Brady a généralisé l'expression de ce coefficient d'interdiffusion dans le cas d'un système binaire caractérisé par la réaction (18) (Brady 1995). Dans les conditions où $+a = +b$ et où le coefficient d'activité de la phase AZ peut être considéré comme étant égal à 1, on obtient la relation (19) déjà mise en évidence par Doremus (Doremus 1975).



$$\tilde{D} = \frac{D_M D_H}{C_M D_M + (1 - C_M) D_H} = \frac{D_M}{1 + C_M b} \quad (19)$$

Avec D_M et D_H les coefficients individuels de diffusion, C_M la concentration normalisée du cation M dans le verre et $b = D_M/D_H - 1$.

Il est à noter que les coefficients de diffusion D_M et D_H sont eux-mêmes indépendants de la concentration et de la profondeur. Ce modèle suppose que les flux diffusionnels de M et H sont égaux mais de sens opposés.

En remplaçant D par \tilde{D} dans l'équation (16) et en intégrant avec les conditions aux limites appropriées (Doremus 1975, Hellmann 1997), on obtient l'équation (20) :

$$C_M = \frac{1 - \exp(-ax/D_H)}{1 + b \exp(-ax/D_H)} \quad (20)$$

Lorsque $D_M/D_H = 1$, $b = 0$, et \tilde{D} est indépendant de la concentration et on retrouve l'équation (17b). Les profils de diffusion obtenus avec ce modèle ont une allure sigmoïdale ce qui correspond davantage aux profils observés expérimentalement (Lanford *et al.* 1979). Lorsque le rapport $D_M/D_H < 1$, on obtient une forme exponentielle. Donc, si l'on veut modéliser des profils de diffusion sigmoïdaux, il est nécessaire que $D_M/D_H > 1$. Cela correspond à une plus grande diffusivité du cation modificateur par rapport aux espèces hydrogénées et c'est bien ce que montre l'expérience. La plus faible vitesse de diffusion des espèces hydrogénées peut être attribuée à un plus grand nombre de

sites d'adsorption disponibles pour elles (tels que les oxygènes pontants ou les groupements métal-OH dans la couche altérée (Hellmann 1997)), ces phénomènes induisant une diminution de la vitesse effective de diffusion. Par ailleurs, ce modèle souligne l'importance de la valeur de la vitesse de diffusion des espèces hydrogénées sur la détermination des profondeurs d'altération (Hellmann 1997).

Ce modèle peut être affiné en tenant compte de la valeur réelle de la concentration de M à l'interface verre altéré - solution (prise comme étant égale à 0 dans la résolution de l'équation (16)) (Das 1980, Bunker *et al.* 1983, Gottardi *et al.* 1986). Mais, même avec cette modification, ce modèle ne rend pas compte de toutes les observations expérimentales.

I.2.2.4 Autres modèles

Il est parfois nécessaire de mieux rendre compte de la dépendance des coefficients de diffusion par rapport à la valeur de la concentration des espèces mises en jeu, par l'introduction d'un facteur de structure α (Lanford *et al.* 1979). Cela permet d'augmenter la mobilité des espèces diffusantes aux abords de l'interface ainsi que la profondeur d'altération, sans modifier les valeurs des coefficients de diffusion de chacune des espèces diffusantes. L'utilisation de ce facteur de structure rend mieux compte des modifications de structure dans la partie altérée du verre (Lanford *et al.* 1979). On introduit le coefficient d'interdiffusion et de structure \tilde{D}_a qui varie linéairement avec la composition (21) :

$$\tilde{D}_a = (1 - aC_H) = \frac{1 + aC_H}{1 + bC_H} D_H \quad (21)$$

Les modèles précédents font l'hypothèse très simplificatrice que les flux de H et de M sont égaux en valeur et opposés. Or l'interdiffusion de ces espèces n'est pas le seul processus mettant en jeu l'hydrogène. En effet, il semble que la quantité d'hydrogènes incorporée soit supérieure à celle des cations libérés (Hellmann 1997) ce qui traduit une incorporation d'hydrogènes liée à l'hydrolyse du squelette siliceux.

D'une façon générale, l'incorporation d'hydrogènes par réaction chimique fait diminuer la concentration des hydrogènes libres de diffuser. Pour tenir compte de ce paramètre, il est nécessaire de modifier l'équation générale (16). On considère d'une part les réactions réversibles, d'autre part les réactions irréversibles.

Dans le cas de réactions réversibles et rapides par rapport à la vitesse de diffusion, on peut relier les concentrations des espèces immobilisées et des espèces libres par une relation du type $S = RC^n$, où S est la concentration des hydrogènes immobilisés, C celle des hydrogènes libres et R la constante de l'équilibre. Il est nécessaire de soustraire de l'équation (16) le terme $\frac{dS}{dt}$. Lorsque l'on résout l'équation obtenue dans le cas d'un régime stationnaire, la dépendance par rapport à R disparaît. Ce qui signifie que dans le cas de réactions rapides et réversibles, le processus

d'infiltration des espèces hydrogénées est contrôlé uniquement par la diffusion et que les profils de concentration obtenus en régime stationnaire ne sont pas affectés par la réaction chimique (Hellmann 1997).

Les réactions d'hydrolyse du réseau ne sont pas toujours des réactions réversibles. On peut modéliser cette incorporation définitive d'hydrogènes par une réaction du premier ordre ($\frac{dS}{dt} = kC$, où k est la constante de vitesse et C la concentration des espèces hydrogénées diffusantes). La résolution de l'équation (16), augmentée du terme $-kC_H$, pour un coefficient de diffusion D constant et dans le cas d'un régime stationnaire, montre que l'augmentation de k entraîne une nette diminution de l'épaisseur d'altération (Hellmann 1997).

Ces modèles sont imparfaits et sont encore mis en défaut par les résultats expérimentaux. De nombreux comportements ne sont pas encore complètement élucidés (en particulier les phénomènes de restructuration dans la couche altérée). Tout ceci montre à quel point le processus réel d'altération du verre est un phénomène complexe et combien il est nécessaire de prendre en considération les modifications structurales engendrées par la perte des cations modificateurs et l'introduction d'espèces hydrogénées. Mais il ne faut pas perdre de vue que le processus de diffusion n'est qu'un paramètre dans l'ensemble du mécanisme d'altération des verres et que la nature de l'environnement peut également influencer fortement le degré d'altération (Cf. I.4).

I.2.3 Le gel de silice hydraté

Dans le cas de dissolutions sélectives ou incongruentes, il se forme une pellicule altérée à la surface du verre. Les mécanismes de formation de cette pellicule dépendent tout à la fois de la composition du verre sous-jacent, de la composition de la solution altérante (pH, ions...), de son taux de renouvellement, de la durée de l'altération, de la température...

En milieu acide, la pellicule d'altération se forme selon une dissolution sélective de certains éléments du verre. Elle est enrichie en eau et en éléments formateurs du réseau (Si, Al...). Dans le cas d'altération en milieu neutre ou basique, la dissolution est incongruente. Deux mécanismes de formation sont proposés. L'un considère que la couche se forme par recombinaison ou recondensation *in situ* des éléments hydratés du verre, et, dans ce cas, la couche se forme dans des conditions d'équilibre local, sans que la solution ait obligatoirement atteint la saturation. L'autre suggère que la pellicule se forme par précipitation lorsque la solution a atteint la saturation, ce qui sous-entend une transformation possible de la pellicule d'altération en fonction de l'évolution de la composition de la solution altérante.

La structure de cette couche est encore assez mal connue. Ceci est dû, en partie, au fait que l'on ne sait pas exactement quelle est l'espèce porteuse d'hydrogène qui intervient lors du mécanisme de diffusion.

Des études ont mesuré les teneurs en hydrogènes de la couche altérée, lors de la lixiviation de verres riches en sodium, et le rapport H/Na varie entre 1 et 3 (Landford *et al.* 1979, Houser *et al.* 1980, Bunker *et al.* 1983, Doremus *et al.* 1983, Gottardi *et al.* 1986, Pederson *et al.* 1986, Scholze 1989, Scholze 1991) et peut aller jusqu'à 5 pour certains verres nucléaires (Petit *et al.* 1990). Par ailleurs, des analyses du gel par spectrométrie infrarouge montrent la présence de deux types de molécules d'eau : un qui est fortement lié au réseau et l'autre qui est libre de migrer (*in* Bunker *et al.* 1983, *in* Salem *et al.* 1994). Ceci tend à montrer que les protons pénètrent dans certains types de verres peu durables (verres binaires ou ternaires) avec une certaine quantité d'eau (Doremus 1993). D'ailleurs, lors des mesures des teneurs en hydrogènes, il faut prendre garde à l'évaporation de l'eau faiblement liée au réseau (Landford *et al.* 1979, Bunker *et al.* 1983, Doremus *et al.* 1983, Pederson *et al.* 1986).

La mobilité des ions dans cette couche est bien supérieure à celle mesurée au cœur du verre ce qui laisse supposer une modification de la structure du verre en une structure plus lâche, plus ouverte (Bunker *et al.* 1983, Bunker 1994, Salem *et al.* 1994). Sa structure devient microporeuse et présente un léger gonflement (*in* Scholze 1982). La mesure de la résistance de cette couche altérée confirme cette modification (Wikby 1974).

Cette structure peut être représentée selon un modèle à trois couches : le verre sain, la couche restructurée (ou gel de silice hydratée) et la zone intermédiaire entre ces deux couches (Wikby 1974, Doremus *et al.* 1983) (Fig. I.4). La composition de la couche restructurée semble constante (Bunker *et al.* 1983), la variation de concentration, brutale, se situant dans la zone intermédiaire. Cette pellicule est le lieu de nombreuses réactions de restructuration (Pederson *et al.* 1986), de recondensation (Eq. (4)), voire de séparation de phases (*in* Scholze 1989, Bunker 1994). Pour certains, ces restructurations amènent à la formation d'un hydrosilicate (Petit *et al.* 1990). Ces réarrangements, ainsi que la perte des cations modificateurs et l'arrivée d'espèces hydrogénées, entraînent l'apparition de contraintes internes qui peuvent faciliter la formation de microfractures au sein du gel (Bunker *et al.* 1983, Salem *et al.* 1994).

Cette couche a une influence sur le processus d'altération du verre. Mais selon la composition du verre et les caractéristiques de la solution altérante, son rôle peut être protecteur ou non. Elle peut avoir un rôle de barrière diffusionnelle et permettre la rétention de certains éléments lourds. Lorsque la vitesse d'altération en milieu confiné est régie par l'activité de la silice en solution, la pellicule d'altération, en jouant un rôle de barrière de diffusion pour la silice, influence directement le processus. Cependant, du fait de sa structure plus ouverte, permettant le passage de l'eau et des ions, et de la présence de microfractures, la solution altérante peut atteindre directement le cœur du verre et ainsi le processus d'altération peut se poursuivre.

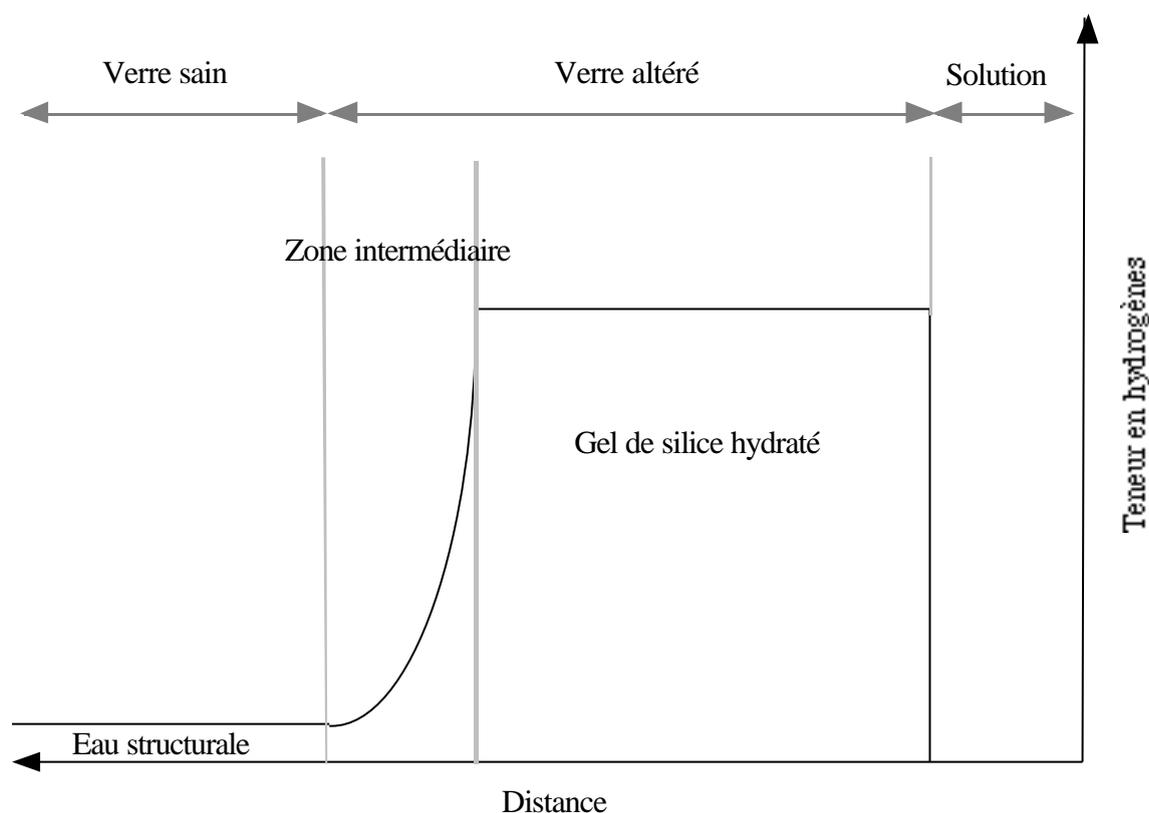


Fig. I.4 : Modèle de structure du verre lors d'une altération en phase aqueuse et en régime stationnaire (d'après Bunker *et al.* 1983)

I.2.4 Surface des verres et processus d'altération

Dans le cas des verres silicatés, Hench distingue 6 types principaux de surfaces (Fig. I.5) en fonction du comportement du verre dans son environnement (Hench 1977, Hench 1982, Hench et Clark 1978, Zarzycki 1981, Zarzycki 1982). Ces types de surfaces dépendent à la fois de la composition du verre et de la composition de la solution altérante.

Le type I possède une couche hydratée très fine (<5 nm). La composition de cette couche est proche de celle du verre sain (sauf perte d'alcalins ou dissolution du substrat siliceux). Ce type correspond à un verre extrêmement durable.

Le type II possède un film protecteur riche en silice dû à l'élimination sélective des alcalins. Ce type correspond aux verres pauvres en alcalins et en alcalinoterreux, de bonne durabilité dans des milieux de pH<9.

Les types III correspondent à des verres possédant plusieurs couches de surface. C'est en particulier le cas pour des verres riches en Al_2O_3 ou en P_2O_5 . Ces verres sont stables à la fois en milieux acide et basique. Ces couches peuvent être formées par désalcalinisation du verre, par modification de la surface ou par précipitation de composés à partir de solutions.

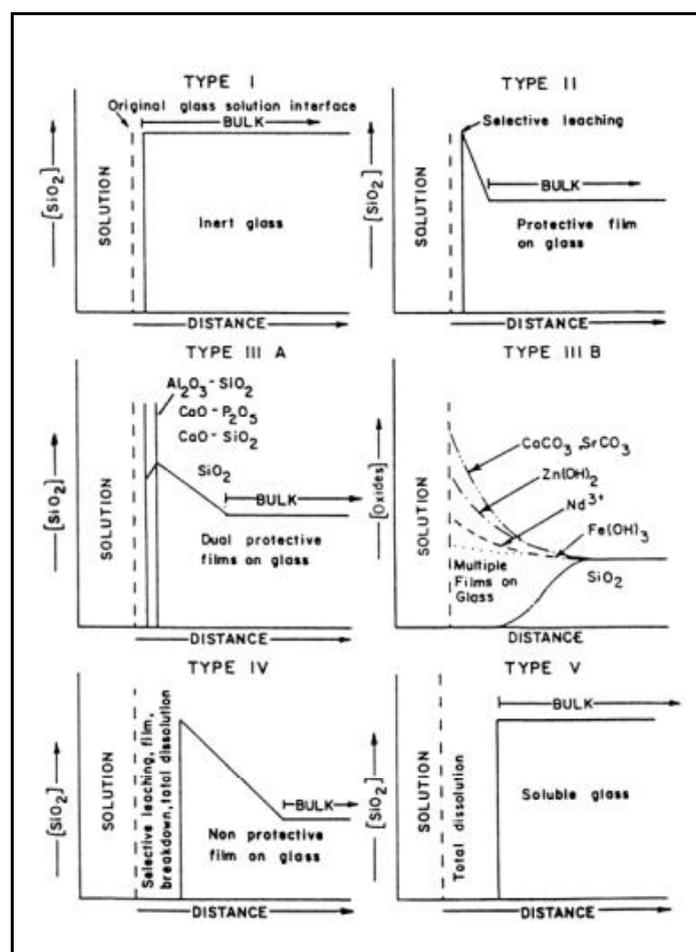


Fig. I.5 : Différents types de surfaces de verre (Hench 1982)

La couche riche en silice des verres du type IV n'a pas de rôle protecteur, ce qui entraîne une désalcalinisation du substrat ainsi que sa dissolution. Les verres binaires ou ternaires riches en alcalins, *ce qui est le cas de nombreux verres médiévaux*, possèdent ce type de surface et donc une faible durabilité.

Les verres du type V se dissolvent de façon congruente. Les verres silicatés en contact avec un milieu de pH > 9-10 présentent un tel comportement, ce qui peut être le cas au sein de fractures.

I.3 FACTEURS INTRINSEQUES INFLUENÇANT LA STABILITE DES VERRES SILICATES

La stabilité des verres dépend de nombreux facteurs relatifs à la fois à la structure du verre lui-même (sa composition, son état de surface...) et à l'environnement dans lequel il est placé (milieu aqueux, enfoui, aérien).

I.3.1 Composition chimique

Le lien entre la structure du verre, son degré de polymérisation et sa stabilité a été l'objet de nombreuses études. Plusieurs théories de prédictibilité ont ainsi été développées.

I.3.1.1 Quelques théories

Une des premières, proposée par Stevels, fait le lien entre la proportion d'oxygènes non-pontants dans le réseau et la durabilité du verre. Le calcul de la quantité NBO/T (non-bridging oxygens per tetrahedron) s'effectue de la façon suivante : la composition du verre est exprimée en pourcentage molaire, on considère alors l'ensemble des cations modificateurs qui ne sont pas des compensateurs de charges (Jantzen et Plodinec 1984) :

$$\begin{aligned} \text{NBO} &= (\text{Li}+\text{Na}+\text{K}+\text{Cs})+2x(\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Ba}+\text{Mn}+\text{Ni}+\text{Sr}+\text{Fe}^{\text{II}})+4x(\text{Ti}+\text{Zr}+\text{U}) - (\text{Fe}^{\text{III}}+\text{Al}) \\ \text{T} &= \text{Si}+\text{Al}+ \text{Fe}^{\text{III}}+\text{P} \end{aligned}$$

en considérant ici Al et Fe^{III} comme formateurs de réseau.

Ainsi, plus le verre est polymérisé, c'est-à-dire plus NBO/T est petit, plus le verre est stable (Jantzen et Plodinec 1984).

En 1975, Newton a proposé une classification basée sur la représentation selon un diagramme triangulaire (cations formateurs - RO (cations modificateurs divalents) - R₂O (cations modificateurs monovalents)) de la composition des verres (Newton 1975, Iliffe et Newton 1976, Cox *et al.* 1979). Ce qui permet de souligner l'importance des teneurs en cations modificateurs monovalents et en silice.

En 1977, Paul a exposé sa théorie basée sur des aspects thermodynamiques de la composition chimique des verres (Paul 1977). Il considère que les réactions à l'interface verre/eau peuvent être décrites en terme de somme des énergies libres d'hydratation des différents composants du verre. Le verre est considéré comme un mélange idéal de métasilicates MSiO₃ (M est un cation monovalent ou divalent) et/ou d'oxydes et de silice en excès. L'énergie libre d'hydratation du verre est alors égale à la somme des énergies libres d'hydratation de chacun des constituants, pondérées par leur fraction molaire dans le verre (Newton et Paul 1980) (éq. 22) :

$$\Delta G_{hyd} = \sum_i x_i \cdot \Delta G_i \quad (22)$$

avec x_i la fraction molaire et ΔG_i l'énergie libre d'hydratation du constituant i (Jantzen et Plodinec 1984) (il est à noter que la fraction molaire du silicium à utiliser pour le calcul est la

fraction molaire du silicium initiale diminuée des fractions molaires des éléments M s'hydratant sous forme M^{n+}, H_2SiO_3).

Le tableau I.1 résume les valeurs qui vont être utilisées dans la présente étude (pour des valeurs complémentaires se référer à Paul 1977, Newton et Paul 1980, Jantzen et Plodinec 1984).

Composants du verre	Espèces hydratées	Energie libre $DG_{hyd.}$ (kcal/mol.)
Na_2SiO_3	Na^+, H_2SiO_3	- 28,815
K_2SiO_3	K^+, H_2SiO_3	- 41,735
$CaSiO_3$	Ca^{2+}, H_2SiO_3	-16,116
$MgSiO_3$	Mg^{2+}, H_2SiO_3	- 13,888
Al_2O_3	$Al(OH)_3$ (am)	+ 3,04
SiO_2	H_2SiO_3	+ 3,76

Tab. I.1 : Energies libres d'hydratation de différents composants du verre ($pH \leq 10$) (d'après Paul 1977, Newton et Paul 1980, Jantzen et Plodinec 1984)

Ainsi, plus l'énergie d'hydratation d'un verre est importante, plus ce dernier aura tendance à s'altérer (Newton et Paul 1980, Jantzen et Plodinec 1984, Newton et Fuchs 1988, Cox et Ford 1993).

Quelques remarques doivent être faites à propos de ce modèle de calcul. En effet, il nécessite la connaissance précise des valences de certains éléments (comme Fe, par exemple) puisque leur énergie d'hydratation en dépend. Par ailleurs, il est nécessaire de tenir compte de la valeur du pH de la solution altérante, les énergies d'hydratation retenues concernant l'hydratation de la silice sous forme H_2SiO_3 et de l'aluminium sous forme $Al(OH)_3$.

Il est à noter que l'utilisation de ce modèle suppose que les réactions d'hydratation sont prépondérantes lors des processus d'altération du verre. De plus, le verre n'est considéré que comme un mélange mécanique des différents constituants, ce qui implique de négliger complètement les entropies de mélange ou de configuration ainsi que les enthalpies de vitrification.

I.3.1.2 Influence de quelques éléments

Dès les premières études sur l'altération des verres en phase aqueuse, les recherches se sont portées sur l'influence des teneurs en divers éléments sur leur stabilité.

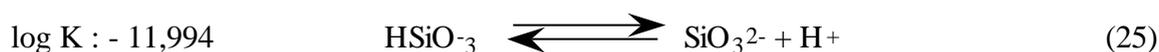
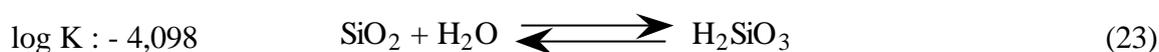
- *Le Silicium*

Le squelette d'un verre silicaté est constitué majoritairement de silicium ; sa stabilité en dépend directement.

En effet, le degré de polymérisation du réseau, et donc sa résistance à l'altération, découle directement des teneurs en silicium (Cf. I.3.1.1 et le paramètre NBO/T ainsi que les diagrammes $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O}$).

Par ailleurs, El-Shamy a montré que les verres contenant moins de 66,7 % (en moles) de silice avaient tendance à s'altérer plus facilement (chaque atome de silicium étant alors associé à un cation modificateur) (El-Shamy 1973). D'une façon plus générale, les verres contenant moins de 62 % (en moles) de silice s'altèrent rapidement (Bettembourg 1976, Cox *et al.* 1979, Newton et Fuchs 1988).

De plus, à pH basique, l'augmentation de la solubilité du silicium favorise la dissolution du réseau (El-Shamy *et al.* 1972). En effet, pour des valeurs de pH supérieures à 9, l'acide silicique (H_2SiO_3) n'est plus stable et se dissocie.



L'équation (23) correspond à l'équation de solubilité de la silice vitreuse (log K est calculé pour des activités de l'eau et de la silice vitreuse égales à 1) (Paul 1977). Ces trois équations permettent d'obtenir le diagramme de stabilité de la silice en fonction du pH à 25°C (Paul 1977) (Fig. I.6).

Enfin, dans les milieux confinés, la stabilité du verre dépend en partie de la saturation en acide orthosilicique (H_4SiO_4) (Jollivet *et al.* 1997, Vernaz et Jacquet-Francillon 1997).

- *Les Alcalins*

Les alcalins sont des cations modificateurs du réseau vitreux. Ainsi, une forte teneur en alcalins favorise l'altération des verres. Mais tous les alcalins n'ont pas la même incidence sur l'altération. La labilité des cations dépend, entre autres, des forces de liaison qu'ils ont avec les oxygènes non-pontants. D'une part, cette force diminue avec l'augmentation du rayon du cation, d'autre part, les espaces laissés vacants par le départ des cations lixivifiés sont plus importants lorsque le rayon de l'ion est plus grand ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$) et ainsi la structure du gel est plus lacunaire ce qui limite sa résistance (Newton et Davison 1989). Expérimentalement, les verres binaires s'altèrent dans le même ordre (Rana et Douglas 1961a, Hench 1975, Gottardi *et al.* 1986).

La résistance chimique d'un verre binaire est sensiblement améliorée lorsque l'on remplace une fraction de l'alcalin par un autre alcalin (Sen et Tooley 1955, Gottardi *et al.* 1986). Cet effet d'alcalin mixte sur l'altérabilité du verre est encore discuté mais il pourrait être important surtout à

des pH inférieurs à 9 lorsque l'extraction alcaline gouverne le processus d'altération (Hench 1977, Dilmore *et al.* 1978).

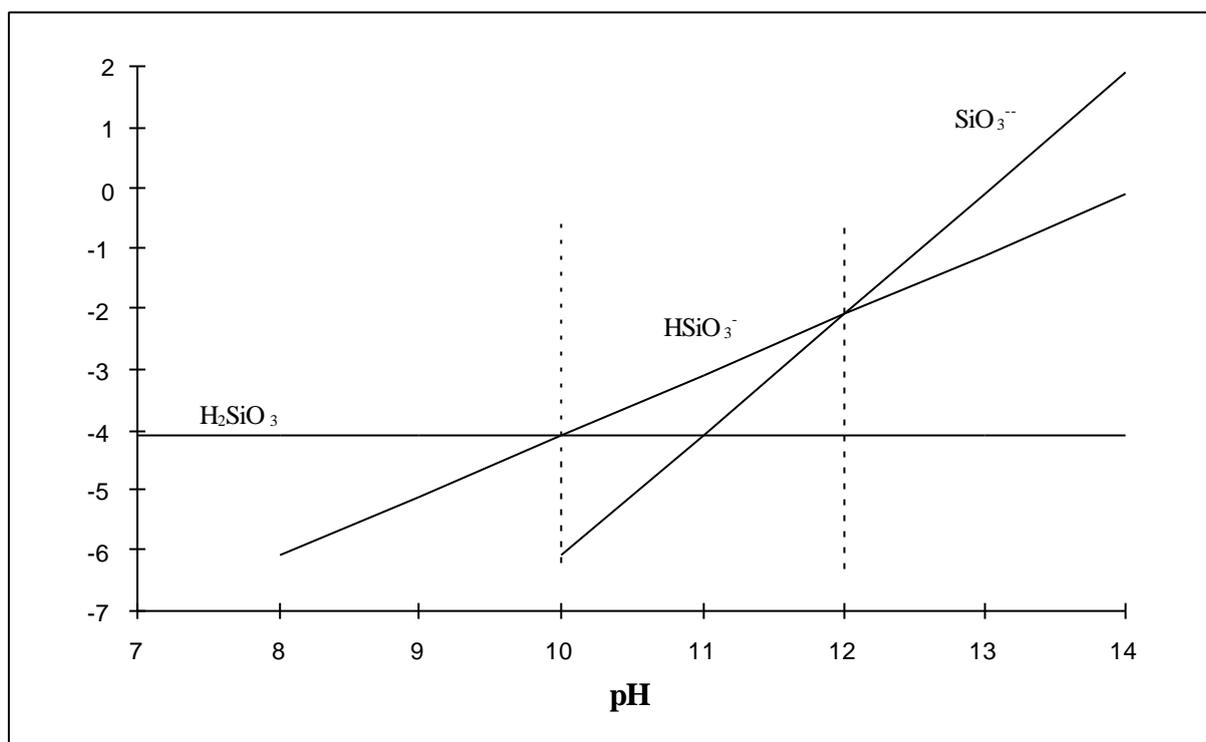


Fig. I.6 : Diagramme de stabilité de la silice vitreuse en fonction du pH

Il est à noter (par Matson *in* Clark *et al.* 1979c) que la nature hygroscopique de la surface augmente avec les teneurs en alcalins.

- *Les Alcalinoterreux*

Des études ont également été menées concernant l'influence des teneurs en alcalinoterreux sur la durabilité des verres. Tous les alcalinoterreux n'engendrent pas le même comportement. S'il semble que Mg et Ca ont un net effet stabilisant, il n'en est pas toujours de même avec Sr et Ba (Isard et Müller 1986). Parfois, des teneurs assez élevées en Mg (>6% en moles) peuvent favoriser l'altération des verres, peut-être du fait d'un phénomène de séparation de phase (Cox *et al.* 1979).

En ce qui concerne Ca, son effet stabilisant par rapport à des verres binaires est connu depuis longtemps (Clark *et al.* 1976). Mais cet effet dépend directement de sa teneur dans le verre et lorsque celle-ci devient trop importante (>10%), le calcium peut au contraire favoriser l'altération du verre (Rana et Douglas 1961a, El-Shamy *et al.* 1975, Youssefi et Paul 1978).

- *L'Aluminium*

L'aluminium est un cation intermédiaire qui peut être soit formateur soit modificateur selon la composition du verre. Dans le cas où il est formateur, son environnement tétraédrique et sa valence de 3 impliquent,

la présence d'un compensateur de charge. De plus il se forme en surface du verre une couche insoluble (Newton et Davison 1989). L'aluminium a ainsi un rôle stabilisateur (sauf en milieu très acide (Paul 1977) ou lorsqu'il est en forte proportion dans le verre (Hench 1975, Ohta et Suzuki 1978)).

- *Autres éléments*

D'autres études ont été menées pour évaluer l'influence de divers cations. Zn et Pb (Paul 1977) ont tendance à augmenter la stabilité des verres en milieu basique. Zr augmente également très nettement la stabilité (Das et Douglas 1967, Paul 1977, Ohta et Suzuki 1978). L'eau se comporte comme un ion modificateur et a ainsi tendance à fragiliser le squelette siliceux par formation d'oxygènes non-pontants (Zarzycki 1984).

L'effet stabilisant des différents cations est mal compris d'une façon générale. Un élément de réponse semble être la formation en surface d'une couche stabilisant le gel de silice et limitant la diffusion des alcalins (Clark *et al.* 1976, Jantzen et Plodinec 1984).

I.3.2 La surface

I.3.2.1 Surface réelle du verre

Dès l'étape de refroidissement, la surface du verre réagit avec l'atmosphère ambiante. L'obtention d'une surface vierge est ainsi très difficile et ne peut s'effectuer que par fracture sous ultra-vide ou par abrasion ionique (Zarzycki 1982).

Il suffit d'un contact de quelques secondes avec l'air ambiant pour qu'apparaisse une couche superficielle masquant la structure initiale du verre. C'est le phénomène d'adsorption. Il se forme une pellicule de molécules d'eau adsorbées physiquement aux groupements silanols de surface (Young 1958). Cette adsorption est réversible par élévation de température jusqu'à 400°C (Zarzycki 1982, Chartier 1997). Au-delà, la surface se restructure et les groupements silanols disparaissent pour reformer des groupements siloxanes (Fig. I.7).

Il est clair que le caractère polaire et la variété des sites de surface rendent possibles des interactions multiples avec l'environnement (interactions de type Van der Waals, liaisons

hydrogène, échange ionique...) et la composition de la surface diffère très nettement de celle du cœur (Chartier 1997) (Fig. I.8).

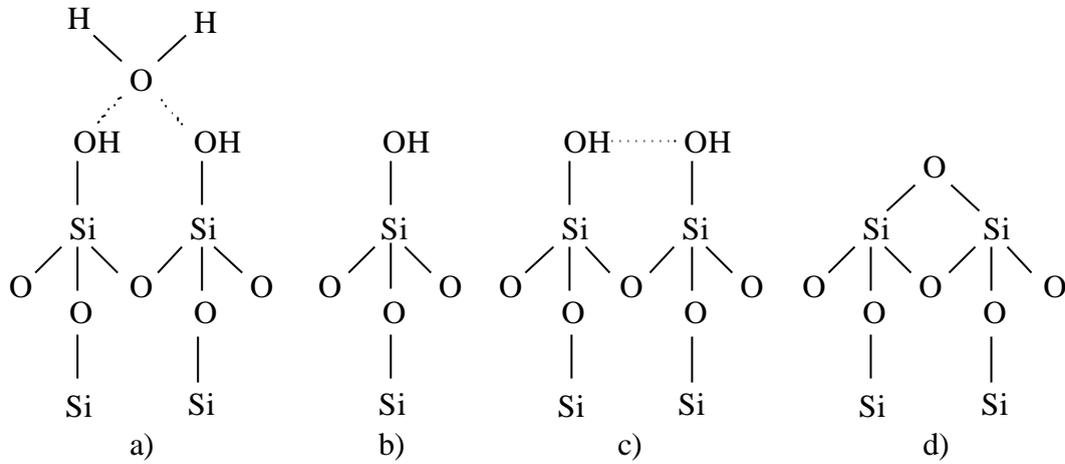


Fig. I.7 : Surface d'un verre de silice (a : H₂O adsorbée, b : groupe silanol, c : liaison hydrogène entre deux groupes silanols voisins, d : groupement siloxane) (d'après Zarzycki 1982 et Chartier 1997)

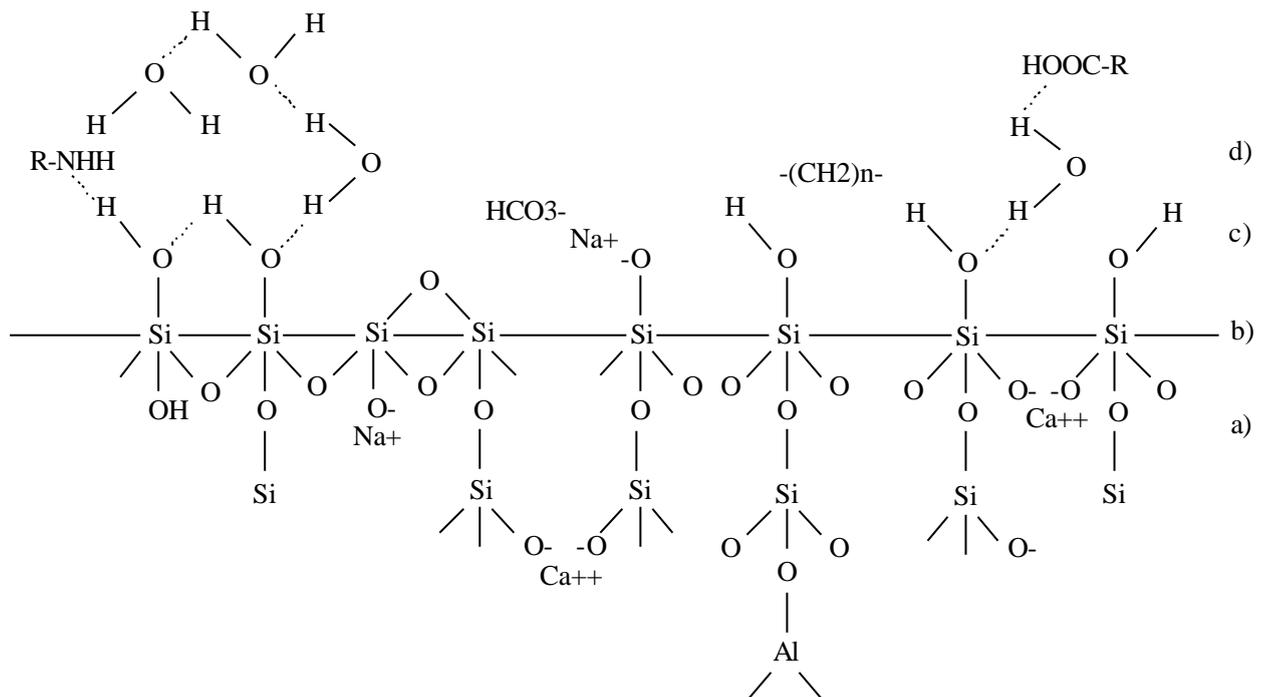


Fig. I.8 : Représentation schématique d'une surface de verre silico-sodo-calcique réelle (a : verre, b : surface, c : sites, d : couche d'eau et de pollution) (Chartier 1997)

I.3.2.2 Traitement de surface

L'histoire thermique d'un verre a une influence directe sur sa durabilité. Selon les conditions de fusion du mélange, des phénomènes de séparation de phases peuvent se produire, ce qui a pour effet de limiter la résistance mécanique du verre ou bien d'entraîner l'apparition de fractures lors du

refroidissement. D'une façon générale, la fusion, le refroidissement et le recuit du verre ont une incidence directe sur son état de surface, ce qui peut accélérer son altération (nucléation en subsurface, cristallisations, apparition de bulles...).

Pour renforcer la résistance des verres, de nombreux traitements de surface ont été développés lors de la fabrication. C'est en particulier le cas lors de la trempe où la surface refroidit plus vite et se retrouve être sous tension (Scholze 1989). Des traitements chimiques ont également été développés tel que le procédé de sulfurisation par SO₂ lors duquel les ions Na⁺ sont remplacés par des protons (Douglas et Isard 1949, Collongues *et al.* 1976, Hench 1977, Clark *et al.* 1979c).

I.3.2.3 Etat de surface

La rugosité de la surface intervient directement dans le mécanisme d'altération puisque son augmentation accroît la surface totale du verre en contact avec le milieu extérieur et ainsi favorise les échanges (Walters et Adams 1975).

Par ailleurs, la présence de rayures favorise également l'altération ponctuelle puisqu'elle favorise le confinement des alcalins et ainsi entraîne une augmentation du pH et la dissolution du réseau (Sanders et Clark 1973, Collongues *et al.* 1976, Dilmore *et al.* 1978, Hench et Clark 1978).

I.4 FACTEURS EXTRINSEQUES INFLUENÇANT LA STABILITE DES VERRES SILICATES

La stabilité du verre dépend également de l'environnement dans lequel il est placé. Selon les différents milieux ambiants (eau, sol, air), on peut mettre en évidence un certain nombre de paramètres pouvant influencer son altération. L'accent sera particulièrement mis sur les facteurs pouvant intervenir sur des verres placés en verrières.

I.4.1 L'eau

L'eau est tenue pour être le principal agent d'altération. Sans humidité, un verre peut se conserver pendant des siècles.

I.4.1.1 Altération statique ou dynamique

L'eau intervient ainsi par sa quantité et par son pH. A de faibles humidités relatives, les molécules adsorbées en surface ne se comportent pas comme un film d'eau et ne permettent pas les échanges avec le substrat (Camuffo 1998) ; le verre ne réagit pas. Cependant, à partir de 50% d'humidité relative, l'altération du substrat devient possible (et même à partir de 30% pour certains verres très fragiles, Walters et Adams 1975) (Stockdale et Tooley 1950, Adams 1984). A partir de 65% d'humidité, la couche d'eau peut se comporter comme un électrolyte (en présence de sels hygroscopiques, cette valeur peut être moindre (Fitz 1989)). L'épaisseur de la couche d'eau adsorbée va être directement dépendante de la composition du verre ainsi que de l'humidité relative (Walters et Adams 1975, Adams 1984).

Lorsque l'eau est disponible en quantité importante (lors d'altération en solution, dans les milieux enfouis...), son interaction avec le verre dépend principalement de son pH (Cf. I.2.2.1). Si l'eau est renouvelée continuellement, l'altération du verre est moindre (El-Shamy et Douglas 1972, Paul 1977) principalement à cause de la faible augmentation de pH. De même si l'eau est tamponnée à de faibles valeurs de pH.

Si l'eau n'est pas renouvelée (ni tamponnée), la lixiviation du verre entraîne une augmentation du pH d'où une dissolution du réseau siliceux.

Dans le cas de verres exposés à l'atmosphère, ces situations se rencontrent également selon que la surface peut être lessivée ou non par la pluie ou la condensation (Clark *et al.* 1979c). De nombreux phénomènes peuvent se produire l'un après l'autre ou simultanément : échange ionique (lixiviation), formation de sels en surface, dissolution, dépôts, cycles d'hydratation-déshydratation (Adams 1984).

Pour des panneaux de vitraux exposés à la pluie ou soumis à une forte condensation, le lessivage régulier limite l'augmentation du pH et on n'observe qu'un phénomène de lixiviation (Adams 1984). En revanche, en mode statique d'altération, les gouttes de condensation, si elles ne s'évaporent pas rapidement, peuvent atteindre un pH élevé ce qui entraîne une destruction du réseau (altération en cratère) (ceci est particulièrement le cas lors du stockage horizontal de feuilles de verre). Dans le cas de cycles condensation-évaporation sans lessivage, les produits de corrosion peuvent également rester en surface (Clark *et al.* 1979c) (Cf. infra).

I.4.1.2 Eau et divers solutés

L'altération des verres silicatés est en partie contrôlée par les réactions à l'interface verre-phase aqueuse (Cf. I.2.1). Les réactions sont donc influencées à la fois par les mécanismes de diffusion dans le verre et, également, par la composition de la phase dans laquelle il se trouve. La

résistance des verres peut ainsi être modifiée par la présence dans la solution altérante de divers composés (sels, métaux...).

Il est clair que le pH influe directement sur le phénomène de dissolution du fait de l'importante augmentation de la solubilité de la silice en milieu basique (voir I.3.1.2). Mais il est à noter également que la silice se dissout, même à des pH très inférieurs à 9 (Douglas et El-Shamy 1967, El-Shamy *et al.* 1972), et son taux de dissolution peut être relié, entre autre, à la teneur de la solution en cations modificateurs lixiviables (Isard *et al.* 1982). La présence en solution du cation lixiviable peut limiter le processus de lixiviation (Bunker *et al.* 1983, Petit *et al.* 1990).

Par ailleurs, en cas d'altération statique, les teneurs en silice de la solution vont directement influencer le relargage des éléments contenus dans le verre avec l'atteinte ou non de la saturation (Cooper et Cox 1996, Jollivet *et al.* 1997, Vernaz et Jacquet-Francillon 1997), ce qui est d'une importance primordiale dans le cas du stockage des déchets nucléaires. La présence d'argiles peut modifier cet équilibre (Vernaz et Jacquet-Francillon).

Dans le cas d'une altération en mode statique, le système verre-eau conduit à un équilibre entre la composition chimique du verre et la composition de la solution. Si la solution n'est pas tamponnée, son pH initial va évoluer du fait de l'échange ionique avec le verre pour atteindre une valeur constante à l'équilibre (Budd et Frackiewicz 1961). Cette variation de pH va directement influencer la lixiviation du verre. A pH acide ou neutre, le taux de lixiviation des cations modificateurs est indépendant du pH de la solution. A contrario, pour des pH basiques (pH = 9), le taux d'extraction baisse sensiblement (Douglas et El-Shamy 1967, El-Shamy *et al.* 1972, Smets et Tholen 1985). Une des explications est l'augmentation en surface du verre du nombre de cations avec l'augmentation du pH du fait de l'ionisation des groupes silanols (Douglas et El-Shamy 1967, Salem *et al.* 1994).

De plus, l'ajout de certains sels peut influencer l'altération du fait d'un effet d'alcalins mixtes. Certains composés (contenant Al ou Ca, par exemple) peuvent précipiter en surface et former une barrière protectrice (Hench 1977). Des études ont montré que la nature de l'acide utilisé lors d'expériences de lixiviation en phase aqueuse, peut influencer la cinétique d'altération (El-Shamy *et al.* 1975, Schreiner 1989, Salem *et al.* 1994). De même, la présence de certains composés organiques peut entraîner la formation de complexes et ainsi favoriser la dissolution du verre (EDTA, citrates...) ou bien entraîner la formation d'un film protecteur (éthanol) (Paul et Youssefi 1978).

I.4.1.3 Eau et fracturation

La présence de vapeur d'eau conduit à une importante diminution de la résistance mécanique des verres. L'eau intervient directement dans la propagation des fissures existant en surface des verres et favorise le processus de rupture, surtout lorsque le verre est sous contrainte (Charles 1958, Michalske et Bunker 1988)

I.4.2 Les gaz

L'étude de l'altération des verres de verrières a amené à supposer l'action possible des gaz sur le verre. Certaines études récentes ont étudié plus précisément leur effet grâce à des expériences en chambre climatique (Cf. ci-dessous).

Certains auteurs, comme Newton, ont ainsi supposé l'intervention du CO₂ et du SO₂ de l'air au cours du processus de formation de produits d'altération. Ces gaz acides entraîneraient la formation de sels en surface des verres par réaction avec les éléments lixiviés ou bien par transformation de sels préexistants. Ils n'attaqueraient pas directement le verre mais ils interviendraient après la formation d'oxydes en surface. L'ordre de formation des sels serait alors : hydroxydes, puis carbonates et enfin sulfates (Newton et Davison 1982). Pour d'autres auteurs, les sulfates pourraient se former directement avec les éléments dissous en surface à partir du dioxyde de soufre de l'atmosphère (Bettembourg 1976) du fait de sa forte solubilité dans le film d'eau présent à la surface des verres (Boehm 1999).

En fait, c'est la question du mode de formation des sels observés en surface des verres, celle de leur composition lors des premiers stades de l'altération, ainsi que celle de leur stabilité et de leur évolution dans le temps qui se posent.

I.4.3 Autres

- *La température*

La quantité de cations lixiviés augmente nettement avec la température (Paul 1977). La forme générale de la variation s'exprime selon l'équation d'Arrhenius ($k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, k : taux de réaction, E_a : énergie d'activation, A : constante, R : constante des gaz parfaits, T : température absolue). Mais il est difficile de relier les valeurs des énergies d'activation obtenues à une réaction précise du fait de la concomitance de la lixiviation et de la dissolution, toutes deux dépendant de la température (Paul 1977). Pour les expériences de lixiviation seule, on trouve une valeur moyenne de 80 kJ/mole (Rana et Douglas 1961b, Mogileva *et al.* 1978, Lanford *et al.* 1979) correspondant à l'énergie d'activation de la diffusion des ions Na⁺. Pour des températures comprises entre 0 et

100°C, une hausse de 20°C correspond à une augmentation de l'altération d'un facteur 10 (Scholze 1989).

L'effet de la température n'est donc pas à négliger dans le cas de verrières exposées en plein soleil et dont la température de surface peut s'élever fortement.

- *Le rapport « surface du verre exposé sur le volume de la solution altérante »*

Dans le cas d'altération en mode statique, le rapport SA/V (Surface Area/Volume) peut jouer un rôle très important sur l'extension de la dégradation. En effet, plus le rapport est grand (c'est-à-dire plus le volume de la solution altérante est petit pour la surface du verre en contact), plus l'augmentation du pH va être forte dans le temps et plus la vitesse de dissolution du verre va être importante (jusqu'à l'obtention d'un équilibre avec ou non saturation de la solution en silice) (Hench et Clark 1978, Clark *et al.* 1979a, Clark *et al.* 1979b, Ebert 1993, Vernaz et Jacquet-Francillon 1997).

- *Les contraintes mécaniques*

Les verres placés en verrières subissent de nombreuses contraintes du fait du poids des verrières elles-mêmes, de la déformation de l'édifice, du vent, de coefficients d'expansion thermique différents entre le verre et la couche altérée... Ces tensions peuvent parfois favoriser la rupture des panneaux ou la dégradation des verres par accentuation des fractures (Libourel *et al.* 1993).

- *L'activité biologique*

De nombreuses études ont concerné l'activité biologique et son influence dans la dégradation des verres (Krumbein *et al.* 1991, Rousseau-Djabri 1996, Drewello et Weißmann 1998). Son importance dans les processus d'altération du verre n'est pas à négliger.

I.5 PROCESSUS D'ALTERATION DES VERRES DE VERRIÈRES

I.5.1 Les formes d'altération observées *in situ*

L'altération des verres de verrières se traduit par une perturbation de la surface liée à la formation d'une couche hydratée, de cratères et de microfractures, à la desquamation de la pellicule altérée et à la formation de divers composés.

Plusieurs classifications, plus ou moins détaillées, des diverses formes d'altération observées ont été développées (Bettembourg 1976, Iliffe et Newton 1976, Cox *et al.* 1979, Gillies et Cox 1988, Müller 1992...). Elles sont généralement directement corrélées à une étude de la composition du substrat, les verres altérés étant principalement des verres potassiques.

Le premier stade d'altération correspond, semble-t-il, à la formation de la couche hydratée de la surface (du gel de silice). C'est cette couche qui est responsable du phénomène d'irisation dû à un changement de l'indice de réfraction de la surface (Bettembourg 1989). Puis on observe l'apparition de microfractures au sein de cette couche (microfracturation radiaire (Libourel *et al.* 1993)).

Parfois, dans le cas de verres riches en manganèse ou en phosphore, des études ont constaté l'apparition de composés opacifiants riches en manganèse (Perez y Jorba et Bettembourg 1989, Barbey *et al.* 1996) ou en phosphore, au sein de la structure vitreuse (Perez y Jorba *et al.* 1984) (surtout dans le cas de verres enfouis (Cox et Ford 1993, Sterpenich et Libourel 1997, Sterpenich 1998)).

On regroupe ensuite d'une part les verres altérés par cratères, d'autre part les verres uniformément altérés par une croûte superficielle bien qu'il semble probable que l'altération en croûte soit une étape ultérieure de l'altération par cratères (Cox *et al.* 1979, Newton et Davison 1982).

I.5.1.1 Les cratères

Les cratères sont des trous hémisphériques ou cylindriques dans la surface du verre. Leur taille et leur répartition présentent des caractéristiques particulières. En effet, sur un même verre, les cratères ont souvent un diamètre constant. Newton et Davison répartissent ainsi les altérations en cratères en quatre catégories allant du « micropitting » (diamètre < 0,2 mm, très nombreux : 100 cm²) aux très larges cratères (4,0 mm < diam.).

Les verres altérés par cratères peuvent contenir (Hreglich *et al.* 1980) ou non des produits de corrosion (Bettembourg 1976, Newton et Davison 1982). Les cratères sont inclus dans le gel de silice qui peut ou non présenter des microfractures (Collongues *et al.* 1976).

I.5.1.2 La croûte d'altération

Le terme « croûte d'altération » recouvre différentes significations selon les auteurs. Pour certains, il représente uniquement le dépôt superficiel à la surface du verre sans prendre en considération la zone fracturée du verre sous-jacente, parfois riche en cristallisations diverses. D'autres noms lui sont alors appliqués : « couche cristalline », « produits de corrosion formés par la pollution atmosphérique », « pellicule cristallisée », « couche extérieure » (Hreglich *et al.* 1980, Bettembourg 1991, Libourel *et al.* 1993, Braütigen *et al.* 1995). Ceci suppose de pouvoir définir précisément la surface originelle du verre.

Pour d'autres, le terme « croûte d'altération » recouvre l'ensemble de la zone altérée (Gillies et Cox 1988) c'est-à-dire l'ensemble « couche altérée » + « pellicule cristallisée » (Libourel *et al.* 1993).

Pour d'autres encore (Perez y Jorba *et al.* 1984, Müller 1992), il représente la partie supérieure du verre altéré et fracturé plus diverses cristallisations (« produits de corrosion + verre désagrégé », « croûte de produits de corrosion ») sans tenir compte de la zone altérée sous-jacente (« zone perturbée », « couche de gel »), également fracturée, contenant des composés riches en phosphore et en manganèse, et parfois même du gypse...

La difficulté amène certains à différencier d'une part le gel de silice, d'autre part la croûte des produits de corrosion, sans indiquer de frontière précise entre les deux couches puisqu'elles peuvent s'interpénétrer (cristallisations de produits de corrosion dans des fractures situées au sein du gel de silice, ou reliquats de gel inclus dans une couche de produit de corrosion) (Müller *et al.* 1995).

Dans la suite de ce travail, la distinction sera faite entre *le gel de silice hydraté* correspondant à la structure vitreuse altérée (qu'elle soit fracturée ou non), *les phases néoformées* au sein de la matrice vitreuse (oxydes de manganèse, phosphates) et *la croûte superficielle* formée par la précipitation de sels (les produits de corrosion), l'accumulation de particules exogènes...

Les croûtes superficielles sont surtout observées sur la face extérieure des verrières (Hreglich *et al.* 1980, Müller 1992). Elles peuvent recouvrir totalement (Gillies et Cox 1988) ou partiellement la surface, le reste étant altéré en cratères (Cox *et al.* 1979). Leur épaisseur peut aller jusqu'à 1 mm. La couleur des croûtes peut varier du blanc au noir en passant par le brun. Leur aspect peut être tendre et poudreux ou bien dur et cohérent (Newton et Davison 1982). L'observation de la surface sous les croûtes montre la présence de cratères (Schreiner 1988) ainsi que la présence du gel, plus ou

moins fracturé. Les croûtes présentent souvent une structure poreuse, fracturée (Hreglich *et al.* 1980). Leur composition est décrite en détail ci-dessous.

I.5.1.3 Composition de la croûte d'altération

Les premières analyses de produits de corrosion remontent à 1932 par Scott (*in* Newton et Davison 1982) avec l'étude d'une croûte prélevée sur la face intérieure d'une verrière. Elles ont montré la présence de sulfates et en particulier de gypse.

De nombreuses analyses diffractométriques ont été effectuées pour caractériser le contenu minéralogique des croûtes superficielles. D'une façon générale, la composition chimique de ces altérations reste relativement homogène quelle que soit la localisation des substrats étudiés (en France, en Angleterre, en Allemagne...) et consiste principalement en sulfates et en carbonates. Les différentes définitions de ce qu'est une croûte d'altération correspondent à une composition chimique identique si ce n'est la présence ou non de silice amorphe hydratée (Gillies et Cox 1988).

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

On peut également observer dans le contenu des croûtes des éléments provenant de l'environnement immédiat du verre (poussières, fragments de maçonnerie...) (Fitz 1989, Braütigen *et al.* 1995). Cet aspect du contenu a été étudié de façon approfondie par Lefèvre *et al.* (1998) avec la mise en évidence de la présence de traceurs de pollution (fly ash).

Le gypse est le sel le plus souvent rencontré. La syngénite ne se retrouve que sur les verres très riches en potassium ($\text{K}_2\text{O} > 16\%$ en poids d'oxyde) (Collongues *et al.* 1976). La calcite est rarement le produit prépondérant dans la couche de corrosion. On peut toutefois observer des croûtes calcitiques sur la face extérieure de certains vitraux très riches en calcium (Libourel *et al.* 1993), ou bien dans des situations particulières, sur la face intérieure de verres soumis au ruissellement des murs du bâtiment (Perez y Jorba *et al.* 1980). Le quartz peut avoir deux origines différentes : soit il provient de la dévitrification du gel de silice altéré (Perez y Jorba *et al.* 1975), soit il provient d'un apport atmosphérique. L'oxalate de calcium est observé sur les faces internes des verrières et est associé à la présence de micro-organismes (Perez y Jorba *et al.* 1980).

Le gypse se présente surtout sous forme tabulaire ou en feuillet (Schreiner 1988, Perez y Jorba *et al.* 1993, Libourel *et al.* 1997), la syngénite sous forme tabulaire en amas (Barbey *et al.* 1996).

Lorsque l'on compare la composition minéralogique des croûtes et celle de l'intérieur des cratères, on observe quelques différences. En effet, on ne retrouve que rarement de la syngénite au sein des cratères (Perez y Jorba *et al.* 1975, Bettembourg 1976, Hreglich *et al.* 1980, Perez y Jorba *et al.* 1980, Bettembourg 1989). Ceci peut correspondre au fait que les verres les moins riches en potassium s'altèrent moins et présentent plutôt une altération sous forme de cratères, alors que les verres riches en potassium ont plutôt tendance à former une croûte superficielle d'altération, riche en sulfates de calcium et de potassium. Cela peut aussi découler du fait qu'en milieu confiné, tel qu'au centre d'un cratère, la syngénite soit instable et se transforme rapidement en gypse.

I.5.2 Altération en chambre climatique

I.5.2.1 Observations

Des expériences d'altération ont été menées dès 1976 pour essayer d'élucider les processus d'altération des verres exposés à l'atmosphère (Ferrazzini 1976). Elles ont permis d'étudier plus particulièrement les altérations engendrées lorsqu'il n'y a pas ruissellement d'eau (dû à une forte condensation par exemple, Cf. I.4.1.1) même si le cas de l'altération avec ruissellement a été également considéré (Clark *et al.* 1979c).

Les conditions d'altération sans ruissellement font intervenir divers gaz (SO_2 , CO_2 , NO_2 , O_3) et des conditions de températures et d'humidités relatives constantes ou variables. Les teneurs en gaz sont rarement précisées (Collongues *et al.* 1976, Chao et Clark 1982) ou elles sont de l'ordre du ppm (pour le SO_2) (Perez y Jorba *et al.* 1984, Newton et Fuchs 1988, Barbey *et al.* 1996, Römich *et al.* 1998, Boehm 1999). L'intervalle de températures s'étend de la température ambiante à 100°C . Les humidités relatives s'échelonnent de 30 % à 98 %.

Cette altération artificielle se traduit principalement par l'apparition d'une couche de gel hydraté parcourue par un réseau polygonal de microfractures (pouvant parfois entraîner le décollement et la perte d'une fraction de la pellicule de surface (Shelby *et al.* 1980)) et recouverte de produits d'altération.

Selon les conditions expérimentales lors des altérations en chambre climatique, les produits de corrosion obtenus peuvent être des carbonates (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Chao et Clark 1982), des sulfates (gypse, syngénite, thénardite (Na_2SO_4), Perez y Jorba *et al.* 1975) et parfois des phosphates (CaHPO_4 , Perez y Jorba *et al.* 1984) ou des sulfites (Boehm 1999).

La composition chimique des produits d'altération observés dépend directement :

- de la nature des gaz : lorsque les teneurs de l'atmosphère en CO₂ sont importantes, on obtient préférentiellement des carbonates, si ce sont les teneurs en SO₂, alors on obtient des sulfates (et parfois des sulfites), de même avec le NO₂ (Schmitz *et al.* 1998). On peut également observer l'apparition concomitante de plusieurs types de sels différents lors de mélange de gaz (Schmitz *et al.* 1998)

- de la composition initiale du verre sous-jacent (Perez y Jorba *et al.* 1984, Barbey *et al.* 1996) : lors d'altération en atmosphères riches en SO₂, les verres riches en potassium entraînent la formation de syngénite et de gypse. Certains phosphates, tels que l'apatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), sont observés dans le cas d'altération de verres riches en phosphore (> 4% en poids d'oxyde).

Les cristaux de gypse obtenus ont généralement une forme tabulaire. La forme des cristaux de syngénite dépend, pour sa part, fortement des conditions expérimentales. Ils peuvent avoir une morphologie tabulaire (Perez y Jorba *et al.* 1984, Newton et Fuchs 1988) ou bien aciculaire, et former des amas sphérulitiques (Barbey *et al.* 1996) lorsque les teneurs en ozone sont importantes.

Des microfractures peuvent apparaître sous les cristallisations (Römich *et al.* 1998).

Peu de recherches ont été faites concernant l'impact de différentes teneurs en SO₂ sur le degré d'altération. L'étude de Boehm montre toutefois une corrélation positive entre l'augmentation des teneurs en SO₂ et l'augmentation de l'altération (Boehm 1999).

L'augmentation de l'humidité relative entraîne elle aussi une augmentation de l'altération (Walter et Adams 1975, Boehm 1999), ainsi qu'une augmentation de la température (Clark *et al.* 1979c, Boehm 1999).

I.5.2.2 Comparaison entre altérations en phase aqueuse et en chambre climatique

Lorsque l'on compare les vitesses de lixiviation pour des verres altérés en phase aqueuse et pour des verres altérés en atmosphère sans ruissellement (en chambre climatique), la lixiviation est plus importante en phase aqueuse lors des premières heures d'exposition (Isard et Patel 1981), alors que l'inverse est observé après un certain temps (Clark *et al.* 1979c). Ceci est dû au fait qu'en conditions statiques, le pH de la solution augmente et que, au-delà de 9, le phénomène de dissolution devient prépondérant, ce qui entraîne une diminution de la perte en cations (Cf. I.4.1.2).

Lors de l'altération avec ruissellement (en chambre climatique), on observe peu de produits de corrosion (qui sont entraînés par l'eau). La vitesse d'altération semble plus rapide qu'en conditions statiques et la perte en éléments (Na, Ca) plus importante (Clark *et al.* 1979c). Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'il ne se forme pas de barrière protectrice riche en calcium lors de

l'altération par ruissellement (Cf. I.3.1.2). De plus, la solution étant toujours renouvelée, la lixiviation des cations ne s'atténue pas.

I.5.3 Processus d'altération

Un mécanisme synthétique qualitatif a été élaboré par Libourel expliquant les grandes phases de l'altération des verres de verrières (Libourel *et al.* 1993, Libourel *et al.* 1994, Barbey *et al.* 1996, Libourel *et al.* 1997, Sterpenich et Libourel 1997) (Fig. I.9).

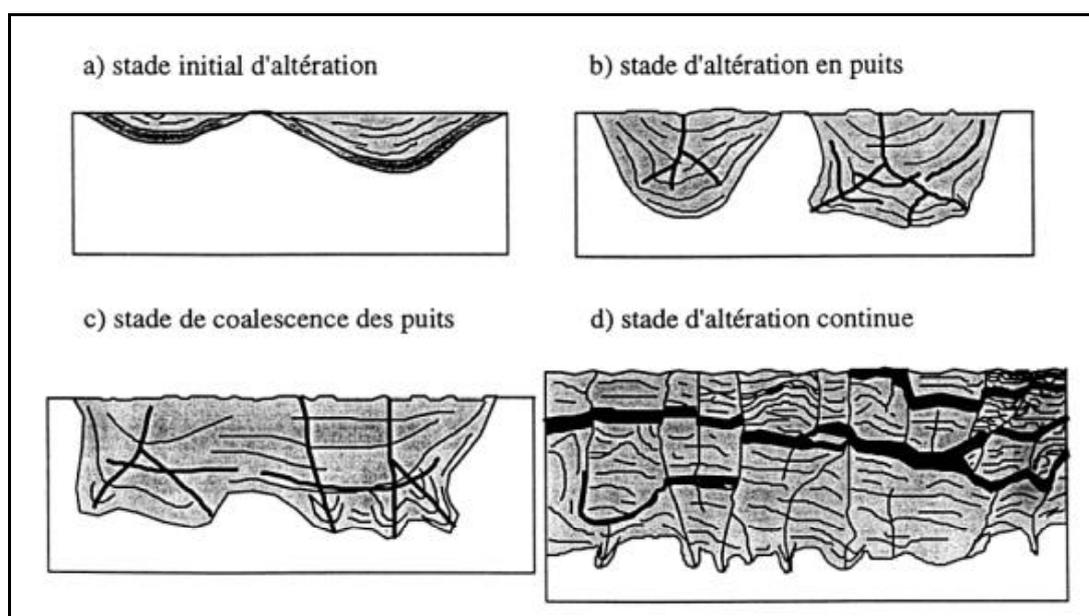


Fig. I.9 : Schéma de développement de l'altération et de la microfracturation des verres de verrières (d'après Libourel *et al.* 1993)

Le premier stade d'altération correspond à la formation du gel de silice hydraté lié à la pénétration d' H^+ , H_3O^+ ou de H_2O et à la libération des cations lixiviables du réseau (Cf. I.2).

A partir d'un certain volume altéré, les modifications de structure entraînent une réduction du volume de la zone altérée ce qui engendre l'apparition d'une microfracturation (altération en puits).

Par la suite, les puits coalescent et forment un réseau polygonal de microfractures. L'observation de structures d'altération en doigts de gant visibles à l'interface entre le verre sain et le gel hydraté, ainsi que l'observation des profils en hydrogène mesurés à l'interface, tendent à montrer que l'altération se propage en tête des microfractures par drainage par capillarité des eaux météoriques.

Les cations lixiviés sont drainés vers la surface ou vers les fractures parallèles à la surface lors de stades d'altération très avancés (stade d'altération continue). Ces cations rencontrent alors les eaux météoriques chargées en CO_2 et en SO_2 et précipitent (lorsque la saturation est atteinte dans la solution) sous forme de carbonates ou de sulfates. Les sels tendent à précipiter également au sein des

fractures parallèles à la surface car celles-ci restent ouvertes sous l'effet du poids des verrières (entre autres).

I.6 POSITION DE LA PROBLEMATIQUE

I.6.1 Limites des observations et du modèle

I.6.1.1 Limites des observations

Les expériences d'altération en chambre de simulation confirment les règles générales reliant les formes et les compositions des altérations observées à la composition des verres altérés. Elles permettent de souligner l'importance du rôle de l'environnement dans la nature des produits d'altération.

Mais les études menées en chambre climatique ne permettent pas de mieux comprendre les mécanismes précis d'altération des verres exposés en verrières, ni de paramétrer le rôle de chacun des facteurs pouvant intervenir. Les conditions expérimentales sont souvent très éloignées des conditions réelles (les teneurs en SO₂ utilisées en chambre de simulation sont souvent de l'ordre du ppm alors qu'elles sont de l'ordre du ppb en atmosphère réelle, les valeurs des températures et des humidités relatives peuvent être fortement différentes de celles observées en conditions réelles) et les mécanismes mis en jeu peuvent ainsi différer.

I.6.1.2 Limites du modèle

Dans le mécanisme présenté ci-dessus (I.5.3), la diffusion de l'eau et des protons (hydratés ou non) est seule responsable de la lixiviation du substrat. Ceci va dans le même sens que d'autres études (Newton 1975, Bettembourg 1976, Hreglich *et al.* 1980, Chao et Clark 1982, Perez y Jorba *et al.* 1984) mais ignore le rôle que pourraient jouer certains facteurs environnementaux tels que les teneurs en SO₂ et leur augmentation depuis le développement de l'ère industrielle (Frenzel 1985, Fitz 1989).

Les agents polluants atmosphériques acides n'interviennent que dans un second temps, pour former les sels précipités. Pourtant des études semblent montrer une corrélation entre la valeur des teneurs en SO₂ et le degré d'altération des verres (*in* Fitz 1989, Boehm 1999). En particulier, il semble que l'acidité des pluies a augmenté depuis le début du siècle du fait de l'augmentation des teneurs en polluants gazeux acides.

Ce modèle ne prend pas en compte non plus le mode d'exposition des verres selon qu'ils se trouvent ou non exposés à la pluie. Or selon le mode d'exposition, l'apport et les sources en eau ne sont pas les mêmes (pluie, condensation...). Ceci peut nettement, en effet, influencer l'altération du verre sous-jacent (Cf. I.4.1.1).

Le rôle des agents polluants (principalement CO₂ et SO₂) est souligné surtout dans la formation des sels. L'origine des cations formant ces sels est le verre, sans tenir compte de l'influence possible d'autres apports extérieurs (Gillies et Cox 1988, Munier 1996, Lefèvre *et al.* 1998).

De plus, les modèles supposent un début d'altération semblable à celui observé lors d'altération en phase aqueuse, à savoir le phénomène de lixiviation-dissolution. Mais ce mécanisme ne prend pas en compte la présence éventuelle de dépôts ou de cristallisations en surface des verres.

I.6.2 Orientation de la recherche

De nombreuses questions restent encore sans réponse. Peu d'études se sont penchées sur les mécanismes d'interaction entre les verres de verrières et l'environnement atmosphérique dans lequel ils se trouvent. Les résultats obtenus ne permettent pas de caractériser le rôle des différents facteurs pouvant intervenir (humidité relative, température, teneurs en gaz, pluie, vent, mode d'exposition...). De plus, les observations précédentes concernent soit des stades avancés de l'altération lors de l'étude de verres de verrières exposés pendant des siècles, soit des formes d'altération accélérée lors d'expériences en chambre climatique.

Des études ont été menées sur les interactions verres très altérables-atmosphères altérantes avec la mise au point des «glass sensors» (Fuchs *et al.* 1989, Fuchs 1991). Ces «senseurs» sont constitués par des verres très altérables, riches en potassium. Ils sont exposés dans différentes atmosphères, réelles ou artificielles (Fuchs *et al.* 1989, Leissner *et al.* 1997, Römich *et al.* 1998).

Ils permettent de souligner le rôle de différents paramètres atmosphériques. L'agent d'altération principal est l'eau, surtout fournie par de fortes humidités relatives (Fuchs 1991). Les changements brutaux des taux d'humidité accélèrent le processus d'altération. De fortes teneurs en SO₂ accentuent également l'altération surtout en présence d'autres polluants gazeux (NO₂, O₃) ou particulaires (particules carbonées) (Fuchs 1991, Römich *et al.* 1998). Ces études rendent compte, par comparaison, de l'agressivité relative des milieux dans lesquels se trouvent les «senseurs».

Mais, l'origine du développement des «glass sensors» provient du besoin de caractériser l'agressivité de l'atmosphère à laquelle ils sont exposés. Ce sont des capteurs de l'agressivité environnementale, qu'elle soit due au fait de l'action d'un paramètre ou de l'effet synergique entre plusieurs paramètres. C'est la faculté à s'altérer rapidement qui est utilisée. Or les études au cours

desquelles ils sont utilisés portent sur plusieurs mois, cela permet de comparer l'influence des saisons mais pas de suivre l'impact de l'environnement sur les toutes premières étapes du processus d'altération. De plus, lors d'altération en conditions réelles, seuls certains polluants gazeux sont considérés : le SO₂, le NO₂ et certains Composés Organiques Volatils (Leissner *et al.* 1997). Enfin, ils sont généralement exposés à la pluie et ne permettent donc pas de suivre les processus d'altération se produisant à l'abri de la pluie.

Une étude d'exposition pendant deux ans en sites réels de deux verres de compositions proches de celles des verres médiévaux a été effectuée dans le cadre de l'« UN/ECE International Co-operative Programme of Effects on Materials » (Woisetschläger *et al.* 1998). Cette étude consiste en l'exposition de deux types de verres, à la pluie et à l'abri de la pluie, dans 23 sites, pour des durées de 6 mois, 1 et 2 ans.

La composition des verres abrités influe directement sur la nature des cristallisations observées (syngénite sur des verres riches en potassium et gypse et arcanite (K₂SO₄) sur des verres plus riches en calcium). L'altération dépend fortement des teneurs en NO₂ et dans certains cas des teneurs en SO₂ et de l'humidité relative.

Cette étude permet d'observer l'altération en zone abritée mais également celle en zone exposée aux pluies. Mais, d'une part, elle ne considère pas le tout début du processus d'altération (puisque l'on commence l'observation à partir de 6 mois d'exposition) et, d'autre part, elle ne compare pas les deux modes d'exposition entre eux (puisque le suivi de l'altération des verres abrités s'effectue par la mesure du taux de recouvrement des cristaux et celui des verres exposés par la mesure de l'épaisseur de la couche altérée). Par ailleurs, cette étude prend en considération 2 paramètres environnementaux : la température et l'humidité relative, et 3 polluants gazeux : SO₂, NO₂ et O₃, mais elle ne tient pas compte de l'influence possible des aérosols particuliers (surtout lors de l'altération de verres abrités).

L'objet du présent travail va être de tenter d'apporter quelques éléments de réponse concernant les phénomènes d'interaction verre-atmosphère urbaine lors des tout premiers stades d'altération de verres exposés à la pluie ou à l'abri de la pluie. L'accent sera mis sur l'impact, sur le degré d'altération des verres, que peuvent avoir la composition chimique du verre, le mode d'exposition (abrité ou non de la pluie), la période d'exposition (en hiver ou en été) et la composition de l'atmosphère (gaz et particules).

La première partie de ce travail va concerner la caractérisation des formes d'altération de fragments de vitrail de la Sainte Chapelle de Paris.

Du fait de l'interaction entre le verre et son environnement, la suite de l'étude portera sur la caractérisation de l'atmosphère urbaine (paramètres environnementaux, fraction gazeuse, fraction particulaire, pluie) dans laquelle se trouvent ces fragments.

On s'intéressera ensuite à la caractérisation de l'altération de verres modèles exposés pendant un an à la pluie et à l'abri de la pluie en atmosphère urbaine polluée. Dans un premier temps on caractérisera la couche altérée des verres modèles exposés. Puis on étudiera précisément les dépôts d'aérosols en surface des verres. La dernière partie tentera de mettre en évidence certains processus d'interaction entre les deux milieux, le verre et l'atmosphère. L'accent sera mis sur l'altération des verres exposés à l'abri de la pluie et sur le rôle respectif du verre et de l'atmosphère dans la formation des croûtes superficielles.