

# **CHAPITRE II**

## **MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE**

L'objet de ce travail a consisté principalement en l'étude d'éprouvettes de verres modèles exposés à l'atmosphère parisienne et, parallèlement, en la caractérisation de cette même atmosphère.

Cette démarche a nécessité la mise en place d'un protocole expérimental pour l'exposition des éprouvettes, leur prélèvement, leur préparation et leur analyse ainsi que pour les prélèvements atmosphériques et leur étude.

Cette démarche a été précédée d'une étude de l'état d'altération de fragments de vitraux de la Sainte Chapelle de Paris.

## **II.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL**

### **II.1.1 Site expérimental**

L'exposition des verres modèles, les prélèvements atmosphériques et la collecte d'une partie des données environnementales ont été réalisés à la Tour Saint Jacques, au centre de Paris.

Les verres ont été exposés au sommet de la Tour (38 m) selon deux modes différents : à la pluie et à l'abri de la pluie.

Les prélèvements atmosphériques ont été effectués par filtrations de l'air et par des mesures sur site par aethalométrie pour ce qui concerne la fraction « sèche » de l'atmosphère et par la récolte d'événements pluvieux pour la fraction « humide ».

Les filtrations d'air et la récolte des pluies ont été effectuées au sommet de la Tour. Les mesures aethalométriques ont été faites au premier étage de la Tour (10m).

L'ensemble des données météorologiques a été fourni par Météo-France. Les données concernant l'humidité relative, la vitesse et la direction du vent, et la température sont collectées au sommet du site. Les données concernant la nature (pluie, neige), la durée et la hauteur des précipitations ont été collectées à la station Paris-Montsouris ainsi que la mesure des troubles de la visibilité et de la température au sol. Les données de température ont également été mesurées à la station Paris-Tour-Eiffel (300 mètres d'altitude).

Les données concernant les teneurs en gaz (CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) sont collectées par Airparif au premier étage du site.

## II.1.2 Déroulement de l'expérience d'exposition

### II.1.2.1 Les verres modèles

Plusieurs séries de verres ont été exposées sur des durées variées. Une série (Série Nov.) a été exposée à partir du 18 novembre 1997. Les prélèvements ont été effectués après : 1, 2, 3, 4 semaines, 2, 3, 6, 9 et 12 mois. Une seconde série (Série Mai) a été exposée à partir du 18 mai 1998. Les échantillons ont été retirés après 1, 2, 3, 4 semaines, 2 et 3 mois (Tab. II.1).

Deux autres séries ont été également exposées pour être étudiées par Spectrométrie InfraRouge (IR). La première série (Série IR-Nov.) a été exposée à partir du 18 novembre 1997 et les échantillons ont été prélevés après 1, 2, 3, 4 semaines et 2 mois. L'exposition de la seconde (Série IR-Mai) a débuté le 18 mai 1998 et les prélèvements ont été faits après 1, 2 et 3 mois (Tab. II.1).

Les verres des 3 premières séries ont été placés à la pluie et à l'abri de la pluie. Les verres de la dernière série ont été placés uniquement à l'abri de la pluie.

### II.1.2.2 Les prélèvements atmosphériques

Deux campagnes de filtrations d'air de quinze jours chacune ont été effectuées entre le 18 novembre et le 2 décembre 1997 et entre le 20 mai et le 3 juin 1998 (Tab. II.1).

Lors de ces campagnes 6 pluies (3 en novembre et 3 en mai) ont été récoltées.

Les mesures par Aethalométrie ont été effectuées en continu du 19 au 26 novembre 1997 et du 20 mai au 3 juin 1998 (Tab. II.1).

Météo-France et Airparif ont fourni les données environnementales sur les deux périodes de filtration d'air.

Mois :	Nov. 97	Déc. 97	Janv. 98	Fév. 98	Mars 98	Avril 98	Mai 98	Juin 98	Juil. 98	Août 98	Sept. 98	Oct. 98	Nov. 98
Verres	Série Nov.	1 2 3 4	5	6			7			8			9
	Série Mai						1 2 3 4		5	6			
Modèles	Série IR-Nov.	1 2 3 4	5										
	Série IR-Mai						1	2	3				
Filtrations d'air	■						■						
Aethalomètre	■						■						

Tab. II.1 : Chronogramme de l'expérience d'exposition des verres modèles et des prélèvements atmosphériques (|| : début de l'exposition des verres)

### II.1.3 Les verres de la Sainte Chapelle

La Sainte Chapelle a été construite par Louis IX pour abriter les reliques les plus saintes de la chrétienté : la Couronne d'Épines et un grand morceau de la Vraie Croix. La construction de l'édifice fut effectuée entre 1243 et 1248 ; les vitraux ont dû être exécutés dans le même temps.

Au long des siècles, les verrières subirent un grand nombre de restaurations, et ceci dès le XV<sup>ème</sup> siècle. En 1848, la plus grande campagne de restauration des vitraux de la chapelle fut entreprise par Viollet-le-Duc. Depuis cette date, l'état de la vitrerie a peu changé. En 1918, une partie des vitraux fut déposée, de même qu'en 1936, 1938 et 1939 où l'ensemble des verrières furent mises à l'abri. La dernière repose date de 1946-47 avec quelques modifications effectuées en 1958 (Aubert *et al.*, 1959).

Les fragments étudiés ont été prélevés sur la verrière G, en cours de restauration, et en particulier sur les panneaux 17, 34 et 91. Il est à noter que cette verrière a été nettoyée lors de la dépose de 1936.

## II.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

### II.2.1 Les verres modèles

#### II.2.1.1 Fabrication des verres modèles

Deux types de verre de composition chimique différente (l'un riche en calcium et potassium, verre Ca-K, et l'autre riche en sodium et potassium, verre Na-K) ont été préparés à la Station Expérimentale du Verre de Murano (Tab. II.2) selon le procédé suivant :

- les verres ont été obtenus à partir d'un mélange de sable siliceux, de carbonates (de Na, K, Ca et Mg) et de feldspaths sodiques. L'un d'eux a été coloré en bleu (verre Na-K) avec de l'oxyde de Co (0,02 % dans le verre).

- les mélanges ont été fondus dans un four électrique à 1350°C pendant 6 heures. L'affinage (élimination des bulles) a été effectué avec du nitrate de Na et de l'oxyde de Sb (0,6 % de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le verre).

- le verre fondu a été coulé sur une plaque de métal chauffé à 500°C et pressé pour obtenir des disques de verre de quelques mm d'épaisseur et de diamètre d'environ 15 cm. Le verre a ensuite été recuit entre 530°C et 20°C pendant 12 heures.

- Après refroidissement, des éprouvettes de 2x6x0,5 cm ont été découpées dans la masse vitreuse avec une lame diamantée. Deux orifices, destinés au passage des vis de fixation, ont été percés près des deux extrémités.

Les éprouvettes de verre ont été nettoyées successivement à l'eau, à l'acétone et à l'éthanol, et pesées.

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>
Verre Ca-K	55,3	1,5	1	17,2	3,5	21,5
Verre Na-K	67	0,88	18,5	9,3	2	2,2

Tab. II.2 : Composition du mélange fondu pour obtenir les verres modèles

### II.2.1.2 Exposition des verres

Les échantillons exposés à la pluie ont été fixés sur un support en bois incliné à 45° et orienté face au sud à l'aide de vis en Téflon. Les verres abrités de la pluie ont été placés verticalement dans une boîte permettant la libre circulation de l'air.

Lors de leur prélèvement et en vue de leur transport, les échantillons sont placés dans des boîtes individuelles. Ils sont maintenus à l'aide de coussinets en mousse afin d'éviter tout contact entre la surface du verre et les parois de la boîte.

Une série d'échantillons servant de témoins a été conservée en dessiccateur pendant toute la durée de l'exposition.

### II.2.1.3 Préparation des verres modèles en vue de leurs analyses

Au laboratoire les échantillons sont conservés dans un dessiccateur. Après prélèvement, les verres sont pesés, la face inférieure est marquée.

Pour permettre plusieurs analyses sur une même éprouvette, celle-ci a été fragmentée (sauf celles destinées à l'analyse par Infrarouge) à l'aide d'un appareil utilisé pour la préparation des couteaux de verre pour l'ultramicrotomie (Knife-maker LKB, type 7801 A). Cette technique permet de couper des fragments de 2x1,5 cm sans perturber leur surface.

L'étude par Microscopie Optique (MO) a été menée sur la face supérieure des fragments sans préparation supplémentaire des échantillons.

L'étude par Microscopie Electronique Analytique en Balayage (MEAB) a été menée sur la face supérieure des échantillons exposés, ainsi que sur leur section. Cette dernière a été obtenue

après inclusion d'un fragment des éprouvettes dans une résine polyester pré-accélérée (Sody 33-ESCIL) et polissage (jusqu'à 0,5  $\mu\text{m}$ ). L'ensemble des échantillons ont été métallisés sous vide au carbone avant observation.

L'étude par Microsonde Electronique (ME) a été menée sur les sections polies métallisées sous vide au carbone.

L'étude par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaire (SIMS) a été effectuée sur la face supérieure des fragments après métallisation sous vide à l'or.

L'étude par Chromatographie Ionique (CI) et par Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-AES) a porté sur les dépôts en surface des verres exposés. Le protocole expérimental est détaillé au VII.3.1.

## **II.2.2 Les filtrations d'air**

### **II.2.2.1 Préparation des filtres**

La nature et la préparation des filtres sont différentes et spécifiques selon la technique d'analyse utilisée pour étudier les particules recueillies par filtration de l'air (Spectrométrie de Fluorescence X (SFX) et MEAB),

Les filtres destinés aux analyses par SFX sont des membranes Nucléopore AOX ultrapures en polycarbonate de 47 mm de diamètre et de 0,4  $\mu\text{m}$  de porosité. Ils sont montés, en salle blanche, sur des bagues ayant subi un protocole de lavage ultrapropre (Cf. Protocole de lavage au II.2.3.1). Ils sont conservés dans des boîtes elles-mêmes ultrapropres et placés dans des sacs étanches pour les protéger de toute contamination. Les filtres, avec leur bague, se montent directement sur la tête de prélèvement. Cette dernière a également subi un protocole de lavage simple au Décon et à l'acide chlorhydrique.

Les filtres destinés aux analyses par MEAB sont des membranes Nucléopore en polycarbonate de 37 mm de diamètre et de 0,4  $\mu\text{m}$  de porosité. Ces filtres ont été prémétallisés dans l'éventualité d'une étude par Microscopie Electronique à Transmission. Ils ont été placés, sous hotte à flux laminaire, sur un pré-filtre Millipore AP10 de même diamètre et insérés dans un porte-échantillon Aerocheck Millipore adapté.

### **II.2.2.2 Les filtrations**

L'air ambiant est filtré à l'aide d'une pompe (Reciprotor AB) reliée à un compteur volumétrique (Gallus 2000). Le débit moyen initial est fixé à 8 l/min. Ce débit est un compromis entre les nécessités d'éviter un colmatage du filtre et d'effectuer un prélèvement granulométriquement représentatif. Deux systèmes de pompage ont été mis en place car les têtes de

prélèvement utilisées sont spécifiques à chacune des deux techniques d'analyse. Les têtes de prélèvement sont protégées de la pluie par un entonnoir retourné.

La durée des prélèvements est de 8 heures (6h-14h, 14h-22h, 22h-6h, heures locales).

Après filtration, les filtres destinés à la SFX sont replacés dans leur boîte, face supérieure placée vers le haut. Les filtres destinés à l'analyse par MEAB sont remis dans l'Aerocheck. Ils sont conservés à l'abri de l'humidité avant leur retour au laboratoire.

Au laboratoire, les filtres pour MEAB sont placés dans un porte-échantillon Petrislide. L'ensemble des filtres est alors conservé à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur. Des filtres vierges destinés à la SFX y ont été également placés dès leur préparation. Ils serviront de blancs lors de l'analyse des échantillons.

### II.2.2.3 Préparation des filtres en vue de l'analyse

Les filtres destinés à la SFX ont été montés dans des clips s'adaptant directement au passeur d'échantillon de l'appareil. Ils ne subissent ainsi aucune préparation supplémentaire.

Une portion des filtres pour MEAB est découpée et collée sur un plot en aluminium à l'aide d'un ruban adhésif double-face. Le bord du ruban adhésif est rendu conducteur par de la peinture au carbone (Colloidal Graphite-Isoprop. Base, TAAP). Puis l'ensemble est métallisé sous vide au carbone.

## II.2.3 Les pluies

### II.2.3.1 Préparation du matériel

La récolte des pluies nécessite l'utilisation d'un matériel ultrapropre. Donc tout le matériel a d'abord subi un protocole de lavage en salle blanche (protocole mis au point par le groupe de recherche Chimie des nuages et des précipitations du LISA).

Protocole de lavage :

- Nettoyage à l'eau tiède et au détergent puis séchage à l'air
- Immersion dans un bain de Décon (24 heures) puis 3 rinçages à l'eau permutée
- Immersion dans une solution d'acide chlorhydrique 5% (2 jours) puis 3 rinçages à l'eau permutée
  - 5 rinçages à l'eau MilliQ (en salle blanche) puis 5 rinçages à l'acide chlorhydrique 10% sauf pour les clips qui sont immergés 1 jour dans l'acide chlorhydrique 10%
  - 3 rinçages à l'eau MilliQ et séchage sous hotte à flux laminaire (1 jour)
  - Clipage des filtres utilisés pour la SFX
  - Emballage scellé

### II.2.3.2 Récolte des pluies

Les pluies sont récoltées événement par événement. Dès les premières gouttes, un entonnoir est monté sur un flacon (500 ml) et l'ensemble est maintenu en haut d'un mât (2 m) à l'aide d'une pince 3 doigts. Toutes les précautions sont prises pour éviter de contaminer l'intérieur de l'entonnoir.

Après l'arrêt de la pluie, le système est démonté, le flacon est refermé et rapporté au laboratoire.

### II.2.3.3 Préparation et conservation des échantillons en vue de l'analyse

Les pluies sont placées à l'abri de la chaleur et de la lumière dans un réfrigérateur. Le pH des échantillons a été mesuré près d'un mois après les prélèvements. Les pluies sont alors pesées puis filtrées sous aspiration à l'aide d'un filtrateur, ayant également subi un protocole de lavage ultrapur, au travers d'un filtre pour SFX, dans un flacon de 250 ml afin de séparer les fractions solubles et insolubles. Le filtre est laissé à sécher sous hotte à flux laminaire. Quelques gouttes de chloroforme sont alors ajoutées aux pluies, afin de limiter la croissance de micro-organismes, avant qu'elles ne soient replacées au réfrigérateur en attendant leur analyse par HPIC et ICP-AES. Les échantillons ne nécessitent aucune préparation supplémentaire pour l'analyse par HPIC. En ce qui concerne l'analyse par ICP-AES, il est nécessaire de leur ajouter 60 µl d'acide nitrique pour limiter l'adsorption des espèces métalliques sur les parois des flacons.

De l'eau permutée a été échantillonnée dans un dispositif de prélèvement des pluies (entonnoir, flacon de 500 ml) puis a été filtrée dans un flacon de 250 ml (tout cela en salle blanche). La solution récupérée a été placée au réfrigérateur après l'ajout de quelques gouttes de chloroforme. Elle servira de blanc à l'analyse par HPIC et par ICP-AES.

## II.2.4 Les fragments de verres anciens

L'étude a porté à la fois sur la croûte superficielle des verres et sur les verres eux-mêmes.

Le contenu minéralogique des croûtes a été analysé par diffraction des rayons X. Le contenu particulaire insoluble a été étudié par MEAB après dissolution de la fraction soluble par de l'acide chlorhydrique. La section de quelques croûtes a également été observée après inclusion (Tab. II.3).

L'intégralité de l'étude des verres anciens a été faite par MEAB. La surface des verres a été observée directement, après métallisation sous vide au carbone. Des portions des altérations de la structure vitreuse ont été prélevées et observées également (Tab. II.3, Cf. V.1).

Prélèvements	Echantillon	Observations	Préparation	Méthodes
G-91-1	G-91-1c	Part. insolubles	Attaque acide	MEAB
	G-91-1h	Croûte	Aucune	DRX
G-34-1	G-34-1c-chp	Part. insolubles	Attaque acide	MEAB
G-17-1	G-17-1-e	Echantillon entier	Aucune	MEAB
	G-17-1-1,2	Objets	Aucune	MEAB
	G-17-1-2	Croûte	Aucune	MEAB
	G-17-1-4,5	Croûte	Inclusion	MEAB
G-17-2	G-17-2-1,2,3	Objets	Aucune	MEAB
	G-17-2-4	Croûte	Aucune	MEAB
	G-17-2-5,6	Croûte	Inclusion	MEAB
G-17-3	G-17-3-1,2,3	Croûte	Inclusion	MEAB
	G-17-3-5	Objets	Aucune	MEAB
	G-17-3-4	Croûte	Aucune	MEAB
G-17-5	G-17-5-1	Echantillon entier	Aucune	MEAB
	G-17-5-2	Croûte	Aucune	MEAB
	G-17-5-3	Croûte	Inclusion	MEAB

Tab. II.3 : Tableau récapitulatif des observations menées sur les verres anciens (Cf. III.1)

## II.2.5 Récapitulatif des analyses effectuées sur les échantillons de l'expérience d'exposition

Techniques d'analyse	Prélèvements atmosphériques		Verres modèles						
	Particules	Pluies		Nov.		Mai		IR-Nov.	IR-Mai
		Fract. soluble	Fract. insol.	Section	Surface	Section	Surface		
Pesées				♦	♦	♦	♦	♦	♦
IR								♦	♦
MO					♦		♦		
MEAB	♦			♦	♦	♦	♦		
ME					♦		♦		
SIMS					♦		♦		
pHmétrie		♦					♦		
CI		♦			♦		♦		
ICP-AES		♦					♦		
SFX	♦		♦						
Aethalométrie	♦								

Tab. II.4 : Tableau récapitulatif des analyses effectuées sur les prélèvements d'air et les verres modèles (en ce qui concerne les verres anciens, voir II.2.4)

## II.3 LES TECHNIQUES D'ANALYSE

### II.3.1 Pesées

La pesée des verres a été effectuée à l'aide d'une balance Mettler AE240 ( $\pm 0,1$  mg ou  $\pm 0,01$  mg selon la gamme de pesée), étalonnée à 0 et 100 g et placée sur une table anti-vibratoire.

### II.3.2 Spectrométrie Infrarouge (IR)

L'analyse par infrarouge permet une étude non-destructive des échantillons. Elle est basée sur l'étude de l'absorption ou de la réflexion de radiations électromagnétiques par les échantillons. Les spectres obtenus sont caractéristiques des liaisons chimiques entre les différents éléments des objets étudiés.

L'ensemble des mesures a été effectué à la Stazione Sperimentale del Vetro à Murano par M. F. Geotti-Bianchini et M<sup>me</sup> M. Preo. L'étude des éprouvettes de verre a été menée à l'aide d'un spectromètre infrarouge Perkin-Elmer 983 G. Les verres ont été étudiés à la fois par réflexion spéculaire (à l'aide d'un accessoire de réflexion spéculaire à 5°) et par transmission.

La réflexion spéculaire permet d'étudier la part de lumière réfléchiée par l'échantillon dans une direction donnée. Elle traduit essentiellement les variations d'indice de réfraction de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde. Ceci permet de suivre l'évolution dans le temps de la couche d'altération des verres exposés. En effet, les modifications chimiques et structurales de la zone subsurfacique du verre entraînent des variations dans l'intensité et la position des pics par rapport au spectre obtenu pour le verre sain. L'intervalle d'analyse s'étend de 1300 à 800  $\text{cm}^{-1}$ . On considère surtout le pic 'S' (de 1120 à 1050  $\text{cm}^{-1}$ ) attribué à la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si (Si ponté), le pic 'NS' ou 'NSX' (vers 950  $\text{cm}^{-1}$ ) attribué à la vibration du système Si-O-cation modificateur (Si non ponté) et la région intermédiaire, appelée région du « couplage structurel » (Geotti-Bianchini *et al.* 1991).

L'étude par transmission permet de déterminer la teneur en eau des verres et donc de suivre son évolution dans le temps. Les courbes de Transmittance sont établies sur l'intervalle 2-5  $\mu\text{m}$  (5000-2000  $\text{cm}^{-1}$ ). La procédure est détaillée dans Geotti-Bianchini *et al.* (1995). Lors de l'étude des verres exposés, la méthode simplifiée a été utilisée. La concentration en eau (en mol/l, eq. (a) et en ppm, eq. (b)) est ainsi obtenue par les relations suivantes :

$$C = \frac{\lg(T_{2,5}/T_{2,8})}{d \cdot e_{2,8}} \quad (\text{a}) \quad \text{et} \quad C = \frac{18000 \cdot \lg(T_{2,5}/T_{2,8})}{d \cdot d \cdot e_{2,8}} \quad (\text{b})$$

Avec  $T_{2,5}$  : transmittance mesurée à 2,5  $\mu\text{m}$  où l'absorption de l'eau est négligeable,  $T_{2,8}$  : transmittance mesurée au maximum de la bande située à 2,8  $\mu\text{m}$  correspondant à la bande d'absorption des groupes hydroxyles non liés,  $d$  : épaisseur de l'échantillon (en cm),  $\epsilon_{2,8}$  : coefficient d'extinction à 2,8  $\mu\text{m}$  considéré égal à 40 l/(mol.cm) et  $\delta$  : masse volumique du verre ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

La courbe a été mesurée avant et après exposition des verres, sans préparation particulière. On suppose l'eau répartie de façon homogène sur toute l'épaisseur du verre. On suppose également que le coefficient d'extinction reste constant, même si la teneur en eau change, et qu'il est indépendant de la composition chimique du verre.

### II.3.3 Microscopie Optique (MO)

L'étude a été effectuée à l'aide d'un microscope optique Leitz Laborlux 12 Pol S muni d'un dispositif de prise de vue Leica MPS 32, de deux objectifs NPL fluotar x10 et x20 et de deux oculaires Leitz x12,5. Les échantillons ont été observés en lumière réfléchie.

Une loupe binoculaire Leica MZ12 à grandissement variable (entre x0,8 et x10) munie d'un dispositif de prise de vue Leica MPS 30, d'une lentille x0,63 et de deux oculaires x10 a également été utilisée lors de l'étude.

### II.3.4 Microscopie Electronique Analytique en Balayage (MEAB)

La Microscopie Electronique Analytique en Balayage permet une étude à la fois morphologique et chimique de la surface des échantillons.

Le principe de fonctionnement repose sur l'interaction entre les électrons du faisceau incident et la matière du substrat étudié. Cette interaction engendre principalement l'émission d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires et de photons X.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons provenant du faisceau incident et qui ont été déviés par la cible et renvoyés vers le détecteur. Ils donnent une information sur le contraste topographique et chimique de l'échantillon.

Les électrons secondaires ont été produits par l'interaction entre les électrons incidents et les nuages électroniques des atomes en proche surface. Ils permettent d'obtenir une image de la surface de l'échantillon.

Les photons X sont émis par phénomène de fluorescence X. Ils permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique des atomes rencontrés. Ces rayons X sont détectés à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie constitué d'une diode Si(Li). Le traitement semi-quantitatif repose sur la méthode de correction ZAF.

Nous avons utilisé deux MEAB. Le premier est un microscope à filament de tungstène. Il fut utilisé au cours de l'étude menée dans le cadre de mon stage de DEA (Munier 1996). Le second est un microscope à effet de champ. Il fut utilisé tout au long du travail de thèse. Les conditions d'analyse diffèrent :

MEAB à filament de tungstène :

- l'appareil utilisé est un JEOL® JSM 840 A muni d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie TRACOR TN 5500 permettant de détecter les éléments de masse atomique supérieure à celle du néon. Les conditions opératoires d'analyse sont les suivantes : tension d'accélération : 15 kV (sauf pour le plomb : 20 kV), intensité du faisceau incident :  $6.10^{-10}$  A, distance de travail : 39 mm, distance de la diode : 50 mm, angle de la sonde :  $40^\circ$ , temps de comptage corrigé : 100 s. Le temps mort d'analyse est compris entre 20 et 25 %.

MEAB à champ proche :

- l'appareil utilisé est un microscope JEOL JSM-6301-F à effet de champ équipé d'un détecteur EDS (LINK ISIS 300) permettant d'analyser des éléments de masse atomique supérieure à celle du bore. Les conditions opératoires d'analyse sont les suivantes : tension d'accélération : 20 kV, intensité du faisceau incident :  $6.10^{-11}$  A, distance de travail : 15 mm, temps de comptage corrigé : 50 s. Le temps mort d'analyse est compris entre 5 et 30 %. Les conditions opératoires pour les prises de vue sont identiques à celles des analyses sauf en ce qui concerne l'intensité du faisceau incident :  $10^{-12}$  A.

### **II.3.5 Microsonde Electronique (ME)**

Le principe de la microsonde électronique est identique à celui d'un microscope électronique sauf que l'accent est mis sur la précision de l'analyse plutôt que sur les qualités de l'imagerie. Le détecteur de rayons X est ainsi un détecteur à dispersion angulaire de longueur d'onde permettant une meilleure résolution spectrale.

Les analyses par microsonde ont été réalisées au Service Microanalyse de l'Université Nancy-I par M. R. Podor et Mme S. Barda sur une sonde Cameca avec les conditions d'analyse suivantes : tension d'accélération : 15 kV, angle de mesure :  $40^\circ$ . Pour les éléments Na, Mg, Al, Si, K et Ca le courant de sonde est de 4 nA et la sonde est défocalisée sur 5  $\mu\text{m}$ . Pour les éléments S, Cl et Fe le courant de sonde est de 10 nA. Les temps de comptage sont de 10 s pour Na, Mg, Al, Si, K et Ca (avec 5 s pour la mesure du bruit de fond), de 30 s pour S et Cl (30 s) et de 60 s pour Fe (60 s). Les standards utilisés sont : Albite (pour Na et Al), Olivine (Mg), Orthose (Si et K), Scapolite (Cl), Wollastonite (Ca), Hématite (Fe) et  $\text{SrSO}_4$  (S).

### II.3.6 Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

Le principe de la sonde ionique repose sur l'interaction entre un faisceau ionique incident et la matière du substrat ce qui entraîne la pulvérisation des atomes de la surface et l'émission d'ions secondaires. Ces derniers sont alors séparés en fonction de leur rapport masse/charge. Ceci permet d'obtenir des profils de concentration d'éléments en fonction de la profondeur.

Les analyses ont été effectuées sur un analyseur ionique Cameca IMS 3F dynamic. L'abrasion est obtenue par balayage d'un faisceau primaire défocalisé d'oxygène (de  $O^{2+}$  et de  $O^+$ ), d'intensité 300 nA et d'énergie 5,5 keV. La vitesse d'abrasion est d'environ 0,3 nm/sec (déterminée par un palpeur mécanique Talystep sur un verre sodocalcique float). Le diamètre du cratère est de 300  $\mu\text{m}$  et la surface analysée de 60  $\mu\text{m}$  de diamètre. La neutralisation des charges dans le cratère est réalisée grâce à un faisceau d'électrons. La détection des ions secondaires s'effectue grâce à une cage de Faraday pour les plus intenses et grâce à un multiplicateur d'électrons pour les moins intenses (intensités inférieures à 100 000 coups/sec.).

Les éléments étudiés sont : H, Na, Mg, Al, Si, K et Ca. Du fait des conditions opératoires et de la nature des échantillons, les résultats obtenus ne permettent d'obtenir qu'un profil qualitatif des variations en éléments.

Les analyses ont été réalisées par M. Thierry Crétin et M. P. Lehuédé (Saint Gobain Recherche, Aubervilliers).

### II.3.7 pHmétrie

Le pH des solutions est mesuré à l'aide d'un pHmètre Tacussel électronique Mini 80, à électrode couplée, placé en salle blanche. L'électrode est étalonnée avec deux solutions tampons standard à pH 4 et 7. On agite la solution pendant la mesure.

### II.3.8 HPIC ou Chromatographie Ionique (CI)

Le principe de séparation résulte de l'interaction entre les ions présents dans l'échantillon et entraînés par la phase mobile et les sites ioniques de la phase stationnaire.

L'appareil utilisé est un chromatographe à échange d'ions DIONEX 4500i installé en salle blanche. L'étude portera sur les espèces anioniques ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ , F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ). La phase mobile est constituée d'une solution de soude de concentration variable. L'éluant traverse d'abord une colonne ATC afin que soient enlevées les traces d'impuretés anioniques résiduelles (essentiellement des carbonates). La phase stationnaire est constituée d'une résine échangeuse d'ions DIONEX AS 5. La détection s'effectue par conductimétrie après « suppression » de l'éluant grâce à une membrane-suppresseur à  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Un volume de 300 µl de l'échantillon est injecté dans la colonne. Le débit de l'éluant est fixé à 1,5 ml/min. Afin d'optimiser le temps d'analyse et la séparation, un programme de gradient d'éluant a été mis en place (se référer à Faugeras 1999).

### **II.3.9 Spectrométrie d'Absorption Atomique Couplée à un Plasma Inductif (ICP-AES)**

Tout élément soumis à une très haute température devient émissif. La torche à plasma permet d'atteindre des températures de 6000 à 8000°C ce qui permet d'exciter les atomes des éléments contenus dans la solution à étudier. L'ensemble des radiations émises est alors séparé en fonction des différentes longueurs d'onde caractéristiques des éléments considérés.

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer option 3000 Arial et la détection s'effectue à l'aide d'un système CCD permettant d'analyser l'ensemble des éléments simultanément.

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

### **II.3.10 Spectrométrie de Fluorescence X (SFX)**

Lorsque l'on irradie un échantillon avec une source de rayons X de grande énergie, on observe une émission dans le domaine des rayons X caractéristique des éléments présents. Ce type d'analyse est non destructif.

Les analyses ont été réalisées au moyen d'un spectromètre SIEMENS SRS 303 muni d'un détecteur à dispersion en longueur d'onde. Deux anticathodes ont été utilisées selon l'élément à analyser : une anticathode en rhodium pour Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn et Pb et en cuivre pour V et Cr. Les conditions d'analyse sont rappelées dans le Tab. Annexe II.1. Dans le cas particulier d'échantillons en couche mince, l'émission de fluorescence est directement proportionnelle à la quantité de matière. L'analyse quantitative est ainsi obtenue après étalonnage de l'appareil. Ce dernier a été effectué selon deux méthodes. Soit à l'aide de gammes étalon sur filtres soit à l'aide de perles multiélémentaires (procédure décrite par Quisefit *et al.* 1994).

### **II.3.11 Aethalométrie**

L'aethalomètre est un appareil permettant de suivre l'évolution en continu des teneurs de l'atmosphère en carbone suie. L'air est filtré au travers d'un filtre en fibres de quartz. Un système de double faisceau mesure en même temps l'intensité lumineuse au travers de la zone à analyser et au travers d'une zone de filtre vierge, ce qui permet d'en déduire l'atténuation due au dépôt du carbone suie. Cette atténuation est directement reliée à la quantité de carbone suie déposée :

$$\text{ATTN} = 100 \cdot \ln(I_0/I)$$
$$[\text{BC}] = (\delta(\text{ATTN}) \cdot A) / (D \cdot T \cdot \sigma)$$

Avec  $I_0$  : intensité de la lumière transmise au travers du filtre vierge,  $I$  : intensité de la lumière transmise au travers de la zone de filtration,  $\delta(\text{ATTN})$  : différence d'atténuation entre deux mesures successives,  $A$  : aire du filtre ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  : débit (en l/min),  $T$  : temps de filtration (min),  $\sigma$  : section efficace de l'atténuation spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).  $[\text{BC}]$  s'exprime en  $\text{mg}/\text{m}^3$  d'air.

L'appareil utilisé est un æthalometre AE10. Le débit d'air est fixé autour de 20 l/min. Le pas de temps entre chaque mesure est de 15 min. La surface du spot est de  $0,95 \text{ cm}^2$ . Le déplacement du filtre s'effectue lorsque l'atténuation dépasse 75 %. La section efficace de l'atténuation spécifique est prise égale à  $19 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### II.3.12 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'identification des minéraux cristallisés.

Les conditions de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires sont déterminées par la loi de Bragg. La méthode de diffraction des poudres permet ainsi de caractériser la minéralogie des échantillons étudiés.

Les analyses des croûtes superficielles ont été effectuées par un diffractomètre à poudre SIEMENS. L'identification des pics se fait à l'aide du fichier ASTM (American Society for Testing Materials). Les conditions d'analyse sont les suivantes : longueur d'onde de la source :  $0,178897 \text{ nm}$ , tension : 40 kV, intensité : 24 A, temps de pose : 1800 sec., variation de l'angle  $\theta$  : entre  $0^\circ$  et  $12^\circ$ .