Faculté des Sciences

Centre de Recherches
Pétrographiques et Géochimiques

U.F.R. S.T.M.P.

Département de Formation Doctorale:
Sciences de l'Univers

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

Spécialité Géosciences

par

Jérôme Sterpenich

Altération des vitraux médiévaux

Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement



Faculté des Sciences

U.F.R. S.T.M.P.

Département de Formation Doctorale:
Sciences de l'Univers

Centre de Recherches
Pétrographiques et Géochimiques

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

Spécialité Géosciences

par

Jérôme Sterpenich

Altération des vitraux médiévaux

Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement

Soutenue publiquement le 30 juin 1998 devant la Commission d'Examen

Président	J.-Y. Bottero	Directeur de Recherche, CEREGE, Aix-en-Provence
Rapporteurs	B. Grambow	Directeur de Recherche, INE, Karlsruhe
	J. Schott	Directeur de Recherche, UPS, Toulouse
Directeur de thèse	G. Libourel	Maître de Conférences, UHP, Nancy1
Examinateurs	J.-L. Crovisier	Chargé de Recherche, ULP, Strasbourg
	Y. Dusausoy	Professeur, UHP, Nancy1
Invités	E. Vernaz	Directeur de Recherche, CEA Marcoule
	I. Biron	Ingénieur de Recherche, LRMF, Paris
	F. Mosnier	Ingénieur, SITA, Paris
	A. Gobbey	Ingénieur ADEME, Angers

A Judith,

A mes parents,

Avant-propos

Cette thèse a été effectuée dans le cadre du Programme de Recherche "Analyse et Inertage des Déchets Ultimes", associant le CNRS et le groupe SITA et dirigé par J.Y. Bottero (CEREGE, Aix-en-Provence). Les quatre thèmes développés dans ce programme de recherche concernent:

1) la caractérisation chimique et minéralogique des REFIOM, (thèse L. Le Forestier, 1996) et caractérisation physico-chimique de la matière organique des MIOM (thèse S. Remontet, 1997)
2) la stabilisation des déchets ultimes par liants hydrauliques (thèse L. Chatelet, 1995)
3) la vitrification des déchets ultimes (thèse L. Le Forestier, 1996)
4) la durabilité des déchets vitrifiés (ce mémoire)

Cette thèse a fait l'objet d'un contrat de recherche financé par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et par le groupe SITA (Lyonnaise des Eaux).

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS, UPR A9046) sous la responsabilité scientifique de G. Libourel.

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation.

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, Guy Libourel, qui a encadré ce travail avec toujours beaucoup d'intérêt et d'optimisme. Je le remercie également pour la patience dont il a fait preuve lors des multiples discussions, tant professionnelles qu'extra-professionnelles. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir confié ce sujet passionnant et de la confiance qu'il m'a témoignée lors de ces années passées ensemble.

Je tiens également à remercier Monsieur J.-Y. Bottero, Directeur de Recherche au CEREGE d'Aix-en-Provence, et Directeur du Programme de Recherche "Analyse et Inertage des Déchets Ultimes", qui a accepté de présider le jury de thèse. Je remercie Messieurs J. Schott, Directeur de Recherche à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, et B. Grambow, Directeur de recherche à l'Institüt für Nukleare Entsorgungstechnik de Karlsruhe, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Messieurs J.-L. Crovisier, Chargé de Recherche à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et Y. Dusausoy, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens également à remercier Mesdames I. Biron, Ingénieur de Recherche au Laboratoire de Recherche des Musées de France, et A. Gobbey, Ingénieur ADEME, ainsi que Monsieur E. Vernaz, Directeur de Recherche au CEA de Marcoule. Merci également à Monsieur F. Mosnier qui a été mon interlocuteur au sein du groupe SITA au cours de cette thèse.

Je remercie tout particulièrement les personnes sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien. Il s'agit du personnel du Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM-CRPG) et en particulier Jacques Morel, Luc Marin, Jitka Lhomme, Suzanne Boulmier qui ont toujours été là pour me conseiller et surtout pour m'aider lors de la mise en place des expériences de lixiviation. Merci également à eux pour l'exceptionnelle qualité de leur travail. Mes remerciements s'adressent également à François Lhote qui m'a été d'un très grand secours lors de l'interprétation des clichés de diffraction, à Sandrine Noël, Renaud Podor, Alain Kohler, Jacqueline Joffrain et Jafar Ghanbaja ainsi qu'au regretté Jean-Marie Claude du Service Commun de Microanalyse de la Faculté des Sciences (UHP-Nancy 1) sans lesquels l'ensemble du travail de caractérisation présenté dans ce mémoire n'aurait pu être mené à bien. Je n'oublie pas non plus les divers et multiples services rendus par l'ensemble du personnel du

Service Général (Jean-Pierre Blanchard, Caroline Zimmer, Bruno Porcu, Jean-Marc Chaffaut), par le Service de Comptabilité (Martine Noël et Suzie Pagel), par l'atelier de lames minces (Robert Lehmann et Lucien Sandrin), par le Service de Reprographie (Gilbert Chrétien, Jacques Degeorge et Christiane Parmentier). Toute ma gratitude revient aussi à Madame Jeannot, la bibliothécaire et Chantal Lehmann notre Secrétaire de Direction et amie commune de Marie-Louise. Merci à Bertrand Jacquier, Pierre Coget, Pascal Robert, Valérie Sourlier, Alain Rouillier et Jean-Claude Demange pour toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter. Merci à Pierre Barbey pour sa gentillesse et sa disponibilité.

J'aimerais également remercier toutes les personnes qui, en plus de leur gentillesse, m'ont apporté une aide scientifique. Il s'agit en particulier de Marc Chaussidon, Etienne Deloule, Christian France-Lanord, Albert Galy, Estelle Rose, Franck Humbert, Christian Le Carlier-de-Veslud, Benoît Gérard, William Brown, Jocelyn Barbarand, Nathalie Valle et Mike Toplis.

Un très grand merci à Lydie Le forestier et Nathalie Charoy, les deux Miss-Poubelles qui m'ont épaulé durant toutes les années passées ensemble au CRPG. Un merci tout particulier à Franck, qui depuis 7 ans, supporte tous mes états d'âme.

Merci à tous les étudiants encore présents ou déjà partis: Flo, Phanon le Japonais, Laurent l'Australien, Cadu, Fernando, Ana-Maria, Catherine, Yannick, Tix, Jérôme, Cécile, Anne... et tous les autres étudiants du CRPG et des autres centres que j'ai cotoyés lors de ces années de thèse. Merci également à Laurent (Zim), Xavier et Catherine.

Merci à Michel Champenois et Denis Mangin de leur bonne humeur et de l'aide qu'ils m'ont apportée à la sonde ionique, à l'analyse d'image et pour les divers services qu'ils m'ont rendus.

Un très grand merci à toutes les personnes qui m'ont épaulé durant ce travail et en particulier Judith, mes parents, Eliane et Jean-Charles, Arie, Ludo et Mag, Yvan et Nath, Eric Poire, Bill Loute et tous ceux que j'aurais pu oublier par mégarde.

Table des matières

Chapitre 1: Introduction

1. Introduction **40**

1.1. Introduction générale *40*

1.2. Approche du problème *40*

Chapitre 2: Des déchets ménagers à la vitrification

2. Des déchets ménagers à la vitrification **46**

2.1. Les déchets *46*

2.1.1. Réglementation 46

2.1.2. Les déchets ménagers 47

2.1.3. L'incinération des ordures ménagères et les REFIOM 48

2.1.4. Les procédés de stabilisation - solidification (PSS) 50

Chapitre 3: Méthodes analytiques et d'observation

3. Méthodes analytiques et d'observation **54**

3.1. Introduction *54*

3.2. Les méthodes d'observation *55*

3.2.1. Rappels sur les interactions électron-matière 55

3.2.2. Le Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.) 56

3.2.2.1. Principe 56

3.2.2.2. Préparation des échantillons 56

3.2.3. Le Microscope Electronique par Transmission (M.E.T.) 57

3.2.3.1. Principe 57

3.2.3.2. Le MET analytique 59

3.2.3.3. Préparation des échantillons 60

3.2.3.4. Avantages et inconvénients du M.E.T. 62

3.3. Les méthodes d'analyse globale *62*

3.3.1. Les méthodes spectrométriques : ICP-ES et ICP-MS 63

3.3.1.1. Mode opératoire 63

3.3.1.2. Limites de détection et précisions analytiques 64

3.3.2. Les méthodes chimiques classiques 64

3.4. Les méthodes d'analyse in situ 65

3.4.1. La microsonde électronique 65

3.4.1.1. Principe 66

3.4.1.2. Conditions analytiques 66

3.4.1.3. Préparation des échantillons 67

3.4.1.4. Avantages et inconvénients de la sonde électronique 68

3.4.2. La sonde ionique 68

3.4.2.1. Principe 68

3.4.2.2. Conditions analytiques 69

3.4.2.2.1. Analyses sur sections polies 70

3.4.2.2.2. Profils en profondeur 71

3.4.2.3. Préparation des échantillons 71

3.4.2.4. Avantages et inconvénients de la sonde ionique 72

3.5. Les méthodes d'étude de la structure 73

3.5.1. La diffraction des rayons X 73

Chapitre 4: Verres et interactions verre-solution aqueuse

4. Verres et interactions verre-solution aqueuse 78

4.1. Liquides et verres silicatés 78

4.1.1. Définitions 78

4.1.2. Structure des liquides et des verres silicatés 79

4.2. Les interactions verre-solution aqueuse 83

4.2.1. Généralités 84

4.2.2. Les différents modes de dissolution 85

4.2.3. La théorie de l'état transitoire appliquée aux réactions de surface 86

4.2.4. Les mécanismes de diffusion 89

4.2.4.1. Diffusion avec frontière mobile 92

4.2.4.2. Coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ 93

4.2.5. Formation d'une pellicule d'altération 96

4.2.6. La théorie de Paul: influence de la composition chimique des verres sur leur durabilité 98

Chapitre 5: Etude de l'altération des vitraux médiévaux

5. Etude de l'altération des vitraux médiévaux ____ 104

5.1. Provenance et description des échantillons ____ 104

5.1.1. Vitraux sur verrières: Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux. ____ 105

5.1.2. Vitraux archéologiques: Digne, Marseille et Rouen ____ 107

5.2. Modes de fabrication et composition chimique des vitraux ____ 108

5.2.1. Modes de fabrication ____ 108

5.2.2. Composition chimique ____ 109

5.3. Observation de l'altération ____ 114

5.3.1. Observations macroscopiques ____ 114

5.3.2. Observations au MEB ____ 115

5.3.2.1. Vitraux sur verrières ____ 115

5.3.2.2. Vitraux archéologiques ____ 116

5.3.3. Caractérisation fine de l'altération des vitraux archéologiques: exemple d'un échantillon de Digne ____ 119

5.3.4. Synthèse des observations ____ 119

5.4. Chimie des pellicules d'altération et comportement des éléments ____ 121

5.4.1. Composition chimique globale de la pellicule d'altération des vitraux archéologiques ____ 123

5.4.2. Profils chimiques ____ 125

5.4.3. Les verres potassiques: comparaison des différents modes d'altération ____ 126

5.4.3.1. Les éléments majeurs ____ 126

5.4.3.2. Le phosphore ____ 130

5.4.3.3. Le manganèse ____ 130

5.4.3.4. Les éléments en traces ____ 131

5.4.3.5. Les terres rares ____ 132

5.4.3.6. Les éléments légers ____ 137

5.4.4. Les verres sodiques ____ 140

5.4.5. Caractérisation chimique à l'échelle micrométrique ____ 144

5.4.6. Conclusion sur la chimie des pellicules d'altération ____ 147

5.5. Caractérisation des différentes phases de l'altération ____ 148

5.5.1. Altération par les eaux météoriques ____ 149

5.5.2. Altération des vitraux archéologiques ____ 151

5.6. Discussion ____ 159

5.6.1. Influence des modes d'altération ____ 159

5.6.2. Les mécanismes de corrosion ____ 160

5.6.2.1. L'altération dans le sol 160
5.6.2.2. L'altération des vitraux sur verrières 167
5.6.3. Quantification de l'altération 173
5.6.3.1. Calculs de densités 174
5.6.3.2. Dépendance de l'avancée de l'altération à la composition chimique du verre 177
5.6.3.2.1. Verres archéologiques 177
5.6.3.2.2. Vitraux sur verrières 181
5.6.3.3. Taux de relâchement et composition chimique 182
5.6.3.4. Détermination de la composition chimique des phases et des coefficients de partage des éléments 191
5.6.3.5. Quantification de la diffusion de l'hydrogène et dépendance à la composition chimique 199
5.7. Conclusions sur l'altération des vitraux médiévaux 203

Chapitre 6: Altération expérimentale de verres modèles

6. Altération expérimentale de verres modèles 239
6.1. Protocoles expérimentaux et analytiques. Traitement des données 240
6.1.1. Protocoles expérimentaux 240
6.1.1.1. Expériences de lixiviation en mode statique sur monolithe en milieu non agité 240
6.1.1.2. Expériences de lixiviation en mode statique sur verre broyé en milieu agité 242
6.1.1.3. Description des verres utilisés 244
6.1.2. Protocole analytique 247
6.1.2.1. Analyse des solutions 247
6.1.2.2. Analyse du solide 250
6.1.3. Traitement des données 250
6.2. Comportement des éléments dans le lixiviat 253
6.2.1. Comportements généraux. Expériences sur monolithes 254
6.2.1.1. Evolution du pH de la solution 254
6.2.1.2. Influence du pH 256
6.2.1.3. Influence de la température 258
6.2.1.4. Influence du temps d'altération 259
6.2.1.5. Influence de la composition chimique du verre 261
6.2.2. Comportement des éléments et mécanismes de l'altération à pH=1 262
6.2.2.1. Le silicium: marqueur de la dissolution du réseau 262
6.2.2.2. Les formateurs de réseau 265
6.2.2.3. Les principaux alcalins et alcalino-terreux 268
6.2.2.4. Les éléments en traces 271
6.2.2.5. Influence de la température et énergies d'activation 274

6.2.2.6. Avancée de l'altération à pH=1 279
6.2.2.7. Etude de la stoechiométrie de la dissolution à pH=1 280
6.2.2.8. Discussion sur l'altération à pH=1 289
6.2.2.8.1. Les mécanismes d'altération 289
6.2.2.8.1.1. Verres Vit.K et 70% de cendres 289
6.2.2.8.1.2. Verre 50% de cendres 295
6.2.2.8.2. Approche thermodynamique par le code MINEQL+ 296
6.2.2.8.3. Dépendance de l'altérabilité à la composition chimique du verre 298
6.2.3. Comportements des éléments et mécanismes de l'altération à pH=10 300
6.2.3.1. Comportement du silicium 300
6.2.3.2. Les principaux éléments formateurs de réseau 302
6.2.3.3. Les principaux alcalins et alcalino-terreux 306
6.2.3.4. Les éléments en traces 309
6.2.3.5. Influence de la température 315
6.2.3.6. Discussion sur l'altération à pH=10 318
6.2.4. Comportement des éléments et mécanismes de l'altération à pH neutre à faiblement basique 319
6.2.4.1. Comportement du silicium 319
6.2.4.2. Comportement des principaux formateurs de réseau 321
6.2.4.3. Comportement des principaux alcalins et alcalino-terreux 324
6.2.4.4. Les éléments en traces 326
6.2.4.5. Influence de la température 329
6.2.4.6. Discussion sur l'altération à pH neutre et faiblement basique 329
6.2.5. Influence de la surface spécifique du verre et du rapport S/V 330
6.2.5.1. Influence du pH à différents S/V 330
6.2.5.2. Influence de la température 331
6.2.5.3. Comportements élémentaires à différents rapports S/V 333
6.2.6. Influence du remplacement Na-K 334
6.2.7. Conclusion sur les comportements en solution 337
6.3. Etude des pellicules d'altération 339
6.3.1. Altération à pH acide 339
6.3.1.1. Etats de surface 339
6.3.1.2. Observation en section 340
6.3.1.3. Composition chimique 341
6.3.2. Altération à pH neutre à basique 347
6.3.2.1. Etats de surface 347
6.3.2.2. Observation en section 348
6.3.2.3. Observation au MET 349
6.3.2.4. Composition chimique et minéralogique 349
6.3.2.4.1. Le gel de silice 352

6.3.2.4.2. Les phosphates de calcium 355
6.3.3. Conclusion sur la chimie et la minéralogie des pellicules d'altération 361
6.4. Profils élémentaires en profondeur 361
6.4.1. Traitement des données 362
6.4.2. Profils à pH=1 364
6.4.2.1. Comportement de H, Na, K et Ca 364
6.4.2.2. Comportement des éléments en traces 366
6.4.2.3. Discussion 370
6.4.3. Profils à pH=10 373
6.4.3.1. Comportement de H, Na, K et Ca 373
6.4.3.2. Comportement des éléments en traces 377
6.4.3.3. Discussion 378
6.4.4. Conclusion sur les profils en profondeur 380

Chapitre 7: Contribution de l'étude des vitraux médiévaux au comportement à long terme des verres de confinement

7. Contribution de l'étude des vitraux médiévaux au comportement à long terme des verres de confinement 422
7.1. Comparaison entre altération naturelle et altération expérimentale 422
7.1.1. Structure des pellicules d'altération 422
7.1.2. Compositions chimique et minéralogique 424
7.1.2.1. Comparaison expériences de lixiviation / verres archéologiques 424
7.1.2.1.1. Le gel de silice hydraté 425
7.1.2.1.2. La phase de phosphate de calcium 426
7.1.2.1.3. Les oxydes de manganèse 428
7.1.2.2. Comparaison expériences de lixiviation / vitraux sur verrières 428
7.1.3. Comportement des éléments à l'altération 430
7.1.4. Comparaison des cinétiques d'altération 432
7.1.5. Comparaison avec l'altération de verres modèles de la littérature 434
7.2. Comportement à long terme des verres de confinement 435
Bibliographie 437
Annexes 451

Liste des figures

Figure 2-1: Les réglementations sur les déchets. Période 1992-2002 (d'après un article de Cécile Guérin paru dans Industries et Techniques de décembre 1995, n°766, pages 42-44).....47
Figure 3-1 : Vue schématique de la diffraction d'un objet cristallisé.....58
Figure 3-2 : Schéma de la sonde ionique CAMECA IMS 3f 69
Figure 4-1: Variation de volume des différentes phases en fonction de la température (Scholze, 1980). Tf est la température de fusion du cristal et Tg la température de transition vitreuse.....79
Figure 4-2: Représentation bi-dimensionnelle d'un réseau silicaté a) d'après le modèle CRN (Continuous Random Network) de Zachariasen, 1932, b) d'après le modèle MRN (Modified Random Network) de Greaves et al., 1981.....83
Figure 4-3: Déroulement d'une réaction élémentaire selon la théorie de l'état transitoire. La réaction irréversible A+B ⇨ AB nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel. Le complexe activé AB* correspond à l'état de plus haute énergie du système. La décomposition du complexe activé en produits de la réaction est une étape irréversible.....87
Figure 4-4: Représentation schématique des différents domaines constituant un verre altéré: gel hydraté riche en silice, produits précipités et zone d'échange ionique située à l'interface verre sain-verre altéré. Inspiré de Vernaz et Jacquet-Francillon, 1997. 98
Figure 5-1: Compositions chimiques des verres de vitraux de Digne, Marseille, Rouen, Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux, reportées dans un diagramme SiO_2-CaO-Na_2O+K_2O. Les compositions sont exprimées en pourcentage massique d'oxyde. Les carrés correspondent aux vitraux altérés sur verrières, les ronds aux vitraux enfouis. On distingue trois familles principales:1) les verres sodiques, pauvres en calcium et riches en silice (Rouen); 2) les verres calciques et potassiques, pauvres en silice (Oppenheim et Meissen); 3) les verres potassiques (Digne, Marseille, Tours, Evreux et Rouen).....113
Figure 5-2: Compositions chimiques des verres de vitraux de Digne, Marseille, Rouen, Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux, reportées dans un diagramme Na2O-CaO-MgO+K2O. Les compositions sont exprimées en pourcentage massique d'oxyde. On distingue également les trois familles principales: sodique, potassique et calcique. D'après Gratuze et al., 1997, les verres sodiques ont été confectionnés à partir d'un fondant sodique d'origine minérale (natron) Un verre bleu de Chartres a été reporté pour comparaison...113
Figure 5-3: Covariogramme des lamines présentes dans le vitrail vert de Digne (DV) obtenu par traitement d'images sur des clichés MEB en électrons rétrodiffusés identiques à la Photographie 5-39. Ce covariogramme traduit les variations de rythmicité des lamines constituant la pellicule d'altération de l'échantillon. La surface grisée correspond à un second front de lamines recoupant le premier en discordance et visible sur la Photographie 5-28. 117
Figure 5-4: Représentation schématique des différents modes d'altération observés sur les vitraux médiévaux..120

Figure 5-5: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg Echantillon archéologique potassique DR de Digne. 127
Figure 5-6: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique potassique RVF de Rouen. 128
Figure 5-7: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique potassique RV de Rouen. 128
Figure 5-8: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique potassique SVI de Marseille. 129
Figure 5-9: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon sur verrière potassique To3 de Tours. 129
Figure 5-10: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Mn, Cu, Pb et Ba. Echantillon archéologique DR de Digne. 133
Figure 5-11: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Mn, Cu, Pb, Zn et Ba. Echantillon archéologique DV de Digne. 133
Figure 5-12: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique parallèlement à la surface du verre. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Mn, Co, Cu, Pb et Ba à l'intérieur de phases riches en manganèse. Echantillon archéologique DB de Digne. 134
Figure 5-13: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P, des éléments en traces Cr, Ni et As et de deux terres rares, La et Ce. Echantillon archéologique DV de Digne. 135
Figure 5-14: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Cu, Zn et Ba. Echantillon archéologique SVJ de Marseille. 136
Figure 5-15: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si et P et des éléments en traces Mn, Zn, Cu et Pb. Echantillon sur verrière To3 de Tours. 136
Figure 5-16: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, et P, des éléments légers H, S et C. Echantillon archéologique DV de Digne. 138
Figure 5-17: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, K et Ca, des éléments légers H, S et C. Echantillon sur verrière To2 de Tours. 138

Figure 5-18: Comportement de l'hydrogène mesuré à la sonde ionique dans le verre sain de l'échantillon DV de Digne. 139
Figure 5-19: Comportement de l'hydrogène mesuré à la sonde ionique dans le verre sain de l'échantillon DB de Digne. 139
Figure 5-20: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, K et Ca, des éléments légers H, S et C. Echantillon sur verrière To3 de Tours. 140
Figure 5-21: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique RBa de Rouen. Le titane est proche de la limite de détection. 142
Figure 5-22: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique de Vienne. Le titane est proche de la limite de détection. 142
Figure 5-23: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement du sodium et de l'hydrogène. Echantillon archéologique RBa de Rouen. 143
Figure 5-24:Cartographie d'émission X réalisée à la sonde électronique par balayage faisceau sur un verre archéologique bleu de Digne (DB). La surface du verre est située sur le haut du cliché. a) image en électrons rétrodiffusés, b) image du silicium, c) image de l'aluminium (corrélé à Si), d) image du phosphore (anti-corrélé à Si), e) image du manganèse concentré dans les zones lourdes f) image du calcium (corrélé à P). Noter la présence de grisailles à la surface du verre matérialisant la surface originelle du vitrail. 146
Figure 5-25: Profils chimiques réalisés au MET analytique perpendiculairement à la lamination (Photographie 5-41). Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ca et P, des éléments en traces Cu et Pb et du soufre. Echantillon archéologique DV de Digne. 147
Figure 5-26: Diffractogramme de rayons X de la pellicule d'altération d'un verre rouge (Op2)de la cathédrale Ste-Catherine d'Oppenheim mettant en évidence la présence de calcite et de quartz. Les distances d(hkl) sont également reportées en Å. Les raies attribuées au quartz peuvent être expliquées par un début de réorganisation cristalline du gel de silice hydraté, ou plus vraisemblablement à la présence d'aérosols. ...150
Figure 5-27: Corrélation calcium-phosphore dans les échantillons de DB, DV et DR de Digne. Concentrations en pourcentages atomiques. 153
Figure 5-28: Corrélation phosphore-silicium dans les échantillons de DB, DV et DR de Digne. Concentrations en pourcentages atomiques. 153
Figure 5-29: Corrélation calcium-phosphore dans les échantillons potassiques de Rouen et de Marseille. Concentrations en pourcentages atomiques. La corrélation calculée sur les échantillons de Digne est reportée pour comparaison. 154
Figure 5-30: Corrélation phosphore-silicium dans les échantillons potassiques de Rouen et de Marseille. Concentrations en pourcentages atomiques. La corrélation calculée sur les échantillons de Digne est reportée pour comparaison. 154
Figure 5-31: Corrélation calcium-phosphore dans un échantillon sodique RBa de Rouen. Concentrations en pourcentages atomiques. 155

Figure 5-32: Corrélation phosphore-silicium dans un échantillon sodique RBa de Rouen. Concentrations en pourcentages atomiques. 156
Figure 5-33: Spectres en perte d'énergie sur la transition $M_{2,3}$ de Mn dans les phases riches en manganèse de la pellicule d'altération du vitrail vert de Digne (DV). 158
Figure 5-34: Représentation schématique du phénomène de lamination rencontré dans les vitraux archéologiques. Etape1: attaque préférentielle sur la surface du verre (défauts, bulles...), formation des premières lamines centrées sur le point d'attaque. Etape2: phénomène de coalescence des lamines dû à la progression de l'altération à partir des deux stades initiaux. Etape 3: stade avancé de l'altération, développement d'une lamination sub-parallèle à la surface par recoupement des deux fronts d'altération. 161
Figure 5-35: Diagrammes de solubilité du phosphore en équilibre avec différents phosphates de calcium à 20°C.165
Figure 5-36: Modèle de la circulation des fluides dans un vitrail soumis à une altération météorique (Libourel et al., 1993). Les flèches bleues représentent le flux entrant des fluides, les flèches rouges le flux sortant des éléments lixiviés. Les fractures parallèles à l'interface, remplies de sulfates ou de carbonates précipités, agissent comme des pièges à carbone et à soufre. Seule l'eau diffuse dans le verre sain. 168
Figure 5-37: Variations isotopiques du carbone des carbonates néoformés dans la couche altérée du verre To3 de St Gatien de Tours comparées aux valeurs représentatives des eaux météoriques et de la matière organique, exprimées en ‰ (d'après Barbey et al., 1996). 171
Figure 5-38: Schémas de développement de l'altération et de la micro-fracturation. Vitraux sur verrières. 172
Figure 5-39: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction de l'énergie libre d'hydratation calculée à 25°C, pour les verres archéologiques de Digne Rouen, Marseille et Vienne. La régression linéaire a été calculée sur les verres de Rouen. 178
Figure 5-40: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des verres archéologiques de Digne Rouen, Marseille et Vienne. La régression linéaire a été calculée sur les verres de Rouen. 179
Figure 5-41: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des verres archéologiques de Digne, Rouen, Marseille et Vienne (symboles carrés). Des verres archéologiques anglais enfouis depuis 400 à 1640 ans (Cox et Ford, 1993) sont reportés pour comparaison (symboles ronds en couleur). 180
Figure 5-42: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des vitraux sur verrières de Tours (symboles carrés), Oppenheim (symbole rond) et Meissen (symbole triangulaire). La tendance observée sur les verres archéologiques est tracée en pointillés. L'avancée de l'altération calculée pour le verre bleu de Chartres est représentée par l'étoile bleue. 182
Figure 5-43: Comparaison des vitesses élémentaires de dissolution calculées à partir de données sonde électronique (carrés blancs) et ICP-AES_ICP-MS (ronds noirs) sur l'échantillon DV de Digne. 184
Figure 5-44: Logarithme népérien de la vitesse de dissolution normalisée du potassium, exprimée en $g/m^2/j$, en fonction du degré de polymérisation du verre (NBO/T). Verres archéologiques de Digne (symboles carrés), Rouen (symboles ronds), Marseille et Vienne (symboles triangulaires). La corrélation a été calculée sur les verres de Rouen. 186

Figure 5-45: Vitesses de dissolution élémentaires normalisées rapportées à la vitesse de dissolution normalisée du potassium ($v_i/v_K \equiv$ rapport de congruence par rapport au potassium). Les valeurs correspondent à la moyenne effectuée sur les vitraux potassiques DR, DB, DV, SVI, RVF, RId et RV. Les barres d'erreur correspondent à la variabilité des rapports enregistrée sur ces échantillons. 188

Figure 5-46: Logarithme népérien de la vitesse élémentaire normalisée exprimée en $g/m^2/j$ en fonction du rayon ionique des éléments Si^{4+}(IV), Al^{3+}(IV), Fe^{3+}(IV), Ti^{4+}(IV), Zr^{4+}(VI), Th^{4+}(VI), La^{3+}(VI), Ce^{3+}(VI), Gd^{3+}(VI). Les principaux éléments alcalins sont reportés pour comparaison. Echantillon DB de Digne...189

Figure 5-47: Logarithme népérien de la vitesse de dissolution totale exprimée en $g/m^2/j$, en fonction du degré de polymérisation du verre (NBO/T). Verres archéologiques de Digne (symboles carrés), Rouen (symboles ronds), Marseille et Vienne (symboles triangulaires). Les verres sodiques pour lesquels la vitesse est minimale, sont les verres les plus polymérisés (NBO/T faible). La corrélation a été calculée sur les verres de Rouen.....190

Figure 5-48: Evolution des proportions modales des phases constituant la pellicule d'altération du verre de Digne DV. Le calcul des proportions a été effectué à partir des analyses à la sonde électronique.....192

Figure 5-49: Diagramme ternaire représentant la répartition de quelques éléments parmi les trois principales phases constituant la pellicule d'altération: le gel de silice (Si gel), le phosphate de calcium (Ph) et l'oxyde de manganèse (Mn). Les échantillons représentés sont DB, DV, DR, RVF et RId. 194

Figure 5-50: Teneurs en arsenic et carbone de la pellicule altérée du verre vert de Digne (DV) en fonction de la proportion de phosphate de calcium. 196

Figure 5-51: Concentrations normalisées en hydrogène reportées en fonction de la distance à partir de l'interface verre sain - verre altéré. Les courbes en trait plein correspondent aux analyses effectuées à la sonde ionique dans la zone de diffusion. Les échantillons analysés sont des vitraux archéologiques potassiques provenant des sites de Digne (DB et DV) et Rouen (RVF). Les courbes en trait plein correspondent au calcul des concentrations en hydrogène d'après l'équation 5-8. Les coefficient d'auto-diffusion sont résumés dans le Tableau 5-18.....200

Figure 5-52: Logarithme décimal du coefficient d'auto-diffusion de l'hydrogène en fonction du degré de polymérisation du verre. Vitraux archéologiques de Rouen (RVF et RBa) et Digne (DB et DV). L'erreur commise sur la détermination de D_H est inférieure à la taille du point. 202

Figure 6-1: Représentation schématique du protocole de lixiviation sur monolithe de verre en milieu fermé non agité. 241

Figure 6-2: Représentation schématique du protocole de lixiviation sur verre broyé en mode statique et agité. .244

Figure 6-3: Représentation schématique des vitesses de dissolution initiale(Vo_i) et aux temps longs(R_i) dans un diagramme reportant la perte de masse élémentaire normalisée en fonction du temps d'altération. 252

Figure 6-4: Logarithme décimal de la perte de masse totale (NLt) en fonction du pH initial. Expériences sur monolithes à 1, 8 et 181 jours à 80°C et à 181 jours et température ambiante. 257

Figure 6-5: Rapport des NLt à pH=10 et pH=1 en fonction du temps d'altération. Expériences à 80°C sur monolithes. 258

Figure 6-6: Rapport des NLt à pH=10 et pH=1 en fonction de la température (Diagramme de type Arrhénius). Expériences à 37 jours sur monolithes.....259

Figure 6-7: Perte de masse totale normalisée en fonction du temps d'altération, pour les pH=1, ED et 10. Deux déchets vitrifiés (50 et 70% de cendres) et deux verres modèles (Vitrail K et vitrail Na) ont été testés. Expériences sur monolithes. 260
Figure 6-8: Perte de masse élémentaire normalisée de Si (g/m^2) en fonction du temps (jours). Expériences à pH=1 sur monolithes (Vit.K, 70 et 50% de cendres) pour les températures 20, 40, 60 et 80°C. 264
Figure 6-9: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. 266
Figure 6-10: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. L'atteinte de la saturation en Si est marquée par les flèches pour les verres Vit.K et 70% de cendres. 269
Figure 6-11: Diagramme de type Arrhénius pour les verres Vit.K et 70% de cendres altérés à pH=1. Les énergies d'activation ont été calculées à partir des taux de dissolution (R) du potassium et du sodium. 276
Figure 6-12: Diagramme de type Arrhénius pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=1. Les énergies d'activation présentées correspondent à la moyenne des Ea calculées à partir des vitesses initiales (Vo) du potassium et du sodium. 277
Figure 6-13: Terme pré-exponentiel (A) en fonction de l'énergie d'activation apparente (Ea) des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les Ea ont été calculées à partir des Vo_i. ..279
Figure 6-14: Rapports de congruence Al/Si, Fe/Si et Ti/Si en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les points correspondent aux rapports molaires dans la solution tandis que les traits en pointillés représentent les rapports molaires dans le verre sain.....281
Figure 6-15: Rapports de congruence Ca/Si, Mg/Si, Na/Si et K/Si en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les points correspondent aux rapports molaires dans la solution tandis que les traits en pointillés représentent les rapports molaires dans le verre sain.....282
Figure 6-16: Rapports de congruence Al/Si, Ti/Si et K/Si en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1. Verre Vit.K altéré à 20, 40 et 60°C. Les points correspondent aux rapports molaires dans la solution tandis que les traits en pointillés représentent les rapports molaires dans le verre sain. ...283
Figure 6-17: Ecart à la congruence par rapport au silicium ($(X/Si)_{sol}/(X/Si)_{verre}$) des principaux éléments constitutifs des verres étudiés en fonction de leur rayon ionique (Tableau 6-21). Expériences sur monolithes à pH=1. Verre Vit.K, conditions de saturation (80°C, 107 et 181j) et de sous-saturation (80°C, 4j et 20°C, 181j) par rapport à Si. Les éléments n'apparaissant pas dans le diagramme sont en dessous de la limite de détection. 285
Figure 6-18: Ecart à la congruence par rapport au silicium ($(X/Si)_{sol}/(X/Si)_{verre}$) des principaux éléments de transition et métaux lourds du verre en fonction de leur rayon ionique. Solutions sous-saturées (20°C) et solutions saturées en Si (60 et 80°C). Expériences sur monolithes à pH=1. Verre Vit.K. 286
Figure 6-19: Ecart à la congruence par rapport au silicium ($(X/Si)_{sol}/(X/Si)_{verre}$) des principaux éléments constitutifs des verres étudiés en fonction de leur rayon ionique (Tableau 6-21). Expériences sur monolithes à pH=1. Verre 70% de cendres, conditions de saturation par rapport à Si. Les éléments n'apparaissant pas dans le diagramme sont en dessous de la limite de détection. 287

Figure 6-20: Comportement du silicium, des éléments modificateurs et des formateurs trivalents au cours du temps et à pH=1. 289
Figure 6-21: Représentation schématique du comportement à l'altération des éléments de transition et des métaux lourds en fonction de leur rayon ionique. 292
Figure 6-22: Proportion réincorporée dans les phases secondaires des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les valeurs nommées MINEQL+ correspondent à la proportion réincorporée d'un élément après formation des phases thermodynamiquement stables. Les données réelles correspondent à la proportion d'un élément effectivement réincorporée ou retenue dans le gel. Les concentrations initiales ont été déterminées en considérant une dissolution stoechiométrique du verre. 298
Figure 6-23: Vitesses initiales de dissolution calculée à partir du potassium (Vo(K))en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=1 et 80°C. 299
Figure 6-24: Perte de masse élémentaire normalisée de Si (g/m^2) en fonction du temps (jours). Expériences à pH=10 sur monolithes (Vit.K, 70 et 50% de cendres) pour les températures 20, 40, 60 et 80°C. 301
Figure 6-25: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. ... 302
Figure 6-26: Comparaison des modèles cinétiques linéaires et paraboliques. Exemple du verre à 50% de cendres altéré à pH=10 et 80°C. Pertes de masses normalisées de Si et Al exprimées en g/m^2, en fonction de la racine du temps ou du temps exprimé en jours. 304
Figure 6-27: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. ... 307
Figure 6-28: Pertes de masse normalisées du calcium exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. 308
Figure 6-29: Diagrammes de solubilité des éléments Zn, Pb, Sn, Cu, Sb et As en équilibre avec les phases solides susceptibles de les incorporer à 80°C. Les concentrations molaires des éléments issus de l'altération des verres Vit.K (carrés noirs), Vit.Na (carrés blancs), 50% (ronds noirs) et 70% de cendres (ronds blancs) à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 sont également reportées en fonction du pH final de la solution. 312
Figure 6-30: Diagrammes de solubilité des éléments Cr, Ni et Cd en équilibre avec les phases solides susceptibles de les incorporer à 80°C. Les concentrations molaires des éléments issus de l'altération des verres Vit.K (carrés noirs), Vit.Na (carrés blancs), 50% (ronds noirs) et 70% de cendres (ronds blancs) à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 sont également reportées en fonction du pH final de la solution. 313
Figure 6-31: Pertes de masse normalisées du baryum, zinc et plomb en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. 314
Figure 6-32: Evolution des énergies d'activation apparentes calculées à partir des alcalins (Na pour les verres 50 et 70% de cendres, K pour le verre Vit.K), en fonction du temps d'altération. Expériences à pH=10 sur monolithes. 318
Figure 6-33: Perte de masse élémentaire normalisée de Si (g/m^2) en fonction du temps (jours). Expériences à pH=ED sur monolithes (Vit.K, 70 et 50% de cendres) pour les températures 20, 40, 60 et 80°C. 321
Figure 6-34: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=ED et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres... 323

Figure 6-35: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=8 et 80°C. Verres Vit.K et 50% de cendres. 323
Figure 6-36: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=ED et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres...325
Figure 6-37: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=8 et 80°C. Verres Vit.K et 50% de cendres. 326
Figure 6-38: Pertes de masse normalisées du baryum et du zinc en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=ED et 8 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. 328
Figure 6-39: Diagramme de type Arrhénius pour le verre Vit.K altéré à pH=ED. Les énergies d'activation ont été calculées à partir des taux de dissolution paraboliques(k_i) du potassium et du silicium. 329
Figure 6-40: Logarithme décimal des vitesses de dissolution des verres Vit.K et 70% de cendres en fonction du pH initial de la solution. Expériences sur poudres à 80°C pendant 14 et 28 jours à différents rapports S/V. Les vitesses de dissolution sont calculées à partir de l'alcalin le plus abondant dans le verre sain. 331
Figure 6-41: Diagramme de type Arrhénius pour les verres Vit.K et 70% de cendres altérés à pH=1, 3, ED et 10 pendant 28 jours. Les vitesses de dissolution reportées sont celles du potassium (Vit.K) et du sodium (70% de cendres). 332
Figure 6-42: Vitesses de dissolution normalisées instantanées de Si, Na, Sn et Zn en fonction du rapport S/V. Expériences à pH=1 et 10, 80°C sur le verre 70% de cendres altéré pendant 14 et 28 jours. 333
Figure 6-43: Pertes de masse normalisées des principaux éléments constituant les verres Vit.K et Vit.Na. Expériences sur monolithes à 80°C, pendant 8 jours et à pH=1, ED et 10. 336
Figure 6-44: Epaisseurs réelles de la pellicule d'altération mesurées sur sections polies en fonction de l'épaisseur apparente déterminée à partir des expériences de lixiviation. Verre Vit.K altéré à pH=1 et 80°C. Expériences sur monolithes. 341
Figure 6-45: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique dans la pellicule d'altération perpendiculairement à la surface du verre. Comportement des éléments majeurs Si, Al, P, Ca, Mg, Na, K, Ti et Fe et des éléments en traces Mn, Zn et Pb. Les concentrations sont exprimées en pourcentage atomique. Verre Vit.K altéré à pH=1, 80°C pendant 181 jours. Expériences sur monolithes. La partie grisée correspond à l'espace entre la pellicule d'altération et le verre sain lié à la confection de l'échantillon. 345
Figure 6-46: Profils d'intensité d'émission X de Si, Ca, P et Fe réalisés perpendiculairement à la surface du verre sur la pellicule d'altération du verre 70% de cendres. Expérience à pH=1, 80°C et 181 jours sur monolithes.346
Figure 6-47: Concentrations en pourcentage atomique de Si, Fe et Ti en fonction de P dans la pellicule d'altération du Vit.K altéré pendant 181 jours à pH=1 et 80°C. Expériences sur monolithes. Les concentrations ont été déterminées par sonde électronique. 346
Figure 6-48: Diagramme de solubilité de Ca, Al et Fe en équilibre avec leur phase phosphatée à 80°C. Les concentrations molaires en solution de Ca, Al et Fe issues de l'altération du verre Vit.K à 80°C et pendant 181 jours sont également reportées en fonction du pH de la solution. 347
Figure 6-49: Diagramme ternaire en pourcentage atomique de Si, Ca et P. Analyses par sonde électronique (SE) et MET des pellicules d'altération présentes sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. 350

Figure 6-50: Diagrammes ternaires en pourcentage atomique de a) Al, Ca et P et b) Mg, Ca et P. Analyses par sonde électronique (SE) et MET des pellicules d'altération présentes sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. 351
Figure 6-51: Concentrations atomiques en calcium en fonction des teneurs en phosphore des pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. Les symboles pleins correspondent aux analyses par sonde électronique, les symboles vides aux analyses par MET. La stoechiométrie de l'hydroxyapatite est représentée en grisé. 357
Figure 6-52: Diagramme ternaire Si-P-Ca (pourcentages atomiques). Détail du diagramme de la Figure 6-49 dans la zone Si(50%)-P(30 à 80%). La stoechiométrie de l'hydroxyapatite est également reportée. Les rectangles noirs correspondent à la stoechiométrie de l'hydroxyapatite substituée (Taux de substitution Si-P: 10, 15 et 20%). 358
Figure 6-53: Diagrammes de solubilité du phosphore en équilibre avec différents phosphates de calcium à 80°C. Les concentrations molaires de phosphore issu de l'altération durant 181 jours des verres Vit.K (carrés noirs), 50% (ronds noirs) et 70% de cendres (ronds blancs) à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 sont également reportées en fonction du pH final de la solution. 359
Figure 6-54: Exemple de cratère réalisé à la sonde ionique (CAMECA IMS 3f modifié CRPG) sur le verre Vit.K altéré à pH=1, 80°C et pendant 1 jour. a) Cliché MEB en électrons secondaires. b) Profil obtenu sur le verre Vit.K altéré pH=ED, 80°C et pendant 4 jours, à partir d'un profilomètre (Ecole des Mines de Nancy). Le pic situé à la distance 150µm correspond à une abrasion préférentielle due à l'accroche du faisceau en raison de la proximité de la surface métallisée (Sylvain Weber, comm. pers.).....363
Figure 6-55: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=1 et 80°C pendant 12 heures à 56 jours. Les concentrations de Na, K et Ca sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^{1}H/^{30}Si$). 365
Figure 6-56: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Sn, Ba, Pb et Cl) et de deux majeurs (K et Ca) dans la pellicule d'altération du verre Vit.K altéré à pH=1 et 80°C pendant 12 heures, 1, 2 et 4 jours. Les concentrations sont normalisées (C/Co).....367
Figure 6-57: Distances d'appauvrissement normalisées au calcium (d_i/d_{Ca}) en fonction du rayon ionique des éléments Fe, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb, Ba et K (Tableau 6-21). Les distances ont été mesurées à $(i-i_{min})/(i_{min}-i_{max})=0,5$ à partir des profils réalisés à la sonde ionique sur le verre Vit.K altéré à pH=1, 80°C pendant 12 heures, 1, 2 et 4 jours (Tableau 6-43). 369
Figure 6-58: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn) et de deux majeurs (Na et Ca) dans la pellicule d'altération du verre 50% de cendres altéré à pH=1 et 80°C pendant 4 jours. Les concentrations sont normalisées (C/Co). 370
Figure 6-59: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=1 et 80°C pendant 2 jours. Les concentrations de Na, K et Ca sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^{1}H/^{30}Si$). 372
Figure 6-60: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=10 et 80°C pendant 12 heures à 4 jours. Les concentrations de Na, K et Ca

sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^{1}H/^{30}Si$). 375
Figure 6-61: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Sn, Ba, Pb) dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=10 et 80°C pendant 2 et 4 jours respectivement. Le comportement de certains majeurs (Na, K, Ca, Mg, Al et P) est également reporté pour le verre Vit.K. Les concentrations sont normalisées (C/Co). 376
Figure 6-62: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=ED et 80°C pendant 12 heures à 8 jours et 12 heures à 4 jours respectivement. Les concentrations de Na, K et Ca sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^{1}H/^{30}Si$). 380
Figure 6-63: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Sn, Ba, Pb) dans la pellicule d'altération du verre Vit.K altéré à pH=ED et 80°C pendant 4 jours. Le comportement de certains majeurs (Na, K, Ca, Mg, Al et P) est également reporté. Les concentrations sont normalisées (C/Co). 380
Figure 7-1: Concentrations atomiques du gel de silice hydraté normalisées aux concentrations atomiques dans le verre sain. Comparaison entre le gel des vitraux archéologiques de Digne et Rouen et celui du verre Vit.K altéré pendant 181 jours à 80°C et pH=1, ED et 10. 425
Figure 7-2: Rapports de congruence moyens par rapport au potassium des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 pendant 181 jours. Les barres d'erreur correspondent à la variabilité rencontrée aux différents pH. 430
Figure 7-3: Comparaison entre les pertes de masse normalisées de Si et Ca déduites des expériences de lixiviation en mode statique (pH=ED et 8) sur le verre Vit.K à température ambiante, et celles calculées à partir des verres archéologiques de Digne (zones grisées). 432

Liste des tableaux

Tableau 3-1 : Limites de détection en ICP-ES ou ICP-MS 64
Tableau 3-2 : Eléments dosés au Laboratoire de Chimie 65
Tableau 3-3 : Liste des standards de minéraux utilisés à la microsonde électronique CAMECA SX-50.....66
Tableau 3-4 : Incertitudes sur les mesures à la microsonde électronique SX-50. Exemple d'une analyse sur la partie saine d'un vitrail vert de Digne (DV). Les éléments majeurs ont été analysés à 6nA et les éléments en traces (à partir de Ti) à 30nA. Les concentrations en italique se trouvent en dessous des concentrations minimales détectables. 67
Tableau 3-5: Rendements ioniques calculés à partir des analyses réalisées sur un verre potassique synthétique (Vit.K). Les rendements ioniques calculés par Hinton, 1990 sur un verre standard (NBS 610) sont donnés pour comparaison. 70
Tableau 4-1: Valence (Z), coordinence, rayon ionique, coefficient d'expansion linéaire $\bar{\alpha}$ à 1773K, distance moyenne cation-oxygène à 298 et 1773K et force de liaison (Z/R2) à 298K, donnés pour quelques cations en milieu liquide et verre silicaté (d'après Brown et al., 1995). 82
Tableau 4-2: Energies libres d'hydratation des différents constituants du verre établies pour des réactions d'hydratation se déroulant à pH≤10. 99
Tableau 5-1: Tableau récapitulatif décrivant les échantillons de vitraux sur verrières de Oppenheim, Tours, Meissen et Evreux. 106
Tableau 5-2: Tableau récapitulatif décrivant les échantillons de vitraux archéologiques des sites de Digne, Marseille et Rouen. 106
Tableau 5-3: Composition des verres de vitraux altérés sur verrières, déterminée par sonde électronique. Sites de Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux. Un verre bleu de Chartres (Ch) est donné pour comparaison. 112
Tableau 5-4: Analyse chimique par ICP-ES et ICP-MS et/ou microsonde électronique des verres de vitraux archéologiques provenant des sites de Digne, Marseille et Rouen. 112
Tableau 5-5: Composition chimique globale des parties saine et altérée des verres archéologiques potassiques bleu (DB) et vert (DV) de Digne, incolore (RId), vert (RV) et vert foncé (RVF) de Rouen, jaune (SVJ) de Marseille, déterminée par ICP-AES et ICP-MS ou par microsonde électronique. Les terres rares sont représentées en gras et italique. 122
Tableau 5-6: Composition chimique globale des parties saine et altérée d'un verre sodique archéologique de Rouen (RBa) déterminée par microsonde électronique. 125
Tableau 5-7: Composition chimique des parties saine et altérée d'un verre plat à fondant sodique provenant de Vienne (Isère). Analyse effectuée à la microsonde électronique. 141
Tableau 5-8: Composition chimique du gel de silice hydraté analysé à la microsonde électronique sur 5 verres de Tours, 2 verres d'Oppenheim et un verre de Meissen. 150

Tableau 5-9: Composition chimique des phases lourdes observées à proximité de la surface ou des fractures dans les échantillons de Digne (DB, DV et DR) et Rouen (RId, RV et RVF). Analyses réalisées à la sonde électronique.(l.d.: limite de détermination).....156
Tableau 5-10: Avancée de l'altération exprimée en micromètres par an pour les verres sodiques et potassiques, enfouis dans le sol (Digne, Marseille, Rouen et Vienne) ou altérés sur verrières (Oppenheim, Tours et Meissen). Les verres sodiques sont notés en gras. 160
Tableau 5-11: Compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène des carbonates de la couche altérée d'un verre bleu de Tours (To 3). D'après Barbey et al., 1996.....170
Tableau 5-12: Energie libre standard d'hydratation (ΔG_{hyd}), degré de polymérisation (NBO/T) et densité du verre sain des principaux échantillons de verres archéologiques et sur verrières. Sites archéologiques de Digne, Rouen, Vienne et Marseille. Vitraux sur verrières de Tours, Oppenheim, Meissen et Chartres. 176
Tableau 5-13: Vitesses de dissolution élémentaires (v_i), rapports de congruence par rapport à l'alcalin le plus abondant (v_i/v_{Na} ou v_i/v_K selon que le verre est sodique ou potassique) et vitesses totales de dissolution (V_t). Les vitesses sont normalisées (Equation 5-8) et exprimées en $g/m^2/j$. Les données présentées ont été calculées à partir d'analyses à la sonde électronique (SE) ou par ICP-AES et ICP-MS (ICP). Les données en gras correspondent à un enrichissement de l'élément dans le verre altéré par rapport au verre sain provenant vraisemblablement d'une contribution du milieu extérieur. 185
Tableau 5-14: Récapitulatif des compositions des phases principales constituant la pellicule d'altération des échantillons DV, DB et DR de Digne et RVF et RId de Rouen. Le calcul a été effectué à partir des analyses à la sonde électronique. A ce titre, les valeurs sont à considérer comme des ordres de grandeur. La mention tr. signifie que l'élément est à l'état de traces. l.d. signifie que les concentrations n'ont pas pu être déterminées par sonde électronique. 193
Tableau 5-15: Récapitulatif des coefficients de partage mesurés entre les gel de silice (Si), la phase phosphatée (Ph) et l'oxyde de manganèse (Mn). Echantillons DV, DB et DR de Digne et RVF et RId de Rouen. Les mentions Mn ou Ph signifient que l'élément est entièrement partagé dans le phosphate ou l'oxyde de manganèse. 197
Tableau 5-16: Proportion des phases principales constituant la pellicule d'altération des échantillons DV et DB de Digne, RVF et RId de Rouen. 198
Tableau 5-17: Comparaison entre la composition de la pellicule d'altération déduite de la composition des différentes phases la constituant, et la composition réelle mesurée par ICP-AES et ICP-MS. Deux échantillons de Digne (DV et DB) et de Rouen (RVF et RId) sont présentés. 198
Tableau 5-18: Paramètres utilisés pour la modélisation des profils en hydrogène réalisés dans le verre sain des vitraux DV, DB, RVF et RBa. "a" correspond à la vitesse d'avancée de l'interface verre sain - verre altéré, "C_1" à la concentration en hydrogène minimale du verre sain, "C_2" à la concentration maximale et "D" au coefficient d'auto-diffusion de l'hydrogène. 201
Tableau 6-1: Composition chimique de deux déchets vitrifiés (50 et 70% cendres de REFIOM) et de deux vitraux synthétiques (sodique et potassique). Les majeurs ont été analysés par ICP-AES, les traces par ICP-MS, le soufre par coulométrie à impulsions, le chlore par absorptiométrie et le fluor par potentiométrie à électrode spécifique. Le degré de polymérisation des verres est exprimé par NBO/T. 245

Tableau 6-2: Dimensions et masses moyennes des disques de verres utilisés pour les expériences de lixiviation en mode statique non agité. 246
Tableau 6-3: Surfaces spécifiques (m^2/g) mesurées par adsorption de Kr à 77K. Vitrail potassique et verre de stabilisation à 70% de cendres. 246
Tableau 6-4: Précision analytique et reproductibilité des analyses par ICP-AES sur une solution étalon acidifiée à HNO_3 0,1N. La concentration mesurée correspond à une moyenne de quatre analyses. 248
Tableau 6-5: Précision analytique et reproductibilité des analyses de Na et K par ICP-AES sur une solution de concentration connue. La concentration mesurée correspond à une moyenne de dix analyses. La solution étalon (point haut) est identique pour chaque analyse et contient 10mg/l de Na et K. Le blanc (point bas) est une solution d'eau déminéralisée et distillée. Toutes les solutions ont été acidifiées à HNO_3 0,1N. 249
Tableau 6-6: Comparaison des pH initiaux et finaux mesurés à température ambiante (pH-mètre Tacussel PHN78). Expériences sur monolithes. 255
Tableau 6-7: Pertes de masse totales normalisées (NLt) exprimées en g/m^2 et mesurées sur les expériences sur monolithes à 181 jours. 261
Tableau 6-8: Taux de dissolution totaux exprimés en $g/m^2/j$ et mesurés sur les expériences sur monolithes à 80°C et pH=1, ED et 10. Les durées données correspondent aux conditions utilisées pour le calcul du taux. 262
Tableau 6-9: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=1 sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si. 263
Tableau 6-10: Taux de dissolution élémentaires R_i exprimés en $g/m^2/j$ des principaux formateurs de réseau. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes (Vit.K et 70% de cendres). Ces vitesses correspondent à la pente décrite par les NLi entre 56 et 181 jours. 265
Tableau 6-11: Vitesses initiales de dissolution exprimées en $g/m^2/j$ des principaux formateurs de réseau. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes. Les vitesses données pour le verre 70% de cendres ont été calculées à partir de courbes extrapolées et doivent donc être considérées comme des ordres de grandeur.267
Tableau 6-12: Taux de dissolution élémentaires R_i exprimés en $g/m^2/j$ de Na, K, Ca et Mg. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes (Vit.K, 50 et 70% de cendres). Ces vitesses correspondent à la pente décrite par les NLi entre 56 et 181 jours. Pour le verre à 50% de cendres, le R_i est équivalent au Vo_i. 270
Tableau 6-13: Vitesses initiales de dissolution exprimées en $g/m^2/j$ de Na, K, Ca et Mg. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes. Les vitesses données pour le verre 70% de cendres ont été calculées à partir de courbes extrapolées et doivent donc être considérées comme des ordres de grandeur. 270
Tableau 6-14: Epaisseur calculée de la pellicule d'altération (EE(K)-EE(Si)) et épaisseur apparente de l'altération calculée à partir du potassium (EE(K)) exprimées en µm. Verres 50, 70% de cendres et Vit.K altérés à pH=1 pendant 181 jours. Expériences sur monolithes. 271
Tableau 6-15: Taux de dissolution élémentaires, exprimés en $g/m^2/j$, des principaux éléments en traces pour les verres Vit.K et 70% de cendres. Expériences à pH=1 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. Concernant le verre à 50% de cendres, $R_i=Vo_i$. 273

Tableau 6-16: Vitesses initiales de dissolution élémentaires, exprimées en g/m^2/j, des principaux éléments en traces pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=1 et aux températures 20, 40, 60 et 80°C sur monolithes. 273

Tableau 6-17: Taux de dissolution élémentaires, exprimés en g/m^2/j, des principaux formateurs et modificateurs de réseau pour les verres Vit.K et 70% de cendres. Expériences à pH=1 sur monolithes. Les données pour lesquelles le coefficient de corrélation r^2 est inférieur à 0,95 sont représentées en italique. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. L'annotation "Sat.Si" indique les conditions expérimentales pour lesquelles la saturation en silice est atteinte.....275

Tableau 6-18: Vitesses initiales de dissolution élémentaires, exprimées en g/m^2/j, des principaux formateurs et modificateurs de réseau pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=1 et aux températures 20, 40, 60 et 80°C sur monolithes. Les données pour lesquelles le coefficient de corrélation r^2 est inférieur à 0,9 sont représentées en italique. 277

Tableau 6-19: Energie d'activation (Ea), terme pré-exponentiel (A) et coefficient de corrélation obtenus à partir des vitesses initiales (Vo_i) des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=1 sur monolithes. 278

Tableau 6-20: Avancées maximales de l'altération exprimées en µm par jour pour les verres Vit.K, 70 et 50% de cendres. Les avancées ont été calculées à partir des vitesses initiales (Voi) et des taux de dissolution (Ri) des éléments les plus labiles. 280

Tableau 6-21: Valence, coordinence et rayon ionique considérés des principaux éléments constitutifs des verres étudiés. D'après Whittacker et Muntus, 1970. 284

Tableau 6-22: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=10 sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si.....301

Tableau 6-23: Taux de dissolution élémentaires de Si et Al, exprimés en g/m^2/ j, pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période de temps sur laquelle les corrélations ont été calculées est 37-181 jours. * : calcul effectué sans les données à 56 jours. 303

Tableau 6-24: Paramètres paraboliques de Si et Al pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en g/m^2/j$^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 jours. 305

Tableau 6-25: Taux de dissolution élémentaires de Ca, Na et K, exprimés en g/m^2/ j, pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période de temps sur laquelle les corrélations ont été calculées est 37-181 jours. * : calcul effectué sans les données à 56 jours.....308

Tableau 6-26: Paramètres paraboliques de Ca, Na et K pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en g/m^2/j$^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 jours. 309

Tableau 6-27: Paramètres paraboliques des principaux éléments en traces pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en g/m^2/j$^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 8 jours. †: calcul effectué de 4 à181j sans les données à 37 jours. 315

Tableau 6-28: Paramètres paraboliques correspondant à la perte de masse totale (NL_t) des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k_t en $g/m^2/j^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 jours....317
Tableau 6-29: Energies d'activation apparentes exprimées en kJ/mol et calculées à partir des vitesses élémentaires instantanées (v_i) de Si, Na et K. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes.317
Tableau 6-30: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=ED sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si. 320
Tableau 6-31: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=8 sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si. 320
Tableau 6-32: Paramètres paraboliques de Si et Al pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=ED sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en $g/m^2/j^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 et 56 jours....322
Tableau 6-33: Paramètres paraboliques de Mg, Ca, Na et K pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=ED sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en $g/m^2/j^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 et 56 jours. 325
Tableau 6-34: Pertes de masse normalisées (NLi), exprimées en g/m^2, des principaux éléments en traces pour les expériences à 80°C et 181 jours menées sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences sur monolithes à pH=ED et 8. l.d.: limite de détection. 328
Tableau 6-35: Composition chimique en pourcentage atomique des verres Vit.K et Vit.Na. 335
Tableau 6-36: Pertes de normalisées du sodium et du potassium (g/m^2). Verres Vit.K et Vit.Na altérés pendant 8 jours à 80°C et à pH=1, ED et 10. Expériences sur monolithes. 335
Tableau 6-37: Composition chimique moyenne de la pellicule d'altération développée à pH=1 sur les verres Vit.K et 70% de cendres altérés pendant 181 jours. Hormis Sn, l'ensemble des éléments en traces sont en limite de détection (l.d.). La composition déterminée sur le verre à 70% de cendres correspond à une seule analyse. La composition déterminée sur le verre Vit.K correspond à la moyenne des points du profil réalisé dans la pellicule d'altération; la précision correspond à l'écart-type calculé sur 50 points. n.d.: non dosé. 344
Tableau 6-38: Composition chimique moyenne calculée sur une base anhydre du gel de silice analysé par MET (excepté pour Vit.K, pH=ED: analyse par sonde électronique). Expériences sur monolithes. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et à 80°C pendant 181 jours. 353
Tableau 6-39: Ecart de la stoechiométrie du gel de silice par rapport au verre sain ($(X/Si)_{gel}/(X/Si)_{verre}$) pour les principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. 354
Tableau 6-40: Composition chimique moyenne calculée sur une base anhydre des cristaux de phosphates de calcium analysés par MET. Expériences sur monolithes. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et à 80°C pendant 181 jours. 356
Tableau 6-41: Stoechiométrie cristaux de phosphates de calcium analysés par sonde électronique et MET sur les pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres lixiviés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181

jours. Le rapport "Ca/P" correspond à la pente de la régression linéaire calculée à partir des concentrations en Ca et P des pellicules d'altération. "Ca à P=0" correspond à l'ordonnée à l'origine et renseigne sur les teneurs relatives en calcium du gel de silice. 357

Tableau 6-42: Réflexions principales mesurées à partir des clichés de diffraction des électrons obtenus sur les phases cristallisées riches en calcium et phosphore des pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres lixiviés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. Les réflexions obtenues sont à comparer à celles d'une hydroxyapatite synthétique et d'une hydroxyapatite contenue dans la pellicule d'altération d'un verre SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5 altéré pendant 1 journée à 40°C dans une solution HCl et Hydroxymethylaminométhane (pH=7,4) (Ehret et al., 1986). 360

Tableau 6-43: Distances d'appauvrissement normalisées au calcium (d_i/d_{Ca}) calculées à $(i-i_{min})/(i_{min}-i_{max})=0,5$ à partir des profils en profondeur réalisés sur le verre Vit.K altéré à pH=1 et 80°C pendant 12heures, 1, 2 et 4 jours. 368

Tableau 7-1: Comparaison des compositions du gel de silice analysé sur les verres archéologiques de Digne (DV, DB, DR) et Rouen (RVF, RId) et sur le verre Vit.K altéré à 80°C pendant 181 jours et à pH=ED et 10. l.d.: limite de détermination. Analyses par sonde électronique ou MET. Les compositions ont été calculées sur une base anhydre. 425

Tableau 7-2: Comparaison des compositions du phosphate de calcium analysé sur les verres archéologiques de Digne (DV, DB, DR) et Rouen (RVF, RId) et sur le verre Vit.K altéré à 80°C pendant 181 jours et à pH=ED et 10. l.d.: limite de détermination. Analyses par sonde électronique ou MET. Les compositions ont été calculées sur une base anhydre.....426

Tableau 7-3: Comparaison des compositions du gel de silice analysé sur les vitraux de Tours, Oppenheim et Meissen altérés sur verrières, et sur le verre Vit.K altéré à 80°C pendant 181 jours et à pH=1. l.d.: limite de détermination. Analyses par sonde électronique. 428

Liste des photographies

Photographie 5-1: Observation à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre incolore d'Oppenheim (Op1). Noter la présence à la surface de puits de corrosion et d'une pellicule grise provoquant l'opacification du verre. 210

Photographie 5-2: Observation à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre incolore d'Oppenheim (Op1). Noter la présence du plomb de sertissage à la base du fragment ainsi que la présence de puits de corrosion dispersés sur la surface du verre. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm. . 210

Photographie 5-3: Observation à la loupe binoculaire d'une section réalisée sur un verre orange de Tours (To6). Détail de la pellicule d'altération développée sur la face interne du vitrail soumise aux eaux de condensation. Noter la présence de piqûres éparses à la surface du verre. Noter également l'aspect lenticulaire de la pellicule d'altération encore dépourvue de fracturation. 212

Photographie 5-4: Observation à la loupe binoculaire d'une section réalisée sur un verre orange de Tours (To6). Détail de la pellicule d'altération développée sur la face externe du vitrail soumise aux agents atmosphériques et provoquant l'opacification du verre. Noter l'étendue de l'altération comparée à celle observée sur la face interne. 212

Photographie 5-5: Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Noter la complète opacification du verre et la présence de puits de corrosion. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm. 214

Photographie 5-6: Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre archéologique sodique incolore de Rouen (RIb). Noter la présence d'une fine couche de corrosion donnant naissance à des phénomènes d'irisation. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm. 214

Photographie 5-7: Vue en section d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Noter la présence d'une épaisse pellicule d'altération (»1mm) d'aspect laiteux et entourant le fragment. La pellicule d'altération d'un verre rouge (DR en bas du cliché) et d'un verre bleu (DB à droite du cliché) de Digne est également visible sur ce cliché. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm. Les parties dorées visibles sur les différents échantillons sont des reliquats de la métallisation à l'or effectuée pour les analyses SIMS. 216

Photographie 5-8: Vue en section d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Détail de la pellicule d'altération. Noter la présence d'une lamination sub-parallèle à la surface ainsi que la présence de produits noirs localisés à proximité de celle-ci. Les fractures observées ont essentiellement été acquises lors de la confection de l'échantillon. Les parties dorées visibles sur les différents échantillons sont des reliquats de la métallisation à l'or effectuée pour les analyses SIMS. 216

Photographie 5-9: Vue globale et en section d'un verre archéologique potassique de Rouen (RA) entièrement altéré. Noter la présence d'une lamination sub-parallèle à la surface ainsi que la présence de produits noirs localisés à proximité de celle-ci et à l'intérieur des quelques rares micro-fractures. Noter également la présence d'un reliquat de verre sain orange au centre du verre. 218

Photographie 5-10: Vue en section d'un verre archéologique potassique de Rouen (RA) entièrement altéré. Détail de la pellicule d'altération. Noter l'organisation dendritique des produits noirs localisés à proximité de la surface et des quelques rares micro-fractures. 218
Photographie 5-11: Vue de surface d'un verre orange de Tours (To6) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Noter la présence de micro-cratères dispersés à la surface. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 350. 220
Photographie 5-12: Vue de surface d'un verre bleu d'Oppenheim (Op3) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 20. 220
Photographie 5-13: Vue de surface d'un verre orange de Tours (To6) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Noter la présence de micro-cratères s'organisant de façon concentrique, dévoilant une lamination. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 000. 220
Photographie 5-14: Vue de surface d'un verre orange de Tours (To6) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Noter la présence d'un réseau polygonal de micro-fractures affectant la pellicule d'altération. Noter également la présence de micro-organismes. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 100. 220
Photographie 5-15: Vue à fort grossissement des produits d'altération présents à la surface d'un verre orange de Tours (To6). S1) correspond à un gel hydraté riche en silice et S2) marque la présence de cristaux de gypse (CaSO4.2H2O). Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 000. 222
Photographie 5-16: Vue en détail de cristaux de gypse (CaSO4.2H2O) formés à la surface d'un verre orange de Tours (To6). Noter la structure en feuillets caractéristique du gypse. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 3 000. 222
Photographie 5-17: Vue en détail de cristaux de calcite (CaCO3) formés à la surface d'un verre bleu d'Oppenheim (Op3). Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 000. 222
Photographie 5-18: Vue en détail de cristaux de syngénite (K2Ca(SO4)2-H2O) formés à la surface d'un verre vert de Meissen (Me). Noter la structure tabulaire des cristaux de syngénite. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 800.....222
Photographie 5-19: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face interne du vitrail soumise aux eaux de condensation. Le verre sain apparaît en blanc. Noter la présence de fractures radiaires et de lamines centrées sur celles-ci. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 500.....224
Photographie 5-20: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face interne du vitrail soumise aux eaux de condensation. Le verre sain apparaît en blanc. L'altération est à un stade plus avancé que celui observé sur la Photographie 5-19. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 400.224
Photographie 5-21: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face externe du vitrail soumise aux agents atmosphériques. Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence de deux réseaux de micro-fractures: le premier, parallèle à la surface, est très ouvert et contient des produits précipités de type gypse ou calcite. Le second, perpendiculaire à la surface, est quasiment dépourvu de matière. Noter l'étendue de la pellicule d'altération

par comparaison aux faces internes soumises aux eaux de condensation. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 500. 224
Photographie 5-22: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face externe du vitrail soumise aux agents atmosphériques. Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Détail du réseau de fractures perpendiculaires à la surface. Noter le contrôle de la fracturation sur l'avancée de l'altération ainsi que la lamination centrée sur ces fractures et attestant de phénomènes diffusionnels. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 500. 224
Photographie 5-23: Vue de surface d'un verre archéologique potassique rouge de Digne (DR). Noter la présence d'une pellicule d'altération homogène mais présentant quelques cratères dispersés à la surface. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 30.....226
Photographie 5-24: Vue de surface d'un verre archéologique potassique rouge de Digne (DR). Détail de la pellicule d'altération. Noter l'organisation de la pellicule d'altération sous la forme d'une alternance de feuillets micrométriques. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 100. 226
Photographie 5-25: Vue de surface d'un verre archéologique sodique bleu pâle de Rouen (RBa). Noter la présence d'une pellicule d'altération étendue sur toute la surface et parsemée de micro-puits de corrosion. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 000.....226
Photographie 5-26: Vue de surface d'un verre archéologique sodique incolore de Rouen (RIa). Noter la présence d'une fine pellicule d'altération fracturée. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 3 000. 226
Photographie 5-27: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique rouge de Digne (DR). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter i) l'importance de l'épaisseur de la pellicule d'altération par comparaison à celle des verres soumis aux agents atmosphériques, ii) l'absence de fracturation dans la pellicule d'altération (les fractures visibles ont été acquises lors de la confection de la section polie), iii) la présence d'une lamination concentrique autour du point d'attaque ainsi que iv) la présence à la surface de phases lourdes concentrant particulièrement le manganèse. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 120. 228
Photographie 5-28: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la régularité de l'altération composée de lamines sub-parallèles à la surface et de rythmicités différentes. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 100.....228
Photographie 5-29: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence d'un nombre important de fronts d'altération interférant entre eux et donnant naissance à des figures de discordance. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 120. 228
Photographie 5-30: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence des traces laissées par le faisceau de la sonde électronique indiquant la manière dont les profils chimiques ont été réalisés. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 60. 228
Photographie 5-31: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique sodique bleu pâle de Rouen (RBa). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter i) la présence de lamines sub-parallèles à la surface et ii) l'absence de fracturation Noter également la similitude de la

pellicule d'altération avec celle observée sur les vitraux archéologiques potassiques. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 000. 230
Photographie 5-32: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique sodique bleu pâle de Rouen (RBa). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence d'une lamination concentrique autour du point d'attaque. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 000. 230
Photographie 5-33: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique sodique incolore de Rouen (RIa). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence de grisailles à la surface. La partie blanche visible à proximité de la surface est un reliquat de la métallisation à l'or effectuée pour les analyses SIMS. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 000..... 230
Photographie 5-34: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique entièrement altéré de Rouen (RA). Noter l'étendue de l'altération qui a affecté l'ensemble du verre et qui est à comparer à l'altération observée sur les verres sodiques provenant du même site. Noter également la présence de lamines sub-parallèles à la surface ainsi que la présence de phases lourdes riches en manganèse à proximité de celle-ci ou des quelques rares micro-fractures. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 30. 230
Photographie 5-35: Vue en section de l'altération à proximité de la surface. Verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Noter la présence de phases claires enrichies en manganèse et s'organisant de façon concentrique. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 200. 232
Photographie 5-36: Vue en section de l'altération à proximité de la surface. Verre archéologique potassique vert de Rouen (RV). Noter la présence de phases claires enrichies en manganèse et croissant à l'intérieur de la lamination. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 220. 232
Photographie 5-37: Vue en section de l'altération à proximité d'une micro-fracture. Verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Noter, à l'intérieur de la fracture, la présence de phases claires enrichies en manganèse et croissant à l'intérieur de la lamination. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 400. 232
Photographie 5-38: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Les lamines claires sont elles-mêmes constituées d'une succession de lamines de taille inférieure. Noter la configuration des phases lourdes enrichies en manganèse qui croissent à l'intérieur des lamines sombres constituées essentiellement de silice hydratée. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 500. 232
Photographie 5-39: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Détail de la lamination qui s'organise très régulièrement en figures parallèles de rythmicités différentes. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 300..... 234
Photographie 5-40: Vue de la structure de la pellicule d'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Coupe ultra-mince. Noter la présence à l'échelle nanométrique d'une alternance de lamines de densités différentes et marquées par des séparations franches. Les phases les plus denses sont les plus sombres. La fracturation perpendiculaire à la lamination a été acquise lors de la confection de la coupe. Cliché MET au grossissement 11 500 (1cm≈0,9µm)..... 234

Photographie 5-41: Vue de la structure de la pellicule d'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Echantillon aminci ioniquement. Noter la présence de lamines de rythmicités différentes. Cliché MET au grossissement 31 000 (1cm≈0,3µm).....234
Photographie 6-1: Verre de stabilisation à 70% de cendres utilisé pour les expériences de lixiviation en mode statique sur monolithe.....247
Photographie 6-2: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter la présence d'une pellicule d'altération fracturée.....385
Photographie 6-3: Etat de surface du verre à 70% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter la présence d'une pellicule d'altération rendant le verre opaque.....384
Photographie 6-4: Etat de surface du verre à 50% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter l'absence de pellicule d'altération visible.384
Photographie 6-5: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 12 heures. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 350. La pellicule d'altération apparaît en gris sur le cliché. Le verre sain est plus clair.....387
Photographie 6-6: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 1 jour. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 170.....386
Photographie 6-7: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 2 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 150.....386
Photographie 6-8: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 4 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 250. Noter la présence d'une pellicule d'altération fortement fracturée.....389
Photographie 6-9: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 40. Noter la présence d'une pellicule d'altération uniforme à la surface du verre. 388
Photographie 6-10: Etat de surface du verre 70% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 500. Noter la présence d'un réseau de fractures visible à fort grossissement. 388
Photographie 6-11: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 12 heures. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 10 000. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Le verre altéré est plus sombre et la surface du verre se trouve sur le haut du cliché.....391
Photographie 6-12: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 4 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 000. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter l'épaisseur importante de la pellicule d'altération par comparaison au cliché précédent.....391
Photographie 6-13: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 170. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter la présence dans le verre sain d'une fracture vraisemblablement acquise lors du polissage. 393
Photographie 6-14: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 800. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire).

Noter l'homogénéité de la pellicule d'altération ainsi que la présence d'une fine lamination à proximité de l'interface verre sain-verre altéré.....392
Photographie 6-15: Vue en section du verre 70% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 56 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 500. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter la présence à la surface de cupules vraisemblablement liées à la dissolution de la pellicule d'altération. 392
Photographie 6-16: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter l'opacification du verre liée à la présence d'une pellicule d'altération.....395
Photographie 6-17: Etat de surface du verre à 70% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. 394
Photographie 6-18: Etat de surface du verre à 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. 394
Photographie 6-19: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 500. Le verre sain est visible sous la pellicule d'altération. Noter l'organisation caractéristique de cette dernière. 397
Photographie 6-20: Détail de la pellicule d'altération du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 10 000.....396
Photographie 6-21: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=8, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 000. Noter la similitude avec les expériences à pH=ED. 396
Photographie 6-22: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. De façon similaire à pH=ED, une pellicule d'altération est responsable de l'opacification du verre.....399
Photographie 6-23: Etat de surface du verre à 70% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. 398
Photographie 6-24: Etat de surface du verre à 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter la faible extension de la pellicule d'altération par comparaison aux deux autres verres (Vit.K et 70% de cendres).....398
Photographie 6-25: Etat de surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 000. Le verre sain est visible sous la pellicule d'altération. Noter l'extrême finesse de celle-ci. 401
Photographie 6-26: Etat de surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 6 000.....401
Photographie 6-27: Etat de surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 700. Noter la présence de petits cristaux de phosphates de calcium allongés et dispersés sur la surface 403
Photographie 6-28: Détail d'un cristal de phosphate de calcium cruciforme à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 15 000.....402

Photographie 6-29: Détail de cristaux de phosphates de calcium à la surface du verre 70% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 200. Noter la morphologie très différente de ces cristaux par rapport au cliché voisin. 402
Photographie 6-30: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 500. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter la présence de cristaux de phosphates de calcium qui nucléent à partir de la pellicule d'altération..405
Photographie 6-31: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=8, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 700. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire).Noter l'organisation complexe de la pellicule d'altération. 404
Photographie 6-32: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 5 000. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché.....404
Photographie 6-33: Gel de silice à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 66 000.....407
Photographie 6-34: Gel de silice à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 38 000.....407
Photographie 6-35: Cliché de diffraction des électrons du gel de silice à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Le cliché révèle une structure amorphe.....407
Photographie 6-36: Gel de silice et cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 70% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 66 000. 409
Photographie 6-37: Cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 15 000.....409
Photographie 6-38: Gel de silice et cristaux de phosphates de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 2 750.....411
Photographie 6-39: Gel de silice et cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 5 000.....411
Photographie 6-40: Détail d'un cristal de phosphate de calcium à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 88 000.....413
Photographie 6-41: Détail d'un cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 88 000. 413
Photographie 6-42: Clichés de diffraction des électrons des cristaux de phosphates de calcium à la surface des verres Vit.K (cliché 1234), 70% de cendres (cliché 1395) et 50% de cendres (cliché1402) lixiviés à pH=ED, 80°C pendant 181 jours.....415
Photographie 6-43: Clichés de diffraction des électrons des cristaux de phosphates de calcium à la surface des verres Vit.K (cliché 1407), 70% de cendres (cliché 149) et 50% de cendres (cliché147) lixiviés à pH=10, 80°C pendant 181 jours. 417

Chapitre 1:

Introduction

1. Introduction

1.1. Introduction générale

La forte industrialisation de notre société conduit à une production sans cesse croissante de déchets, de nature variée: radioactifs, domestiques ou industriels. Ces déchets et les émanations industrielles connexes sont des sources potentielles de pollutions pour notre environnement (air, eaux et sols), qui font encourir des risques de toxicité affectant la santé humaine, animale et végétale. Devant ces risques potentiels, l'évaluation des mécanismes de dispersion des polluants (éléments de transition, métaux lourds, actinides, etc.) ainsi que l'élaboration de procédés de stabilisation et de solidification (PSS) des déchets devient, par conséquent, un des enjeux prioritaires de notre société.

Parmi les différents PSS technologiquement réalisables à l'échelle industrielle pour confiner ces déchets ultimes, la vitrification est certainement l'une des techniques les plus efficaces: forte diminution de volume, porosité quasi nulle, bonne durabilité chimique, valorisation possible, etc. Néanmoins, l'utilisation des verres silicatés comme matrice de confinement des déchets ultimes pose le problème du comportement à long terme de ces verres de stockage, et de la mise en solution et de la dispersion éventuelle des éléments polluants. La compréhension des mécanismes d'altération et du comportement à long terme de ces verres est devenu, en quelques années, un enjeu scientifique et environnemental majeur. Ce problème est particulièrement important dans le cas des déchets nucléaires, dont les produits de fission et les actinides issus du retraitement des combustibles irradiés sont confinés dans une matrice vitreuse boro-silicatée "verre de référence R7T7" (procédé CEA). Il en est de même des verres de stabilisation des déchets ultimes issus de l'incinération des déchets ménagers (REFIOM) ou des déchets industriels (REFIDIS). En effet, ces verres de confinement contiennent des quantités importantes d'éléments de transition ou de métaux lourds et pourraient par conséquent être des sources de pollution sévère de notre biosphère.

1.2. Approche du problème

Lors de l'altération d'un verre en milieu aqueux à relativement basse température (inférieure à 150°C), le principal matériau formé est un matériau souvent amorphe ou

faiblement cristallisé appelé "gel", qui se développe à la surface du verre et constitue une pellicule d'altération. Cette pellicule d'altération présente des taux de rétention variables suivant la nature des éléments et des phases constituant la pellicule. Bien que bons nombres d'études aient déjà été consacrées, à ce jour, à la dissolution des verres, les mécanismes de formation de ce gel (dissolution sélective, précipitation, condensation) demeurent toujours mal compris. Par ailleurs, l'existence de phases secondaires localisées à la surface ou à l'intérieur du gel peuvent, selon leur nature, retenir ou non certains éléments.

Aborder le comportement à long terme des verres revient donc à poser le problème des mécanismes d'altération, de leur cinétique et de leur modélisation. Pour mieux comprendre et prédire ces mécanismes, deux approches complémentaires ont été développées.

La première approche a consisté à mener des expériences de lixiviation au laboratoire. Ces expériences permettent de documenter les mécanismes d'altération et les cinétiques de dissolution à temps courts, l'étude conjointe de la solution et du verre altéré renseignant sur le degré de rétention de tel ou tel élément polluant au sein des pellicules d'altération. Toutefois, des informations sur l'altération des verres en conditions naturelles sur des laps de temps plus importants sont également essentielles, de façon à i) fournir des références de verres altérés en milieu naturel, ii) simuler au mieux des conditions de stockage, iii) quantifier "en temps réel" les taux de relâchement des éléments polluants dans l'hydrosphère, et iv) vérifier la pertinence des modèles chimiques et cinétiques de dissolution dans leur prédiction de la stabilité des verres à plus long terme.

La deuxième approche s'est donc attachée à étudier l'altération d'analogues naturels des verres de confinements. Si, à ce jour, les verres basaltiques ou rhyolitiques (Crovisier, 1989; Gislason et Eugster, 1987a et b; Abdelouas, 1996, etc.) sont le plus communément utilisés comme analogues, le but de ce travail est de montrer que les vitraux médiévaux permettent également d'appréhender l'altération de verres en milieu naturel et ainsi de contribuer à la meilleure connaissance du comportement à long terme des verres de stabilisation. En effet, altérés à même les verrières ou bien enfouis dans le sol après destructions accidentelles, les vitraux médiévaux, en raison de leur mode de confection, permettent de suivre le comportement de nombreux éléments: métaux lourds, éléments de transition, lanthanides et actinides. Ces verres anciens, précisément datés par l'étude du contexte historique ou archéologique, permettent ainsi d'étudier le comportement de matrices vitreuses soumises à diverses conditions d'altération connues et ce, sur une période de près d'un millénaire.

Cet ouvrage est donc consacré, dans un premier temps, à la caractérisation de l'altération des vitraux médiévaux, puis à l'étude de l'altération expérimentale de verres modèles, analogues des vitraux ou de verres de confinement de déchets issus de l'incinération d'ordures ménagères. Enfin, en comparant ces deux approches, ce mémoire généralisera les résultats obtenus au comportement à long terme des déchets vitrifiés, tant d'un point de vue cinétique que du comportement élémentaire des principaux éléments polluants.

Avant de présenter l'ensemble des résultats, quelques rappels sur les déchets, les procédés de stabilisation, les interactions eau-verre ainsi que sur les méthodes de caractérisation utilisés dans cette étude seront énoncés.

Chapitre 2:
Des déchets ménagers à la vitrification

2. Des déchets ménagers à la vitrification

Ce chapitre présente la problématique liée à la gestion des déchets. Il sera plus particulièrement focalisé sur les déchets ultimes issus de l'incinération des ordures ménagères, la réglementation en vigueur, ainsi que sur les procédés actuels de solidification et stabilisation.

2.1. Les déchets

2.1.1. Réglementation

Aujourd'hui, notre société, de par son niveau d'industrialisation élevé, produit des déchets de toutes sortes (ménagers, industriels, nucléaires...) et en quantité sans cesse croissante. Il s'en suit un problème de pollution potentielle de l'environnement. Depuis une vingtaine d'années, la France, consciente de ce problème, a mis en place un système législatif en introduisant successivement les notions de "pollueur-payeur" (loi du 15 juillet 1975) et de déchet ultime quelques années plus tard (loi du 13 juillet 1992). Depuis, un certain nombre d'échéances ont été posées par les législateurs concernant le traitement des déchets, leurs conditions de stockage et d'admission en décharges, etc. (Figure 2-1). Il est à noter toutefois que les déchets nucléaires n'entrent pas dans ce cadre.

La notion de déchet ultime provient de la volonté de n'accepter en décharge que les déchets inévitables, dans la limite des solutions de traitement techniquement et/ou économiquement acceptables. Ainsi, en plus des mesures de sécurité passive, i.e. touchant l'immunité du site de stockage, les législateurs ont choisi d'encourager la mise en place des dispositifs de sécurité active tels que la stabilisation des déchets ultimes (Figure 2-1). Cependant, d'un point de vue réglementaire, la notion de déchet stabilisé peut soit correspondre à une qualité du déchet en l'état, soit au résultat de traitements de stabilisation qui doivent conférer au déchet une meilleure tenue mécanique et permettre l'amélioration de la rétention des polluants. Cependant, le jugement de la qualité du déchet stabilisé est effectué à partir de tests qui n'incluent pas l'évaluation de son comportement à long terme (Mehu, 1995). En effet, un déchet est admis en décharge si la fraction lixiviable, obtenue par des tests de lixiviation à court terme (NF X31-210 à 212, NF X30-409 et 410 selon le type de déchet), est

inférieure à un certain seuil défini par la réglementation. Ce type d'évaluation des déchets est amené à évoluer pour différentes raisons telles que la conformité partielle aux normes européennes, et l'inadéquation de ces tests aux conditions réelles de stockage. Ainsi, les études menées aujourd'hui sur la durabilité des déchets stabilisés mettent l'accent sur le comportement à long terme en menant des expériences de lixiviation sur des laps de temps importants, ou encore en étudiant, comme cela est fait depuis de nombreuses années pour les verres nucléaires, l'altération, en conditions naturelles, d'analogues des déchets considérés.

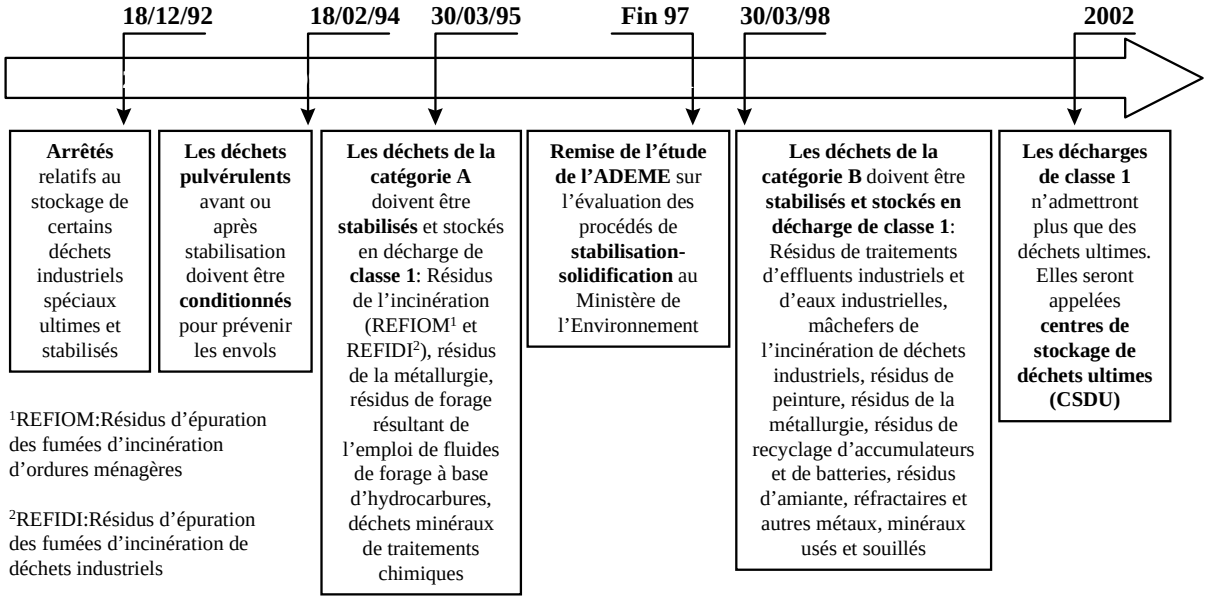


Figure 2-1: Les réglementations sur les déchets. Période 1992-2002 (d'après un article de Cécile Guérin paru dans Industries et Techniques de décembre 1995, n°766, pages 42-44)

2.1.2. Les déchets ménagers

A l'heure actuelle, la France produit environ 30 millions de tonnes de déchets municipaux par an, dont 20,5Mt de déchets ménagers, 7Mt de déchets encombrants, 1,5Mt de déchets d'espaces verts, et le reste en déchets d'assainissement (boues, matériel de vidange) et en déchets liés à l'automobile (pneumatiques, huiles, batteries, etc.). En France, il existe trois filières de traitement des ordures ménagères (OM): la mise en décharge de classe 2 (simple ou avec compactage, 45% de la masse totale), l'incinération avec récupération d'énergie (27%) ou sans récupération d'énergie (14%) et le compostage (7,5%). Le reste (6,5%) subit des traitements divers ou n'est pas traité par des installations homologuées.

De part leur grande diversité, ces déchets municipaux contiennent des quantités non négligeables d'éléments polluants (Rousseaux, 1988), provenant pour leur grande majorité des piles électriques (Hg, Cd, Zn et Ni), des ferrailles (Pb, Cu et Cr), des fines (Cu, Pb, Ni et Zn), des caoutchoucs (Zn) et des papiers (Pb et Cr). Sur l'ensemble du tonnage des déchets ménagers, les éléments polluants minéraux représentent environ 25 000 tonnes réparties de la façon suivante: mercure (3g/t d'OM), plomb (270g/t d'OM), nickel (13g/t d'OM), cadmium (5g/t d'OM), cuivre (155g/t d'OM), zinc (860g/t d'OM) et chrome (51g/t d'OM). Ces déchets sont donc potentiellement polluants si on ne porte pas d'attention à leur devenir. Il devient donc indispensable de limiter au maximum leur caractère toxique et si possible, de les valoriser. Ceci peut être réalisé en effectuant un tri des déchets afin de récupérer les matières recyclables (verre, métal...) et en incinérant la fraction non recyclable. L'incinération présente en effet de multiples avantages: elle évite toute contamination microbienne par destruction des virus et bactéries par la chaleur, elle permet une réduction importante de la masse et du volume (90% en volume) ainsi qu'une récupération d'énergie (1 tonne de déchets peut apporter 70kWh d'énergie électrique et 810 kWh d'énergie thermique). Cependant, l'incinération produit des déchets ultimes tels que les mâchefers et les REFIOM (Résidus d'Epuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères) qui concentrent les éléments polluants (Le Forestier, 1996). Si les mâchefers sont en général valorisables après maturation, les REFIOM (déchets de catégorie A, loi du 30/03/95) doivent être stabilisés et solidifiés avant leur stockage ou leur valorisation.

2.1.3. L'incinération des ordures ménagères et les REFIOM

Actuellement, près de 41% de la masse totale des déchets ménagers est incinérée. Bien qu'il existe différents procédés d'incinération, la loi du 21 mars 1983 impose un contrôle rigoureux des installations d'incinération. Ainsi, quelques règles doivent être respectées, en particulier le contrôle de trois paramètres clés: la température de combustion, le temps de séjour et la turbulence. D'une manière générale, l'incinération doit s'effectuer entre 950 et 1000°C, en présence d'au moins 15% d'air en excès. Les gaz de combustion doivent être portés au minimum à 850°C pendant au moins 2 secondes en présence d'au moins 6% d'oxygène.

Les résidus de l'incinération, pour une tonne de déchets bruts, se répartissent de la façon suivante:

environ 660kg de fumées épurées
environ 300kg de mâchefers
environ 40kg de REFIOM

Parmi ces résidus, les REFIOM représentent sans conteste la fraction la plus chargée en éléments polluants minéraux: métaux lourds et éléments de transition (Le Forestier, 1996). Par ailleurs, Le Forestier et Libourel (1998), parmi d'autres, ont montré que la grande complexité minéralogique de ces résidus est responsable d'une importante diversité de la spéciation des éléments polluants (Cr, Pb, Zn, Cd, Ni, As, Hg).

Il existe actuellement quatre techniques principales d'épuration des fumées:

- Le procédé humide: il consiste à faire passer les fumées préalablement dépoussiérées par électro-filtration, à l'intérieur d'une tour de lavage dans laquelle une solution aqueuse de chaux ou de soude est pulvérisée. Cette méthode produit deux types de résidus ultimes: les cendres provenant de l'électro-filtration (≈ 25-30 kg/t de déchet brut), et les gâteaux de filtration obtenus après décantation, filtrage et pressage des boues de lavage (≈ 2-5 kg/t de déchet brut). Ce procédé permet le piégeage des chlorures, fluorures, et du soufre, ainsi que d'une partie des polluants, et surtout du mercure.

- Le procédé semi - humide: les fumées issues de l'incinération sont conduites dans un réacteur à l'intérieur duquel une solution de lait de chaux est pulvérisée de façon uniforme. Les gaz chargés de particules solides issues de la réaction avec le lait de chaux, et de cendres volantes sont ensuite dépoussiérés. Ce procédé produit 35 à 45 kg de REFIOM par tonne de déchet incinéré.

- Le procédé semi - sec: son principe est identique à celui du procédé semi - humide, à la différence près que les injections d'eau et de chaux pulvérulente sont séparées.

- Le procédé sec: il consiste à faire passer les fumées dans un réacteur où de la chaux éteinte est injectée sous forme solide et en poudre. La chaux permet de neutraliser les gaz chlorhydriques, fluorhydriques et sulfuriques, ainsi que les métaux lourds. Le dépoussiérage des fumées est ensuite assuré par un électrofiltre ou un filtre à manches. Ce type de procédé conduit à une quantité de 45 à 50 kg de REFIOM par tonne de déchet incinéré.

2.1.4. Les procédés de stabilisation - solidification (PSS)

En raison des quantités importantes d'éléments polluants contenues dans les REFIOM, la législation impose, depuis le 1er avril 1995, leur stabilisation avant tout stockage en Centre d'Enfouissement Technique (CET) de classe 1. Les procédés de solidification-stabilisation (PSS) consistent à transformer un déchet polluant et divisé en une matrice moins polluante et mécaniquement stable et durable. Il existe actuellement deux grandes catégories de PSS: les procédés à froid et les procédés à chaud.

1) Les procédés à froid:

Les liants hydrauliques: cette technique consiste à mélanger ("gâcher") les REFIOM à une matrice cimentaire (ciment type Portland, ciment alumineux...) et à des adjuvants facilitant la stabilisation des polluants. Lors de la prise du ciment, le déchet est encapsulé à l'intérieur des hydrates cristallisés. Certains éléments tels que les métaux lourds forment de plus des hydroxydes peu solubles, conférant au déchet une meilleure stabilité chimique. Cette technique est actuellement la plus usitée en France.

L'enrobage dans un bitume.

L'enrobage à l'aide de thermoplastiques.

Ces deux dernières techniques ne mettent pas en jeu de réactions chimiques entre le déchet et la matrice.

2) Les procédés à chaud:

Parmi ces procédés à chaud, la vitrification est actuellement la méthode la plus utilisée pour le confinement des déchets ultimes. Elle consiste à porter ces résidus à leur température de fusion, puis à les refroidir rapidement (trempe) afin de former un verre de confinement. Compte tenu de leur composition chimique (alumino-silicatée et calcique), les REFIOM constituent un matériau propice à la vitrification. Il existe plusieurs procédés de fusion: la fusion par effet Joule, la fusion par arc électrique, la fusion par induction, la fusion par plasma thermique et la fusion par oxycombustion. Bien qu'encore onéreuse, la vitrification offre de multiples avantages: diminution importante du volume, porosité quasi nulle du déchet confiné, bonne résistance chimique, etc.

Chapitre 3:
Méthodes analytiques et d’observation

3. Méthodes analytiques et d'observation

3.1. Introduction

La compréhension des mécanismes d'altération des verres altérés expérimentalement ou en conditions naturelles passe par une observation et une caractérisation, aussi bien macroscopiques que microscopiques. Ainsi, les échantillons ont été étudiés à différentes échelles d'observation grâce à l'utilisation du microscope optique, du microscope électronique à balayage, et du microscope électronique à transmission, celui-ci apportant en plus la possibilité de caractériser la structure de l'échantillon par diffraction des électrons.

Une fois l'observation des échantillons effectuée, la composition chimique globale du verre sain, ainsi que celle du verre altéré pour les vitraux médiévaux, a été réalisée à l'aide de différentes techniques incluant la chimie classique, l'ICP-ES et l'ICP-MS. Ces différentes techniques permettent de doser aussi bien les éléments majeurs que les éléments en traces et les volatils. Elles ont également été utilisées pour le dosage des solutions provenant des expériences de lixiviation.

Afin de suivre le comportement des éléments dans la pellicule altérée, nous avons effectué des analyses in situ à l'aide de la microsonde électronique, de la sonde ionique et du MET analytique. Outre l'avantage de doser des éléments en très faibles teneurs, la sonde ionique offre la possibilité d'analyser les éléments légers tels que l'hydrogène, le soufre ou le carbone, ou encore de quantifier les rapports isotopiques *in situ*. Elle permet également de réaliser des profils en profondeur aussi bien élémentaires qu'isotopiques, et ce, avec une précision spatiale de l'ordre de quelques nanomètres.

Afin d'accéder à la minéralogie des phases néoformées présentes dans les pellicules d'altération, nous avons fait appel à des techniques de diffraction des rayons X et des électrons (MET), ainsi qu'à la spectroscopie infrarouge à transmission et à réflexion. La spectroscopie infrarouge, basée sur la vibration des molécules, permet en effet de mettre en évidence les groupements tels que SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^-, etc.

En complément des méthodes quantitatives, la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS), couplée au MET, nous a permis de déterminer la valence d'éléments tels que le manganèse.

La suite de ce chapitre sera consacrée à la description des différentes méthodes utilisées, en s'attachant à la confection des échantillons, aux limites de détection et aux précisions analytiques. Seul un descriptif sommaire des techniques classiques telles que DRX ou MEB sera présenté.

3.2. Les méthodes d'observation

3.2.1. Rappels sur les interactions électron-matière

L'électron, permettant à la fois d'étudier un domaine de très petite dimension et d'en tirer des informations chimiques et/ou structurales, est utilisé comme source dans le Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.), le Microscope Electronique à Transmission (M.E.T.) et la Microsonde Electronique. Toutes ces techniques sont basées sur les propriétés des interactions électron-matière.

Lorsqu'un électron est projeté sur de la matière après accélération, un certain nombre de particules sont émises. Ce sont (Eberhart, 1976):

- *Les électrons secondaires* qui sont des électrons de valence ou de conduction de la cible, éjectés après interaction inélastique avec les électrons incidents, ou encore des électrons éjectés lors de l'ionisation des niveaux profonds. Ils permettent d'obtenir un contraste de topographie de l'échantillon.

- *Les électrons rétrodiffusés* qui sont des électrons primaires, qui après quelques collisions avec les atomes de l'échantillon ressortent sans avoir perdu d'énergie (rétrodiffusés élastiques) ou après perte d'énergie (rétrodiffusés inélastiques). Ils permettent d'obtenir un contraste de composition chimique de l'échantillon.

- *Les électrons Auger* qui sont des électrons des couches externes provenant de la désexcitation d'atomes irradiés.

- *Les photons X* qui proviennent aussi de la désexcitation d'atomes excités et qui permettent de caractériser chimiquement les échantillons.

- *Les photons U.V., visibles et infrarouges* dus aux phénomènes de cathodoluminescence.

3.2.2. Le Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.)

Le M.E.B. utilisé est de type HITACHI S-2500. Il est situé au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré Nancy 1.

3.2.2.1.Principe

Le Microscope Electronique à Balayage est d'abord un outil d'observation. En effet, cette technique consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 kV) d'électrons sur l'échantillon à observer. Ce faisceau peut balayer suivant deux directions la surface de l'objet. Le signal détecté est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone de celui du faisceau. Le signal détecté est en fait produit par certains électrons qui ont interagi avec la matière. Ceci permet, en sélectionnant les différents types d'électrons, d'obtenir soit une image du contraste topographique (électrons secondaires), soit de visualiser le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) de l'échantillon.

Une analyse semi-quantitative est possible grâce à la spectrométrie de photons X à dispersion d'énergie (EDS) de référence KEVEX 4850-S, couplée au microscope à balayage. Ceci permet également la réalisation d'une imagerie de la répartition des éléments (images X).

3.2.2.2.Préparation des échantillons

Selon le type d'observation à effectuer, observation de la surface ou bien en section, les échantillons sont préparés de façon différente. Pour l'observation de la surface, un fragment de verre est collé au vernis à ongles sur une lame de verre. Pour l'observation en section, des sections polies ont été réalisées à l'atelier de litholamellage du C.R.P.G.. Leur confection comprend plusieurs étapes : l'enrobage, le dressage et le polissage. Après avoir disposé les échantillons dans une bague en aluminium collée sur une lame de verre, une résine de type araldite est coulée afin d'assurer la cohésion de la pellicule d'altération. La résine est obtenue par mélange d'un polymère de type Y230 Escil et d'un durcisseur HY956. Lorsque la pellicule d'altération ne présente pas une cohésion naturelle satisfaisante, l'imprégnation de la résine s'effectue sous vide, à l'aide d'un banc d'imprégnation G. BROT. Ce banc est muni d'une cloche en verre reliée à une pompe à palette permettant d'obtenir un vide de 0,1 bar. Le vide réalisé pour nos échantillons est de 0,4 à 0,5 bar. Lorsque la résine est entièrement polymérisée, on procède au dressage et au pré-polissage de la section. Cette opération est

effectuée mécaniquement à l'aide de papiers en carbure de silicium à grains fixes (80 fils/cm^2 puis 240 fils/cm^2, 600 fils/ cm^2 et enfin 1200 fils/cm^2). Les sections sont ensuite nettoyées par ultrason dans de l'alcool, puis polies à l'aide de feutres enduits de pâtes diamantées à 7µm, 3µm et 1µm. L'échantillon est également nettoyé aux ultrasons dans de l'alcool après chaque granulométrie.

La section polie et la lame de verre avec les échantillons sont ensuite rendues conductrices par dépôt d'un film de carbone d'environ 20 nm d'épaisseur sur la surface, permettant l'observation au MEB et l'analyse EDS.

3.2.3. Le Microscope Electronique par Transmission (M.E.T.)

Le Microscope Electronique à Transmission permet d'accéder aussi bien à la topographie qu'à la structure ou à la composition chimique des phases étudiées, et ceci avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. Pour cette étude, deux MET ont été utilisés: un MET de référence Philips CM20, situé au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré Nancy 1, et un MET analytique de référence CM 30 situé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1.

3.2.3.1.Principe

Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons accélérés à 10^5 Volts sur un échantillon ultra-mince (quelques centaines de nanomètres) et d'analyser le faisceau transmis. Celui-ci nous renseigne sur la structure cristalline du composé grâce aux propriétés de diffraction des électrons et sur son contraste chimique en considérant que les éléments lourds stoppent les électrons. Enfin, il est possible de quantifier les éléments grâce à l'analyse des rayons X (spectromètre à dispersion d'énergie :EDS) et de la perte d'énergie du faisceau transmis (EELS), cette technique permettant également d'accéder à la valence des éléments.

Le vide nécessaire dans l'enceinte du microscope est de 10^{-5} à 10^{-6} Torr.

Le MET comprend trois systèmes de lentilles (Eberhart, 1976):

- *le système de condenseurs* dont le réglage change le mode d'éclairage de l'objet
- *l'objectif* dont le réglage assure la mise au point de l'image de l'objet

- *le système de projection* dont les lentilles transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran (ou le film) ; son réglage change le grandissement et assure le fonctionnement soit en mode image, soit en mode diffraction.

La structure cristalline d'un objet peut être déterminée par l'interprétation de son diagramme de diffraction des électrons. Si l'objet est cristallisé, la diffusion élastique prend la forme de un ou plusieurs faisceaux diffractés qui s'écartent de l'axe optique de petits angles de valeur 2θ (Figure 3-1.).

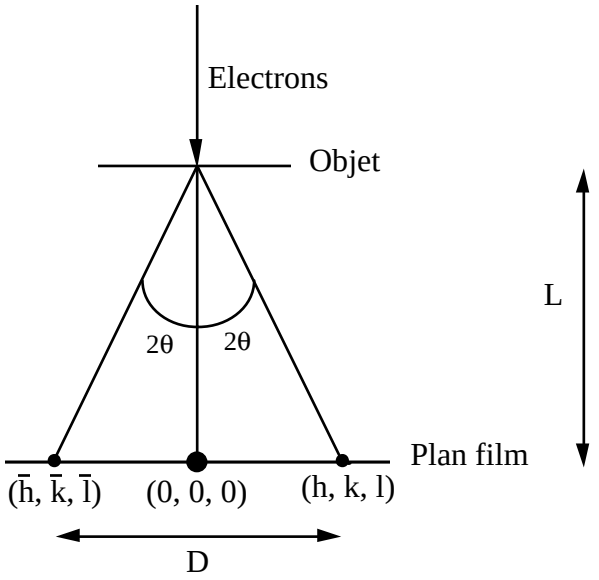


Figure 3-1 : Vue schématique de la diffraction d'un objet cristallisé

La relation de Bragg est donnée par l'Equation 3-1, où θ est en radians:

$$2d(hkl) \times \sin\theta = \lambda$$

Equation 3-1

θ étant petit, sin $\theta \approx \theta$, d'où (Equation 3-2):

$$\frac{\lambda}{d(hkl)} = 2\theta$$

Equation 3-2

de plus:

$$\tan 2\theta = \frac{D}{2L} \approx 2\theta$$

Equation 3-3

Equation 3-2 etEquation 3-3 donnent:

$$d(hkl) = \frac{2L\lambda}{D}$$

Equation 3-4

avec $2L\lambda$ = constante du microscope = 50,04 mm.Å, pour L = 1 m

L'Equation 3-4 permet de calculer les valeurs de *d(hkl)* des différentes taches de diffraction obtenues sur le cliché et qui ont été préalablement indexées. Avec cette indexation et le fichier ASTM, la phase minérale observée peut éventuellement être identifiée. Si l'objet observé est polycristallin, le diagramme de diffraction révèle des anneaux concentriques et non des taches. Si l'objet est amorphe, le diagramme de diffraction présente des anneaux diffus.

3.2.3.2.Le MET analytique

La technique de microanalyse associée à un MET est la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). La chaîne de mesure est composée d'un détecteur semi-conducteur qui recueille la totalité du spectre X et le transmet à un analyseur multicanal qui compte les photons détectés en fonction de leur énergie.

Le traitement des données consiste d'abord à identifier les raies formant le spectre. L'intensité des raies caractéristiques de l'échantillon est ensuite mesurée. Afin d'obtenir la quantification de chaque élément, il est également nécessaire de déterminer deux paramètres supplémentaires: le facteur de sensibilité associé à chaque élément et le facteur d'absorption des photons X dans l'échantillon. Ces deux paramètres peuvent être détaillés en considérant un matériau binaire constitué des éléments A et B. Le rapport des concentrations des éléments A et B est donné par l'équation suivante (Equation 3-5).

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{abs} \times k_{A/B} \times \frac{I_A}{I_B}$$

Equation 3-5

où:

C_A et C_B sont les concentrations en élément A et B.
I_A et I_B sont les intensités des raies mesurées pour A et B.
$k_{A/B}$ est le facteur de sensibilité de A par rapport à B.
k_{abs} est le facteur d'absorption en épaisseur.

La détermination des facteurs de sensibilité (*k*-facteurs) est effectuée à l'aide d'échantillons standards dont les teneurs en chaque élément sont connues. En faisant varier l'épaisseur de l'échantillon, on obtient une courbe de calibration I_A/I_B = f(épaisseur) qui sera ensuite extrapolée à une épaisseur nulle. L'Equation 3-5 se simplifie alors en posant $k_{abs} = 1$. Le calcul du coefficient $k_{A/B}$ devient alors immédiat.

Cependant, les échantillons observés ne sont pas infiniment fins. Il faut donc tenir compte de l'absorption dans l'échantillon lui-même. Celle-ci sera d'autant plus importante que l'énergie d'émission sera faible. C'est notamment le cas des éléments légers, comme par exemple O, Na, Mg, ... pour lesquels cette correction est indispensable. L'intensité de photons X transmise par un échantillon d'épaisseur *e* est donnée par l'équation suivante (Equation 3-6):

$$I(e) = I_0 \times \exp(-\mu\rho e)$$

Equation 3-6

où:
I_0 est l'intensité émise.
μ est le coefficient d'absorption linéique, fonction de l'énergie du photon.
e est l'épaisseur traversée par le photon.
ρ est la densité de l'échantillon.

Il reste donc à déterminer l'épaisseur des échantillons. Pour cela la méthode développée par Van Capellen et Doukhan (1994) pour les cristaux ioniques stoechiométriques a été utilisée. Cette technique se base sur l'électroneutralité des échantillons analysés (en ne se préoccupant que des anions et cations et de leur valence) et ne nécessite pas de mesure directe de l'épaisseur. Celle-ci est ajustée comme paramètre jusqu'à l'obtention de l'électroneutralité.

3.2.3.3.Préparation des échantillons

Le MET requiert des échantillons ultra-minces. Par conséquent, les échantillons ont été soit broyés, soit coupés de façon à obtenir des sections de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur, appelées coupes ultra-minces. Celles-ci sont obtenues en coupant, à l'aide d'un couteau diamant, l'échantillon préalablement placé dans une résine à polymérisation lente. Pour éviter l'éclatement de la préparation lors de la coupe, l'échantillon est noyé dans la résine puis mis sous vide durant une nuit. Ceci facilite la pénétration du polymère dans les espaces

vides du verre afin de lui assurer la meilleure cohésion possible. La coupe ultra-mince est récupérée dans un petit bac d'eau puis placée sur une grille de cuivre de 3mm de diamètre. Cette opération a été effectuée dans le laboratoire de Mme Geneviève Vuillemin au Centre de Pédologie et de Biologie de Nancy.

Une seconde méthode permettant d'obtenir des coupes ultra-minces est l'amincissement ionique. La première étape consiste à fabriquer une lame mince polie d'environ 30µm d'épaisseur. Vient ensuite l'étape d'amincissement ionique. La lame mince est collée sur une grille de cuivre (3mm de diamètre). L'ensemble est aminci par le bombardement d'ions argon accélérés par une tension de ≈ 5 kV (courant ionique de 0,5 mA). Un système de deux canons symétriquement disposés par rapport à l'échantillon permet d'usiner les deux faces de l'échantillon. Les faisceaux ioniques sont inclinés de 15° au début de l'opération puis de 12° à la fin. Les ions Ar^+ pénètrent très peu dans l'échantillon; leur rôle est d'arracher les atomes superficiels un à un tandis que l'échantillon tourne sur lui même pour assurer une meilleure régularité de l'amincissement. On arrête le processus lorsqu'il se forme un trou au milieu de l'échantillon. Etant donnée l'incidence rasante des faisceaux d'ions, l'échantillon est biseauté, les bords du trou constituent les zones minces qui seront observées. Dans le cas d'échantillons isolants on vaporise sous vide un fin film de carbone (≈ 300 Å) sur l'une des faces. Ceci permet d'éviter les charges électrostatiques produisant des phénomènes d'astigmatisme. Les coupes amincies ioniquement ont été réalisées par Hugues Leroux du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1.

Une autre méthode de confection des échantillons est le broyage. Elle présente l'avantage d'être rapide mais enlève toute information spatiale à l'échantillon. Cette méthode consiste à broyer l'échantillon à l'éthanol dans un mortier en agate. Ensuite, quelques milligrammes sont prélevés et sont dispersés aux ultrasons; une goutte de la suspension est alors prélevée puis déposée une grille en cuivre(diamètre de 3 mm) recouverte d'un fin film de carbone amorphe. Le tout est mis quelques minutes à l'étuve pour accélérer l'évaporation de l'éthanol.

La méthode encore la plus évidente à mettre en oeuvre est le prélèvement direct de l'échantillon sur une grille de cuivre. Cette technique a été utilisée pour caractériser les produits d'altération obtenus sur les verres lixiviés expérimentalement. En effet, dans ce cas, la pellicule d'altération, fine et facilement détachable peut être prélevée aisément en frottant la grille de cuivre sur la surface du verre. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et de

garder l'information structurelle du matériau à analyser. Cependant, elle nécessite de disposer d'échantillons naturellement minces et faciles à prélever.

3.2.3.4.Avantages et inconvénients du M.E.T.

Le M.E.T. permet de recueillir des informations complémentaires de celles obtenues par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microsonde électronique. En effet, le M.E.T. permet une observation des échantillons à l'échelle nanométrique qui n'est pas atteinte par le MEB. Il permet en outre de déterminer *in situ* les propriétés microstructurales et microtexturales de l'échantillon, contrairement à la diffraction des rayons X qui ne donne qu'une information globale, sans possibilité d'observer la phase qui diffracte. Enfin, le M.E.T. offre la possibilité de réaliser une analyse semi-quantitative par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS), et d'accéder à la valence des éléments en concentration suffisante, par perte d'énergie du faisceau transmis (EELS).

Un des inconvénients majeurs dans notre étude est la difficulté de préparation des échantillons. En effet, si la confection d'échantillons broyés ou le prélèvement direct sont aisés, il n'en est pas de même de la réalisation des coupes ultra-minces. Cette technique fréquemment utilisée en biologie sur des matériaux facilement sécables, devient plus difficile sur les verres altérés qui sont relativement durs et qui ne présentent pas toujours une très bonne cohésion mécanique, notamment à l'interface verre sain-verre altéré. L'amincissement ionique est également une technique assez difficile de mise en œuvre qui nécessite un temps de préparation assez long ainsi que la disposition de matériel adéquat. De plus, le principe étant de bombarder l'échantillon avec un faisceau d'ions Ar, il peut résulter une modification structurale de l'échantillon et notamment des phénomènes d'amorphisation.

3.3. Les méthodes d'analyse globale

La première analyse à effectuer pour caractériser un échantillon est son analyse chimique globale. Pour ceci, des analyses multi-élémentaires par ICP-ES, ICP-MS et des dosages plus classiques en chimie ont été réalisés. Les dosages ont porté sur la partie saine du verre ainsi que sur sa partie altérée lorsqu'elle était en quantité suffisante. Toutes les analyses ont été réalisées au Service d'Analyses des Roches et des Minéraux (S.A.R.M.) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (C.R.P.G.). Les analyses des solutions

provenant des expériences de lixiviation ont été également réalisées grâce à ces techniques et seront détaillées dans le chapitre 6.

3.3.1. Les méthodes spectrométriques : ICP-ES et ICP-MS

Le Laboratoire de Spectrométrie et Géostandards (LSG), qui fait partie du SARM, est équipé d'un spectromètre d'émission plasma à couplage inductif (ICP), Jobin-Yvon JY 70 type II, pour le dosage des éléments majeurs et mineurs et d'un spectromètre de masse ICP-MS, Perkin-Elmer Elan 5000, pour le dosage des traces. Au total, 54 éléments sont analysés en routine dans ce laboratoire.

3.3.1.1.Mode opératoire

La préparation des échantillons se déroule de la façon suivante: un mélange de 900 mg de métaborate de lithium et 600 mg d'acide borique est ajouté à 100 mg de l'échantillon porphyrisé dans un creuset en or - platine - rhodium. L'ensemble est ensuite fondu dans un four tunnel automatisé à 1080°C. Le cycle de fusion dure environ 2 heures avec 1 heure de maintien à la température maximum. Le verre ainsi obtenu est dissous sur un banc de mise en solution automatique par 120 ml d'une solution contenant de l'acide nitrique 1N, de l'eau oxygénée, du glycérol bidistillé et de l'eau distillée.

Ces solutions sont placées sur les distributeurs automatiques des différents appareils et sont ionisées grâce à une torche à plasma. Cette ionisation va entraîner une émission de photons (proche U.V. à proche IR) qui sont analysés pour le dosage des éléments majeurs. Ces 10 éléments majeurs (Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) ainsi que le scandium sont donc dosés simultanément par spectrométrie d'émission multi-élémentaire (ICP-ES). En revanche, le dosage des 43 éléments traces et terres rares (As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) est effectué par l'analyse des ions par spectrométrie de masse (ICP-MS). Les teneurs des 10 éléments majeurs sont exprimées en pourcentage de poids d'oxydes tandis que celles des traces sont exprimées en ppm.

3.3.1.2.Limites de détection et précisions analytiques

Les limites de détection en ICP-ES et ICP-MS sont consignées dans le Tableau 3-1 pour chaque élément. Pour avoir un bon étalonnage, des standards géochimiques sont introduits dans chaque série d'échantillons, avec ou sans ajout d'éléments supplémentaires ou avec des concentrations importantes.

Elément	Limite de détection	Elément	Limite de détection
SiO2	*0,2 %*	Ho	*0,03 ppm*
Al2O3	*0,1 %*	La	*0,1 ppm*
Fe2O3	*0,1 %*	Lu	*0,01 ppm*
MnO	*0,01 %*	Mo	*0,2 ppm*
MgO	*0,05 %*	Nb	*0,2 ppm*
CaO	*0,05 %*	Nd	*0,1 ppm*
Na2O	*0,05 %*	Ni	*1 ppm*
K2O	*0,05 %*	Pb	*1 ppm*
TiO2	*0,01 %*	Pr	*0,03 ppm*
P2O5	*0,05 %*	Rb	*1 ppm*
As	*0,1 ppm*	Sb	*0,5 ppm*
Ba	*1 ppm*	Sc	*1 ppm*
Be	*0,2 ppm*	Sm	*0,1 ppm*
Bi	*0,1 ppm*	Sn	*0,5 ppm*
Cd	*0,1 ppm*	Sr	*2 ppm*
Ce	*0,1 ppm*	Ta	*0,1 ppm*
Co	*0,5 ppm*	Tb	*0,03 ppm*
Cr	*1 ppm*	Th	*0,5 ppm*
Cs	*0,1 ppm*	Tl	*0,1 ppm*
Cu	*1 ppm*	Tm	*0,03 ppm*
Dy	*0,05 ppm*	U	*0,5 ppm*
Er	*0,05 ppm*	V	*2 ppm*
Eu	*0,01 ppm*	W	*0,5 ppm*
Ga	*1 ppm*	Y	*0,1 ppm*
Gd	*0,1 ppm*	Yb	*0,1 ppm*
Ge	*0,1 ppm*	Zn	*1 ppm*
Hf	*0,1 ppm*	Zr	*0,5 ppm*

Tableau 3-1 : Limites de détection en ICP-ES ou ICP-MS

Les précisions analytiques obtenues en ICP-ES ou ICP-MS sont les suivantes:

- teneurs de l'ordre de 1 ppm: précision de 5 à 25 %,
- teneurs de l'ordre de 10 ppm: précision de 2 à 10 %,
- teneurs supérieures à 100 ppm: précision de 2 à 5 %.

3.3.2. Les méthodes chimiques classiques

Les éléments qui n’ont pu être analysés par ICP-ES et ICP-MS ont été dosés au Laboratoire de Chimie (L.C.) appartenant au S.A.R.M.. Ces éléments sont le carbone, le

soufre, le fluor, le chlore, le bore et le lithium. Sur certains échantillons de vitraux, l'eau de structure et l'eau d'humidité ont également été dosées au Laboratoire de Chimie.

Les éléments dosés au Laboratoire de Chimie sont listés dans le Tableau 3-2, avec pour chacun la méthode analytique employée, la prise d'essai, la limite de détection de la méthode et l'estimation des écarts analytiques.

Elément	**Méthode analytique**	**Prise d'essai**	**Limite de détection**	**Ecart analytique estimé**
Carbone exprimé en CO_2 total	Calcination à 1100°C Coulométrie à impulsions	200 à 500mg	*0,01%*	*2%*
S total	Calcination à ≈ 1600°C Coulométrie à impulsions	100 à 250mg	*100 ppm*	*3 à 4%*
Cl	Fusion Na_2CO_3 Absorptiométrie	250 à 500mg	*20 ppm*	*5%*
F	Fusion Na_2CO_3 Potentiométrie à électrode spécifique	500mg à 1g	*20 ppm*	*1 à 3%*
Li	Attaque acide $HClO_4$-HF Absorption Atomique	500mg	*1 ppm*	*2 à 3%*
B	Fusion Na_2CO_3 Absorptiométrie	500mg à 1g	*20 ppm*	*10%*
H_2O structure	Chauffage 1250°C sous N_2 Méthode Karl Fischer	100 à 250mg	*0,02 à 0,05%*	*1 à 5%*
H_2O humidité	Gravimétrie, séchage à 110°C	500mg à 1g	*0,02%*	*10%*

Tableau 3-2 : Eléments dosés au Laboratoire de Chimie

3.4. Les méthodes d'analyse *in situ*

Les méthodes d'analyse in situ utilisées dans cette étude sont la microsonde électronique et la sonde ionique. Ces deux techniques complémentaires permettent d'accéder très précisément à l'analyse chimique et isotopique de nos échantillons, tout en gardant l'information spatiale.

3.4.1. La microsonde électronique

La microsonde électronique utilisée, référence CAMECA SX-50, est située au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy 1.

3.4.1.1.Principe

La microsonde électronique est une technique d'analyse quantitative utilisant aussi comme source les électrons produits par une cathode en tungstène. Le principe est ici de récolter les photons X produits par la désexcitation d'atomes percutés auparavant par les électrons primaires. Les photons X, dont la longueur d'onde est fonction de l'élément source, sont réfléchis sélectivement par un cristal monochromateur courbé vers un compteur proportionnel à flux gazeux. Celui-ci mesure l'intensité du rayonnement grâce à une électronique monocanale de comptage. Il est ainsi possible, après traitement du signal (correction ZAF), d'analyser quantitativement les différents éléments, à condition qu'ils soient de masse suffisante (au moins égale à celle du Bore pour obtenir une émission X suffisante).

3.4.1.2.Conditions analytiques

Pour toutes les analyses, le voltage est de 15 kV et l'intensité de 6 nA pour les majeurs et de 30 nA pour les éléments en traces. Afin d'éviter la diffusion des alcalins sous le faisceau, celui-ci a été défocalisé pour atteindre 5 à 10 µm. Avant l'analyse de nos échantillons, des standards de minéraux sont utilisés pour chaque élément dosé (Tableau 3-3).

Elément	Standard
Na	Albite $NaAlSi_3O_8$
Mg	Olivine $(Fe,Mg)_2SiO_4$
Al	Corindon Al_2O_3
Si	Orthose $KAlSi_3O_8$
P	$KTi_2(PO_4)_3$
S	Célestine $SrSO_4$
Cl	Scapolite
K	Orthose $KAlSi_3O_8$
Ca	Wollastonite $CaSiO_3$
Ti	$MnTiO_3$
Cr	Cr_2O_3
Mn	$MnTiO_3$
Fe	Hématite Fe_2O_3
Co	Co métallique
Ni	NiO
Cu	Chalcopyrite $CuFeS_2$
Zn	ZnO
Ba	Hyalophane $(Na,K,Ba)Al(Si,Al)_3O_8$
Pb	PbS

Tableau 3-3 : Liste des standards de minéraux utilisés à la microsonde électronique CAMECA SX-50

La précision analytique et la limite de détection à la microsonde électronique dépendent de la nature de l'élément dosé et surtout de sa concentration. Pour un élément donné, l'erreur relative de la mesure sera d'autant plus faible que la teneur de cet élément est élevée. Le Tableau 3-4 présente un exemple d'analyses effectuées sur la partie saine d'un verre de vitrail de Digne (DV). Dans ce tableau sont consignés les temps de comptage du pic et du bruit de fond, les concentrations massiques élémentaires, les erreurs relatives de la mesure et les concentrations massiques élémentaires pouvant au minimum être détectées.

Elément	**Temps pic/fond (secondes)**	**Concentration massique (% pds)**	**Erreur relative (%)**	**Concentration minimale détectable (% pds)**
Na	8/4	0,87	15,9	0,14
Mg	8/4	2,89	5,8	0,08
Al	8/4	0,8	9,7	0,06
Si	8/4	23,77	1,8	0,07
P	8/4	1,47	8,2	0,09
S	8/4	*0,05*	>100	0,16
Cl	8/4	0,29	31,1	0,08
K	8/4	14,24	4	0,09
Ca	8/4	10,49	3,7	0,09
Ti	20/10	0,09	39,4	0,04
Mn	20/10	0,68	10	0,05
Fe	20/10	0,47	13,7	0,06
Co	20/10	*0,03*	>100	0,07
Ni	20/10	*0,03*	>100	0,05
Cu	20/10	1,95	7	0,09
Zn	20/10	*0,01*	>100	0,1
Sn	20/10	0,07	72,8	0,07
Ba	20/10	0,09	74,7	0,1
Pb	20/10	0,2	57,8	0,13

Tableau 3-4 : Incertitudes sur les mesures à la microsonde électronique SX-50. Exemple d'une analyse sur la partie saine d'un vitrail vert de Digne (DV). Les éléments majeurs ont été analysés à 6nA et les éléments en traces (à partir de Ti) à 30nA. Les concentrations en italique se trouvent en dessous des concentrations minimales détectables.

3.4.1.3.Préparation des échantillons

L'analyse X quantitative effectuée à la microsonde électronique requiert des échantillons massifs et polis. Les échantillons utilisés dans notre étude se présentent sous la forme de sections polies déjà décrites dans le chapitre consacré au MEB. Les échantillons sont également métallisés au carbone avec dépôt d'une épaisseur d'environ 20 nm sur leur surface.

3.4.1.4.Avantages et inconvénients de la sonde électronique

Les avantages de la microsonde électronique sont multiples. D'abord la confection des échantillons est relativement aisée (sections polies). Ensuite la microsonde électronique permet une analyse in situ d'un grand nombre d'éléments et permet de suivre leur comportement à l'intérieur du matériau. Elle est de plus une méthode non destructive, permettant donc de réutiliser l'échantillon à volonté pour d'autres méthodes de caractérisation. Enfin, de façon analogue au MEB, il est possible d'obtenir une imagerie de répartition des éléments (image X) de qualité d'ailleurs supérieure à ce dernier.

Néanmoins, la microsonde électronique ne peut pas analyser les éléments légers dont la masse est inférieure à celle du bore. Les analyses de l'azote et de l'oxygène sont également difficiles. Enfin, la métallisation des échantillons au carbone interdit son analyse. Un autre facteur limitant est la taille du faisceau qui est au minimum de 2µm. Il est donc difficile de s'abstraire de la contribution des phases voisines lors de l'analyse d'une phase de très petite taille (problèmes de fluorescence secondaire). Il est aussi important de prendre des précautions quant à l'analyse des alcalins qui diffusent sous le faisceau, entraînant une possible sous-estimation de leur teneur. Enfin, il est difficile d'analyser avec précision les éléments en traces dont les teneurs sont inférieures à quelques milliers de ppm.

3.4.2. La sonde ionique

La sonde ionique permet l'analyse quantitative in situ d'éléments majeurs et en traces (jusqu'au ppb) ainsi que l'analyse isotopique. L'appareil utilisé est la sonde ionique CAMECA IMS 3f située au C.R.P.G. (Figure 3-2).

3.4.2.1.Principe

Le principe (Slodzian, 1964; Shimizu et al., 1978; Lepareur, 1980; Reed, 1989; McRae, 1995) réside dans le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions positifs ou négatifs. Ces ions sont créés dans un duoplasmatron par décharge électrique dans un gaz (oxygène, argon, azote...). Une partie de ces ions est accélérée par une tension variant de 4,5 à 17,5 kV. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon selon un angle de 45°. Sous l'effet de ce bombardement, une zone de l'échantillon est ionisée et émet une partie de ses éléments

constitutifs sous forme d'ions positifs ou négatifs. Ceux-ci sont individualisés suivant leur charge et leur masse par des secteurs électrostatique et magnétique. Ensuite, ils sont soit projetés sur un écran fluorescent où ils forment une image ionique de l'échantillon, soit comptés sur une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons.

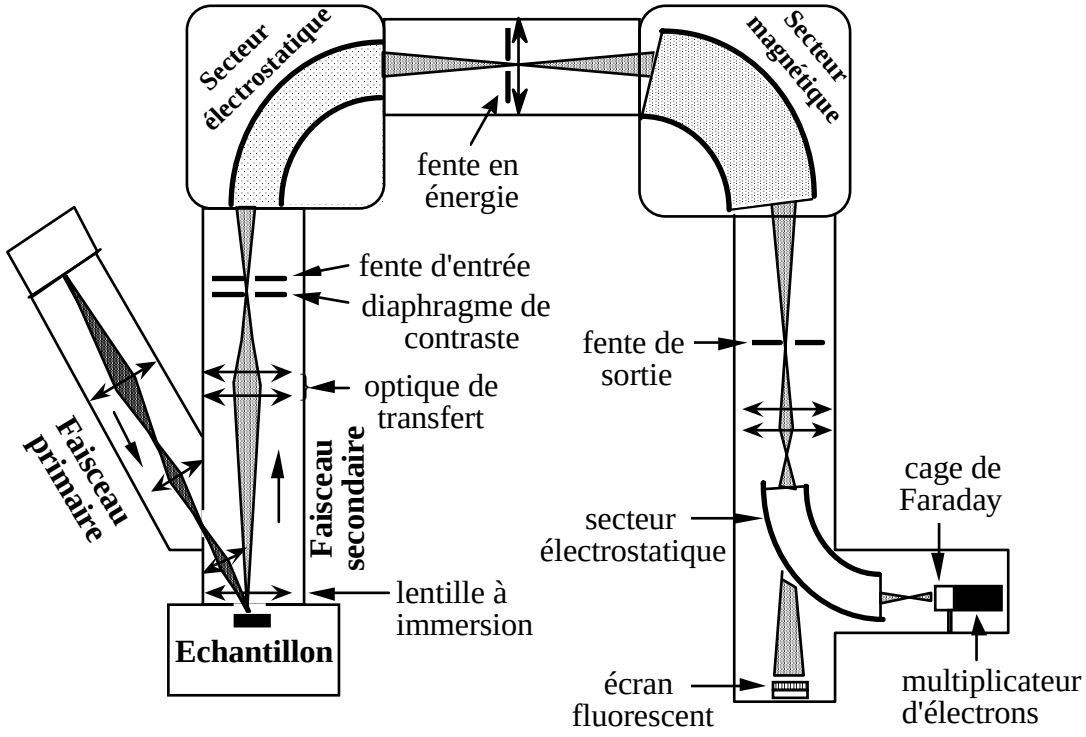


Figure 3-2 : Schéma de la sonde ionique CAMECA IMS 3f

3.4.2.2.Conditions analytiques

Pour toutes les analyses effectuées à la sonde ionique, les standards sont les parties saines des verres préalablement analysées par ICP-MS, ICP-ES et chimie. L'homogénéité des verres a été vérifiée par microsonde électronique. En ce qui concerne les mesures d'hydrogène, les données ont été traitées à partir des courbes de calibration obtenues par Sobolev et Chaussidon (1996) lors de la détermination des concentrations en eau de liquides basaltiques (MORB). Les données obtenues sont en accord avec les résultats de Deloule et Robert (1995) sur la détermination de l'eau dans les verres silicatés. Le Tableau 3-5 résume les rendements ioniques (M^+/Si^+) obtenus sur un verre modèle utilisé lors des expériences de lixiviation (Vit.K). Ils sont comparés aux rendements obtenus par Hinton (1990) sur un verre silicaté standard (NBS 610) analysé dans des conditions semblables.

	Vit.K		NBS 610	
Elément	**M^+/Si^+**	**Concentration (ppm ou %)**	**M^+/Si^+**	**Concentration (ppm ou %)**
Na	0,77	1,8%	0,88	10,1%
Mg	1,89	4,9%	1,88	500
Al	2,09	2,4%	2,18	1,03%
P	0,11	3,3%	0,093	500
S	0,075	590	<0,022	500
Cl	0,005	1930	0,009	500
K	0,85	16,2%	1,14	461
Ca	2,68	14,9%	3,26	8,36%
Ti	2,28	0,24%	2,56	437
Cr	1,30	326	1,22	500
Mn	0,92	0,76%	1,05	485
Fe	1,09	0,7%	0,83	458
Ni	1,39	340	0,284	459
Cu	0,21	7200	0,146	444
Zn	0,10	6800	0,043	433
As	1,04	2	0,016	500
Cd	0,046	340	≤0,012	500
Sn	0,32	350	0,236	500
Sb	0,66	7	0,026	500
Ba	1,77	20	2,04	500
Pb	0,084	1520	0,06	426

Tableau 3-5: Rendements ioniques calculés à partir des analyses réalisées sur un verre potassique synthétique (Vit.K). Les rendements ioniques calculés par Hinton (1990) sur un verre standard (NBS 610) sont donnés pour comparaison.

3.4.2.2.1.Analyses sur sections polies

Sur sections polies, chaque point d'analyse consiste en une moyenne de 3 blocs contenant chacun 5 cycles. Avant chaque bloc, le bruit de fond est compté durant 50 secondes. Lors d'un cycle, les éléments majeurs sont comptés pendant 3 secondes alors que les éléments en traces le sont pendant 6 à 8 secondes. L'hydrogène est mesuré à la masse 1 pendant 3 secondes puis à la masse 1,01 pendant 5 secondes. Cette technique permet d'obtenir une plus grande stabilité du champ magnétique (Deloule et Robert, 1995).

Secteur primaire :

- Faisceau primaire : oxygène négatif (sans filtrage primaire)
- Courant d'arc ≈ 50 mA
- Intensité des ions primaires = 2 à 5 nA
- Tension d'accélération = 10kV
- Diamètre du faisceau primaire ≈ 5µm

Secteur secondaire :

- Ions secondaires positifs analysés
- Filtrage en énergie appliqué à la tension d'accélération (offset) : -60 Volts pour les éléments lourds, -80 Volts pour les mesures d'hydrogène
- Tension d'accélération des ions secondaires = +4500 Volts -60 Volts d'offset
- Fente en énergie centrée sur la masse 30 sans offset par rapport à la tension d'accélération secondaire et avec une fenêtre en énergie de ±20Volts.
- Résolution de masse $M/\Delta M$ = 1000 permet de séparer les interférences possibles entre certains ions monoatomiques et des ions polyatomiques de même rapport masse/charge

3.4.2.2.2.Profils en profondeur

Pour la réalisation de profils en profondeurs, les conditions analytiques sont semblables aux conditions décrites précédemment. Seuls quelques paramètres changent :

Secteur primaire :

- Intensité des ions primaires = 10 à 30 nA selon l'épaisseur de la couche altérée et la vitesse d'abrasion désirée
- Diamètre du faisceau primaire > 10 µm
- Balayage du faisceau primaire = 250 µm

Secteur secondaire :

- Diaphragme de champ réglé sur 100 µm afin de s'affranchir des effets de bord

Pour les profils en profondeur, le bruit de fond est compté pendant 50 secondes. Afin d'obtenir une meilleure résolution spatiale, tous les cycles sont conservés.

3.4.2.3.Préparation des échantillons

Nos échantillons analysés à la sonde ionique sont soit des morceaux de verre altéré expérimentalement, soit des échantillons de vitraux médiévaux sous forme de sections polies. Dans les deux cas, ceux-ci sont préalablement étuvés à 60°C pendant 24H minimum afin d'éviter les problèmes d'adsorption d'eau à la surface pour les mesures d'hydrogène. Les échantillons sont rendus conducteurs par dépôt d'un film d'or.

3.4.2.4.Avantages et inconvénients de la sonde ionique

La sonde ionique est une technique très complémentaire de la microsonde électronique. En effet, elle permet l'analyse in situ des éléments en très faibles teneurs et des éléments légers tels que H, Li, B, C, non analysables à la microsonde électronique. De plus, elle permet de suivre l'évolution des rapports isotopiques des éléments à l'intérieur du matériau. Enfin, parce que la sonde ionique ionise et arrache les éléments du matériau, il est possible d'effectuer des analyses *in situ* avec une résolution spatiale de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. En effet, le bombardement de la surface de l'échantillon permet de creuser ce dernier et ainsi d'obtenir des profils élémentaires en profondeur. Cette technique a été appliquée pour les verres lixiviés expérimentalement. Un autre avantage de la sonde ionique réside dans la simplicité de préparation des échantillons (échantillon massif ou section polie).

Cependant, de façon similaire à la microsonde électronique, un des facteurs limitants de la sonde ionique est la taille du faisceau (5µm de diamètre minimum) qui ne permet pas l'analyse précise de très petites phases en raison de la contribution des phases voisines. De plus, les analyses à la sonde ionique requièrent l'utilisation de standards qui doivent être chimiquement et texturalement les plus proches possible de l'échantillon étudié. Ainsi, si l'analyse du verre sain ne pose pas de problème majeur, l'analyse de la partie altérée est plus difficile du fait de son hétérogénéité de composition (présence de phases multiples) et de sa forte hydratation. Le verre hydraté présente en effet une structure poreuse qui réagira au bombardement d'oxygène différemment du verre sain (rendements ioniques différents).

Un autre problème décrit par Smets et Lommen (1981) concerne la résolution spatiale lors de la réalisation de profils en profondeur. En effet, le traitement de tels profils doit prendre en compte deux phénomènes influençant la détermination précise de l'interface entre deux phases. Ce sont d'une part le mélange qui s'effectue lors du bombardement entre les atomes arrachés et les atomes plus profonds excités, et d'autre part l'écart avec un fond de cratère parfaitement plat.

Le premier phénomène correspond à l'émission d'atomes provenant de l'intérieur de la matière et qui ont été excités par des atomes primaires ou par d'autres atomes excités de la matrice. L'analyse d'un élément à une distance donnée devient alors la moyenne entre les atomes arrachés à la distance donnée et les atomes plus profonds émis lors de collisions multiples. On estime la contribution des atomes de profondeur à environ 10 à 20 nm.

Le deuxième phénomène décrit en fait l'erreur d'estimation qui se produit lorsque l'interface n'est pas parfaitement parallèle à la surface bombardée. En effet, lorsque le cratère analytique, mesurant entre 100 et 250µm de côté, n'est pas parfaitement parallèle à la phase analysée, la mesure résultante voit simultanément la contribution des deux phases situées de part et d'autre de l'interface.

Enfin, la mesure de l'hydrogène dans le verre altéré pose plusieurs problèmes. D'abord, les rendements ioniques calculés sur la base du verre sain sont sûrement différents des rendements ioniques dans le verre altéré. Ceci est dû à la différence de structure entre un verre sain et un verre fortement hydraté. De plus, la détermination des teneurs exactes en tel ou tel élément passe par l'analyse de standards dont la composition chimique est parfaitement déterminée. Cependant, si la détermination des teneurs globales en eau est relativement aisée, il n'en est pas de même de la détermination de la répartition de cette eau à travers la pellicule d'altération. Etant donné que la sonde ionique ne permet de réaliser que des analyses ponctuelles, la détermination des rendements ioniques dans une matrice hétérogène demeure problématique.

Il est également important de rappeler que l'hydrogène mesuré provient probablement en majorité des hydrogènes de structure, l'eau moléculaire n'étant que très faiblement ionisée.

3.5. Les méthodes d’étude de la structure

Si l’analyse quantitative globale et in situ est une étape indispensable dans l’étude de l’altération des verres, la détermination de la structure des produits d’altération apparaît comme une étape complémentaire permettant de mieux appréhender les mécanismes d’altération en identifiant précisément les phases en présence. Les méthodes utilisées dans cette étude sont le M.E.T., déjà décrit au paragraphe 3.2.3 de ce chapitre, et la diffraction des rayons X.

3.5.1. La diffraction des rayons X

Cette méthode est réalisée au Laboratoire de Diffractométrie des rayons X (LDX) qui fait partie du SARM du C.R.P.G. Ce laboratoire est équipé de trois diffractomètres Jobin

Yvon avec monochromateur avant, dont un avec un détecteur courbe, et d'un goniomètre de texture.

Les diffractogrammes des rayons X ont été réalisés avec un diffractomètre par la méthode des poudres. Les cristaux ont la particularité d'être constitués de plans atomiques équidistants les uns des autres. En raison de cette périodicité, des diffusions intenses dans des directions précises peuvent être observées. Les paramètres expérimentaux sont déterminés par la relation de Bragg: $\mathbf{2\, d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda}$, où θ est l'angle de Bragg, c'est-à-dire l'angle entre une onde plane incidente et une famille de plans réticulaires de distance $d_{(hkl)}$, λ est la longueur d'onde et n, nombre entier, est l'ordre de diffraction. Le monochromateur avant permet de n'utiliser que la longueur d'onde $\lambda(k\alpha_1)$. Dans la méthode des poudres, λ est donc fixé et on suit les variations d'énergie diffractée en fonction de l'angle θ. Après amplification et intégration, le signal du détecteur est enregistré avec une vitesse de défilement choisie. On obtient ainsi un diagramme I(θ) traduisant les intensités des pics de réflexion correspondant aux différents plans (hkl) rencontrés. S'il n'y a pas d'orientation préférentielle des cristaux, l'aire des pics mesurée au-dessus du bruit de fond est proportionnelle à la fois au facteur de structure et au volume diffractant.

Dans l’étude des produits d’altération des verres, deux problèmes majeurs ont été rencontrés : la faible quantité de phases diffractantes et leur très petite taille et/ou leur faible cristallinité.

Chapitre 4:
Verres et interactions verre-solution aqueuse

4. Verres et interactions verre-solution aqueuse

4.1. Liquides et verres silicatés

L'ensemble des verres étudiés appartient à la famille des verres d'oxydes, et plus précisément des verres silicatés. La suite de ce chapitre portera donc essentiellement sur ce type de verre.

4.1.1. Définitions

D'une manière générale, un verre est obtenu par refroidissement rapide (trempe) d'un liquide. Le liquide est alors dans un état surfondu figé et par conséquent themodynamiquement métastable. L'état vitreux est défini par son Tg, qui est la température de transition vitreuse à laquelle on observe un changement brutal du coefficient de dilatation du verre. La température de transition vitreuse est mesurée lorsque la viscosité du liquide atteint 10^{13} Poise. Sur la figure n, la variation de volume d'un système est représentée en fonction de la température. Si le refroidissement d'un liquide se produit à l'équilibre thermodynamique, le volume du liquide diminue régulièrement jusqu'à Tf, où les premiers cristaux apparaissent entraînant une baisse significative du volume du système. Si le refroidissement est rapide, donc si le système n'a pas le temps de se mettre à l'équilibre, la courbe d'évolution est celle décrite par les pointillés. Le liquide passe par un état métastable appelé liquide surfondu, puis au Tg, il devient un verre (Figure 4-1).

La transition vitreuse a également été décrite par Richet et Bottinga (1983). Un liquide peut explorer un grand nombre d'états configurationnels différents. Chaque état est associé à un minimum de l'énergie potentielle et est séparé des autres par des barrières de potentiel de hauteurs variables, aisément franchies à haute température. Quand la température diminue, le nombre de configurations accessibles décroît et, à la température de transition vitreuse, le liquide « piégé » dans des puits de potentiel, devient un verre. La structure d'un verre peut alors être appréhendée comme une image de la configuration instantanée d'un liquide surfondu.

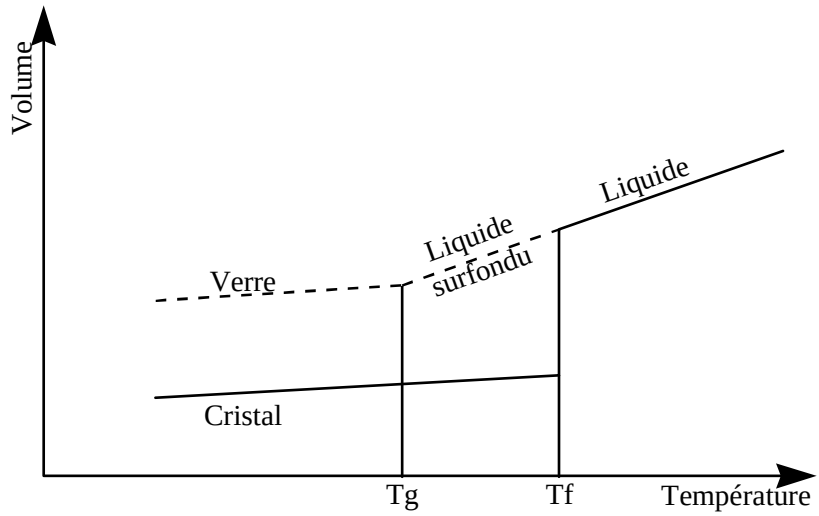


Figure 4-1: Variation de volume des différentes phases en fonction de la température (Scholze, 1980). Tf est la température de fusion du cristal et Tg la température de transition vitreuse.

4.1.2. Structure des liquides et des verres silicatés

Contrairement à l'état cristallin, le verre ne présente pas de périodicité tridimensionnelle à grande échelle, limitant l'utilisation des méthodes cristallographiques classiques comme la diffraction des rayons X ou des électrons. En effet, les liquides et les verres silicatés ne présentent qu'un ordre à courte distance, évalué entre 3 et 10Å (Zarzycki, 1982, Wong et Angell, 1976, entre autres), dépendant de la composition chimique du liquide et de la température. Wright (1988a) définit trois zones correspondant chacune à un type d'ordre dans le cas de SiO_2 vitreux. La zone I correspond à un ordre à courte distance. Elle s'étend sur un rayon variant de 1,5 à 2,9 Å autour de l'atome central de référence (ici Si) et représente la distance moyenne Si-O dans un tétraèdre SiO_4. La zone II représente un ordre à moyenne distance, s'étendant sur un rayon de 2,9 à 5,5 Å autour de Si. Elle inclut donc les $2^{ème}$ et $3^{ème}$ voisins de Si et correspond à un arrangement répétitif des tétraèdres de SiO_4. Cet arrangement peut être soit un tétraèdre relié à d'autres tétraèdres par ses 4 sommets, soit un anneau formé de 6 tétraèdres aussi reliés par leurs sommets. La zone III s'étend de 3,5 à plus de 10 Å autour de Si et correspond à un ordre à moyenne distance "étendu" et peut être formé par une topologie particulière du réseau.

D'une manière générale, les distances évoquées ci-dessus sont inférieures à la longueur d'onde du visible, procurant au verre la propriété d'être macroscopiquement isotrope.

Pour résumer, Cote (1993) considère qu'un verre silicaté est constitué de tétraèdres d'oxydes d'éléments métalliques plus ou moins liés entre eux. Cette définition permet d'envisager trois types d'éléments, classés selon leur rôle dans le réseau vitreux.

- *les éléments formateurs de réseau* : ils sont métalliques et leur oxyde permet de former spontanément un réseau vitreux par formation de polyèdres. Ces polyèdres sont principalement des tétraèdres TO_4^{4-} , où T est le cation métallique (Si, Al, B, As...), liés entre eux par leurs oxygènes, qui seront alors dits "pontants". Les liaisons entre les cations métalliques et les ions oxygène sont partiellement covalentes.

- *les éléments modificateurs de réseau* : ils ne font pas directement partie du réseau vitreux mais contribuent plutôt à sa dépolymérisation. En effet, les éléments modificateurs de réseau provoquent la rupture de liaisons T-O-T en s'intercalant entre les tétraèdres, créant ainsi des oxygènes non pontants (NBO). Il en découle donc que le rapport du nombre d'oxygènes non pontants sur le nombre de tétraèdres (NBO/T) renseigne sur le degré de polymérisation global du verre. Le calcul du NBO/T utilisé dans cette étude peut être résumé par l'Equation 4-1. Les éléments modificateurs de réseau sont principalement des éléments alcalins ou alcalino-terreux. Ils ont en général une coordinence supérieure ou égale 6 (octaèdre) et sont reliés aux ions oxygène par des liaisons à caractère ionique.

$$\frac{NBO}{T} = \frac{1}{T}\sum_{i=1}^{i} nM_i^{n+}$$

Equation 4-1

où:
T est le nombre de cations en site tétraédrique
M_i^{n+} est le nombre de chaque cation modificateur de réseau *i* (déduction faite du nombre de compensateurs de charges)
n est la charge du cation *i*

- *les compensateurs de charges* : la présence en site tétraédrique de cations trivalents tels que Fe^{3+} ou Al^{3+} induit un déficit de charge de l'édifice. Ce déficit est alors compensé par des éléments monovalents ou divalents appelés compensateurs de charges. Les éléments participant à la compensation de charge sont les mêmes que les modificateurs de réseau. Si plusieurs éléments mono ou divalents sont présents dans le liquide silicaté, la

compensation de charge aura lieu dans l'ordre suivant: $K^{+}>Na^{+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$ (e.g. Mysen, 1988, Hess, 1995).

- *les éléments intermédiaires* : selon leur coordinence, ils sont soit formateurs, soit modificateurs de réseau. C'est le cas par exemple de Fe^{3+} ou Al^{3+}. La présence de ces éléments en site tétraédrique implique la présence d'éléments compensateurs de charges.

Ces différents types d'éléments peuvent être classés en fonction de paramètres les caractérisant à l'intérieur d'un verre ou d'un liquide silicaté (Tableau 4-1).

Les forces de liaison cation-oxygène sont nettement plus importantes dans le cas des éléments formateurs de réseau que dans le cas des éléments modificateurs de réseau. Cette simple observation laisse déjà entrevoir une forte dépendance du caractère labile d'un élément face à une agression chimique.

Outre la force des liaisons, l'arrangement des éléments formateurs et modificateurs de réseau à l'intérieur de la structure du verre, même s'il est encore mal compris, doit également jouer un rôle important dans les mécanismes de corrosion. Greaves et al. (1981) suggèrent à partir de données EXAFS sur des verres silicatés et alcalins, que le verre est constitué de clusters contenant les ions alcalins. Le verre serait en fait constitué de deux sous-domaines: un sous-domaine constitué de silice liée par des liaisons covalentes et organisée en anneaux, et un sous-domaine constitué des éléments alcalins liés aux autres éléments par des liaisons à caractère ionique. Lorsque la concentration en éléments modificateurs de réseau dépasse un certain seuil, ceux-ci s'organiseraient en formant des canaux qui traversent le sous-domaine des formateurs de réseau (Figure 4-2). Cette hypothèse s'oppose au modèle traditionnel décrit par Zachariasen (1932) et Warren (1933) qui considère un arrangement aléatoire des modificateurs de réseau occupant les espaces libres entre les anneaux de silice. Si la présence de ces canaux prévue par le modèle MRN (Modified Random Network) n'a pas été formellement mise en évidence, des simulations de dynamique moléculaire (e.g. Melman et Garofalini, 1991; Cao et al., 1994, voir Hand et Seddon, 1997) supposent toutefois leur existence. Des arrangements non aléatoires de modificateurs de réseau ont également été observés dans des verres silicatés-calciques (Gaskell et al., 1991) ainsi que dans des verres silicatés-potassiques-magnésiens (Farnan et al., 1992).

Eléments	Valence (Z)	Coordinence	Rayon ionique (Å)[1]	$\bar{\alpha}$ ($\times 10^6 k^{-1}$)[2]	R=d(M-O) (Å) à 298K[3]	d(M-O) (Å) à 1773K[4]	Z/R^2 à 298K
Modificateurs							
Cs	1	8	1,74	32,0	3,10	3,25	0,10
Rb	1	8	1,61	32,0	2,97	3,11	0,11
K	1	8	1,51	32,0	2,87	3,01	0,12
Na	1	6	1,02	24,0	2,38	2,47	0,18
Li	1	4	0,59	16,0	1,95	2,00	0,26
Ba	2	8	1,42	16,0	2,78	2,85	0,26
Sr	2	8	1,26	16,0	2,62	2,68	0,29
Ca	2	6	1,00	12,0	2,36	2,40	0,36
Mg	2	6	0,72	12,0	2,08	2,12	0,46
		5	0,66	10,0	2,02	2,05	0,49
		4	0,57	8,0	1,93	1,95	0,53
Be	2	4	0,27	8,0	1,63	1,65	0,38
Mn	2	6	0,83	12,0	2,19	2,23	0,42
		5	0,75	10,0	2,11	2,14	0,45
		4	0,66	8,0	2,02	2,04	0,49
Fe	2	6	0,78	12,0	2,14	2,18	0,44
		5	0,70	10,0	2,06	2,09	0,47
		4	0,63	8,0	1,99	2,01	0,51
Ni	2	6	0,69	12,0	2,05	2,09	0,48
		5	0,63	10,0	1,99	2,02	0,50
		4	0,55	8,0	1,91	1,93	0,55
Zn	2	6	0,74	12,0	2,10	2,14	0,45
		5	0,68	10,0	2,04	2,07	0,48
		4	0,60	8,0	1,96	1,98	0,52
Pb	2	8	1,29	16,0	2,65	2,71	0,28
Al	3	6	0,535	8,0	1,90	1,92	0,83
		5	0,48	6,7	1,84	1,86	0,89
Ga	3	6	0,62	8,0	1,98	2,00	0,77
		5	0,55	6,7	1,91	1,93	0,82
Fe	3	6	0,645	8,0	2,00	2,02	0,75
		5	0,58	6,7	1,94	1,96	0,80
La	3	8	1,16	10,7	2,52	2,56	0,47
Gd	3	8	1,05	10,7	2,41	2,45	0,47
		6	0,94	8,0	2,30	2,33	0,57
Yb	3	6	0,87	8,0	2,23	2,26	0,60
Ti	4	6	0,605	6,0	1,965	1,98	1,04
		5	0,34	5,0	1,70	1,71	1,38
Zr	4	8	0,84	8,0	2,20	2,23	0,83
		6	0,72	6,0	2,08	2,10	0,92
Th	4	8	1,05	8,0	2,41	2,44	0,69
		6	0,94	6,0	2,30	2,32	0,76
Mo	6	4	0,41	2,7	1,77	1,78	1,92
U	6	2	0,45	1,3	1,82	1,82	1,89
		4	0,89	2,7	2,25	2,26	1,19
	4	6	0,89	6,0	2,25	2,27	0,79
Formateurs							
B	3	4	0,11	5,3	1,47	1,48	1,39
		3	0,01	4,0	1,37	1,38	1,60
Al	3	4	0,39	5,3	1,75	1,76	0,98
Fe	3	4	0,49	5,3	1,85	1,86	0,88
Ga	3	4	0,47	5,3	1,83	1,84	0,90
Si	4	4	0,26	4,0	1,62	1,63	1,52
Ti	4	5	0,51	5,0		1,96	1,05
		4	0,42	4,0	1,95 1,78	1,79	1,26
Ge	4	4	0,39	4,0	1,75	1,76	1,30
P	5	4	0,17	3,2	1,53	1,54	2,14

Tableau 4-1: Valence (Z), coordinence, rayon ionique, coefficient d'expansion linéaire $\bar{\alpha}$ à 1773K, distance moyenne cation-oxygène à 298 et 1773K et force de liaison (Z/R^2) à 298K, donnés pour quelques cations en milieu liquide et verre silicaté (d'après Brown et al., 1995).

(1) Valeurs d'après Shannon, 1976
(2) Coefficient d'expansion linéaire moyen du polyèdre du cation considéré, basé sur les données de Hazen et Finger, 1982
(3) Somme du rayon cationique et du rayon de l'oxygène tri-coordiné (1,36Å)
(4) Calculé à partir des valeurs de $\bar{\alpha}$

La diversité des modèles proposés pour caractériser l'arrangement structural au sein des verres silicatés montre que celui-ci reste encore mal compris, justifiant par conséquent les nombreux travaux spectroscopiques entrepris pour mieux caractériser ces matériaux (e.g. Wright, 1994; Brown et al., 1995; Farges et Brown Jr, 1997).

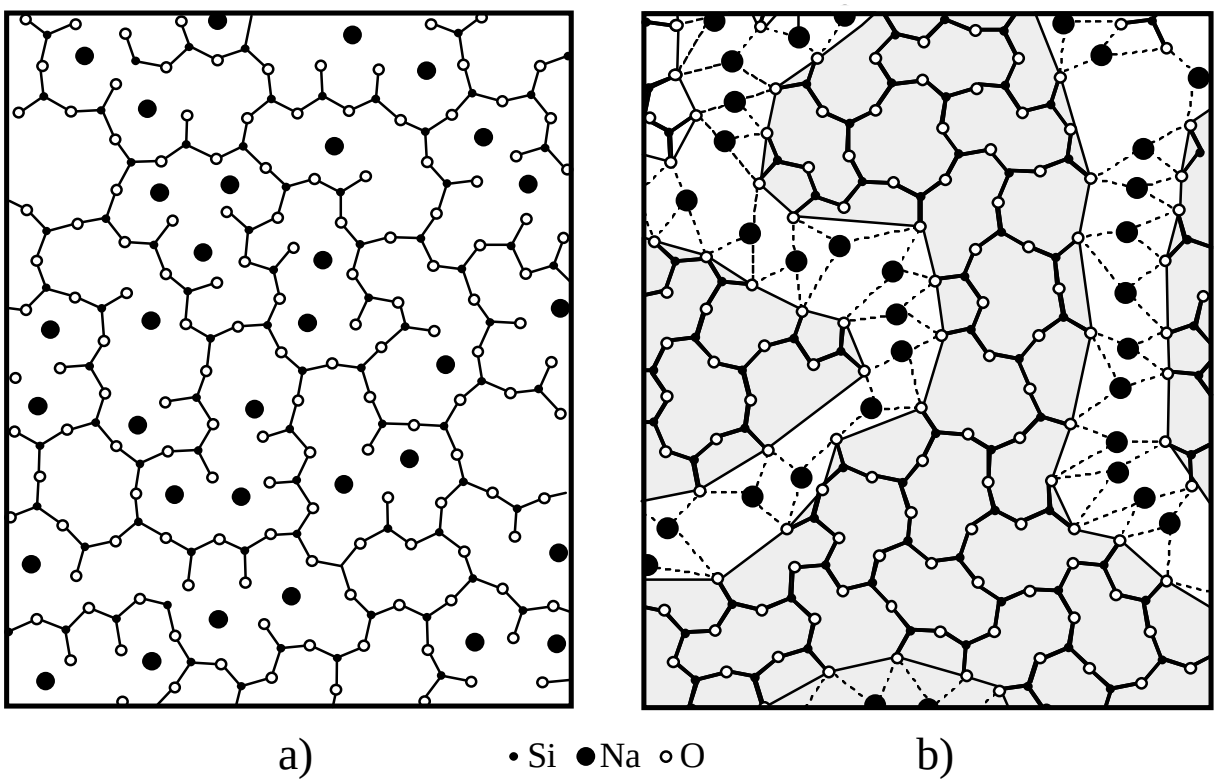


Figure 4-2: Représentation bi-dimensionnelle d'un réseau silicaté a) d'après le modèle CRN (Continuous Random Network) de Zachariasen, 1932, b) d'après le modèle MRN (Modified Random Network) de Greaves et al., 1981.

4.2. Les interactions verre-solution aqueuse

D'un point de vue purement physique, les interactions verre-solution aqueuse peuvent être considérées comme des interactions entre deux liquides dont l'un est figé. Cependant, s'il est un état de la matière qui pose encore aujourd'hui beaucoup de problèmes aux physiciens, chimistes et aux modélisateurs, c'est bien l'état liquide. En effet, cet état de la matière est intermédiaire entre l'état cristallin, caractérisé par un ordre à grande distance, et l'état gazeux où le désordre est complet et où chaque molécule peut être considérée comme isolée, sans interaction majeure avec les molécules voisines. A cela viennent s'ajouter, autant pour le verre que pour l'eau, des propriétés qui les distinguent de l'état liquide au sens strict. Pour le verre,

ces propriétés sont d'ordre mécaniques et thermodynamiques, puisque le verre est un liquide figé et thermodynamiquement instable. En ce qui concerne l'eau, la majeure partie des propriétés que nous lui connaissons sont principalement dues aux liaisons hydrogène qui assurent le lien entre amas de molécules H_2O. Finalement, l'étude des interactions verre-solution aqueuse revient à étudier un système dont les deux composants sont relativement mal connus. Cependant, l'étude de systèmes simples, c'est-à-dire constitués d'un solide cristallisé et/ou constitué de 1, 2 ou 3 pôles et la solution aqueuse est de l'eau pure, a permis une compréhension des mécanismes de base de la corrosion des verres. La suite de ce chapitre est attachée à un rappel bibliographique des connaissances sur les interactions verre-solution aqueuse.

4.2.1. Généralités

Parmi les études menées sur la dissolution des minéraux silicatés (e.g. Wollast, 1967; Luce et al., 1972; Holdren Jr et Berner, 1979; Schott et Berner, 1983; Chou et Wollast, 1985; Knauss et Wolery, 1986; Lichtner et al., 1986; Schott et Petit, 1987; Guy, 1989; Caroll et Walther, 1990; Dove et Crepar, 1990; Nesbitt et al., 1991; Dove et Elston, 1992; Casey et Sposito, 1992; Gratz et Bird, 1993; Oxburgh et al., 1994; Feng et Pegg, 1994; Oelkers et Schott, 1995; Welch et Ullman, 1996; Brantley et Stillings, 1996) et des verres silicatés (e.g. White et Claassen, 1980; Isard et al., 1982; Guy, 1989; Petit et al., 1990; Delage et Dussossoy, 1991; Mazer et Walther, 1994; Eick et al., 1996), nombreuses sont celles qui s'accordent à estimer que les interactions eau-minéral/verre sont contrôlées par les réactions chimiques de surface. Lasaga (1984) propose de décomposer la dissolution des minéraux-verres en cinq étapes principales:

- le transport des espèces en solution vers l'interface réactionnelle
- leur adsorption à la surface du matériau
- la réaction de surface
- la désorption des produits de la réaction
- le transport de ces produits hors de l'interface

La première et la dernière étape représentent des phénomènes de diffusion au sens large du terme tandis que les autres étapes représentent la réaction de surface. Cependant, il est important de remarquer que le transfert des espèces dans la solution aqueuse n'est pas le seul

mécanisme de transport susceptible de contrôler les interactions minéral/verre-solution. Cette constatation amène à définir les différents modes de dissolution rencontrés.

4.2.2. Les différents modes de dissolution

- *La dissolution congruente (ou stoechiométrique):*

  Tous les éléments constituant le verre passent simultanément en solution où leur rapport sera identique à celui du verre initial. Ce mécanisme suppose une évolution linéaire au cours du temps des concentrations des éléments en solution. Il implique de plus une rupture des liaisons T-O-T, possible en milieu basique (voir par exemple Touray, 1980; Nogues, 1984; Guy, 1989).

- *La dissolution sélective (ou lixiviation):*

  Elle est caractérisée par l'extraction préférentielle des éléments mobiles du verre ou du minéral vers la solution. Cette dissolution prend surtout effet en milieu acide où les protons ou hydroniums de la solution s'échangent avec les éléments modificateurs de réseau par réaction d'interdiffusion.

- *La dissolution incongruente:*

  Le rapport des éléments en solution est différent du rapport de ces éléments dans le verre sain sans que la dissolution soit nécessairement sélective. La dissolution incongruente résulte en général de la précipitation ou de la condensation de phases secondaires néoformées, contrôlant ainsi la concentration en solution de certains éléments.

Les différents mécanismes décrits précédemment montrent de toute évidence que la dissolution d'un verre sera très souvent accompagnée de la formation d'une couche résiduelle, constituée des éléments non labiles (les formateurs de réseau), et/ou d'une couche de produits néoformés. Il se produira alors au sein de cette couche un ensemble de phénomènes plus ou moins bien décrits parmi lesquels la migration des espèces à l'intérieur de celle-ci, encore appelée diffusion à l'état solide, jouera un rôle important. En effet, cette diffusion, plus lente que la diffusion en solution, pourra réduire significativement la vitesse de dissolution du verre ou du minéral.

La cinétique d'une réaction globale mettant en jeu plusieurs mécanismes est contrôlée par la réaction la plus lente. Si la réaction de surface est beaucoup plus lente que la réaction de transport des espèces hors de l'interface, la cinétique de dissolution du minéral ou du verre sera contrôlée par la réaction de surface. Ce mécanisme est décrit par la théorie de l'état transitoire (Eyring, 1935; Lasaga, 1981) dans laquelle les réactifs doivent franchir un certain seuil d'énergie avant d'être transformés en produits.

4.2.3. La théorie de l'état transitoire appliquée aux réactions de surface

La théorie de l'état transitoire a été appliquée aux réactions de surface par Aagaard et Helgeson (1982).

La réaction élémentaire de la théorie de l'état transitoire peut se schématiser par la réaction suivante :

$$A + B \xleftrightarrow{K^*} AB^* \longrightarrow AB$$

Equation 4-2

$$\text{avec : } K^* = \frac{\gamma^*[AB^*]}{\gamma_A[A]\gamma_B[B]}$$

Equation 4-3

où les γ sont les coefficients d'activité et les crochets représentent les concentrations. Dans le cas de solutions diluées, activités et concentrations peuvent être considérées comme égales, donc γ=1.

A tout instant de la réaction, un équilibre chimique existe entre les réactifs et les complexes activés AB*. L'irréversibilité de la réaction globale est due à la décomposition irréversible des complexes activés AB* en produits AB (Figure 4-3). Cette décomposition diminue l'affinité chimique de la réaction et tend finalement vers un état d'équilibre chimique du système.

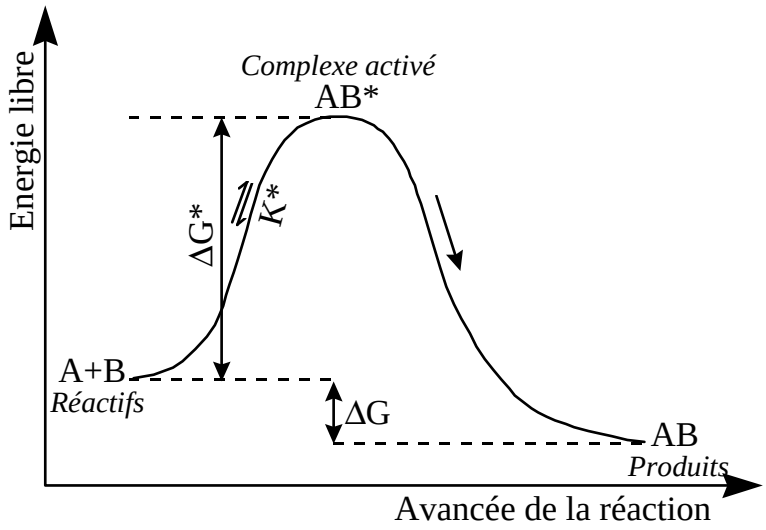


Figure 4-3: Déroulement d'une réaction élémentaire selon la théorie de l'état transitoire. La réaction irréversible A+B ⇨ AB nécessite le franchissement d'une barrière de potentiel. Le complexe activé AB correspond à l'état de plus haute énergie du système. La décomposition du complexe activé en produits de la réaction est une étape irréversible.*

D'un point de vue cinétique, la vitesse de désorption des complexes activés est généralement plus lente que la cinétique d'adsorption des réactifs à la surface. La vitesse élémentaire de dissolution du verre sera dans ce cas contrôlée par la vitesse de désorption des complexes activés, donc :

$$v = \frac{d[\mathrm{AB}]}{dt} = \Gamma[\mathrm{AB}^*] = \frac{k_B T[\mathrm{AB}^*]}{h}$$

Equation 4-4

avec

$$\Gamma = \frac{k_B T}{h}$$

Equation 4-5

où :
[AB] : concentration du produit
[AB*] : concentration du complexe activé
Γ: fréquence de désorption du complexe activé, i.e. la fréquence à laquelle celui-ci réagit pour donner des réactifs
k_B : constante de Boltzmann
h : constante de Planck
avec l'Equation 4-3, on obtient :

$$v = \frac{k_B T}{h} K^*[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Equation 4-6

Plusieurs réactions élémentaires du type Equation 4-2 peuvent se produire à la surface du minéral ou du verre, donnant ainsi naissance à plusieurs complexes activés de nature différente. La cinétique globale de la réaction de surface sera alors contrôlée par le complexe activé se désorbant le plus lentement. Ce complexe activé sera appelé complexe activé critique. D'une manière générale, la cinétique de dissolution d'un verre ou d'un minéral, contrôlée par des réactions de surface, peut être définie par l'Equation 4-7 (Aagaard et Helgeson, 1982) :

$$V = k\prod a_{ni,j}^{i}\left[1-\exp(\frac{-A}{\sigma RT})\right]$$

Equation 4-7

avec

$$k = \frac{\Gamma\alpha K^*}{\sigma\gamma^*}$$

Equation 4-8

et

$$A = -\frac{dG}{d\xi} = -RT\ln\frac{Q}{K}$$

Equation 4-9

à l'équilibre : Q=K et A=0

V : vitesse de dissolution du verre ou du minéral
k : constante cinétique intrinsèque
a^i : activité de l'espèce i dans le système
$n_{i,j}$: coefficient stoechiométrique de l'espèce réagissante i dans la j^{ème} réaction de formation du complexe activé critique
Γ : fréquence de désorption du complexe activé critique
α : probabilité pour que le complexe activé se décompose en produits
K^* : constante d'équilibre de la réaction A + B ⇔ AB*
σ : rapport entre la vitesse de décomposition du complexe activé et la vitesse de réaction globale
γ^* : coefficient d'activité du complexe activé
R : constante des gaz parfaits
T : température
A : affinité de la réaction globale
G : enthalpie libre de la réaction
ξ : avancement de la réaction
Q : produit d'activité ionique de la réaction globale
K : constante d'équilibre thermodynamique de la réaction globale

La loi cinétique de dissolution d'un verre ou d'un minéral silicaté contrôlée par des réactions de surface peut être généralisée sous la forme suivante :

$$V = \frac{d\xi}{dt} = kS\exp(\frac{-E_a}{RT})\prod a_i^{n_i}(1-\frac{Q}{K})$$

Equation 4-10

où S représente la surface effective du solide en contact avec la solution et Ea l'énergie d'activation du processus, généralement comprise entre 40 et 100 kJ/mol pour les réactions de surface (Gin, 1994).

La vitesse maximale de dissolution du verre ou du minéral est notée *Vo* et est décrite par l'équation suivante :

$$Vo = kS \exp(\frac{-E_a}{RT}) \prod a_i^{n_i}$$

Equation 4-11

L'Equation 4-11 montre que lorsqu'il s'agit de réactions de surface, la vitesse de dissolution du solide est fonction de la température, de la surface spécifique du solide en contact avec la solution et de la composition chimique de la solution altérante.

Lorsqu'une couche d'altération se forme à la surface du solide altéré, il devient nécessaire de prendre en compte les mécanismes de diffusion qui se produisent à l'intérieur de cette couche. C'est le cas des dissolutions non stoechiométriques ou incongruentes dans lesquelles la couche résiduelle et/ou néoformée peut jouer un rôle de barrière, limitant la cinétique de dissolution du verre ou du minéral.

4.2.4. Les mécanismes de diffusion

S'il est communément admis que les réactions de surface contrôlent le taux de dissolution global du verre, la cinétique des mécanismes de diffusion peut être un facteur limitant de la dissolution globale du verre dans plusieurs cas. Lorsque la cinétique de réaction de surface s'accroît, la dissolution du solide est contrôlée par la diffusion des espèces en solution. Ce type de contrôle implique des énergies d'activation assez faibles, de l'ordre de 20kJ/mol (e.g. Berner, 1978; Lasaga, 1981). En outre, les réactions de surface sont elles-mêmes influencées par les réactions qui se produisent à l'intérieur de la couche altérée. Le taux de dissolution global du solide sera alors influencé non seulement par l'environnement de l'interface solide-solution, mais également par la structure et la composition de la couche altérée qui se forme à la surface du solide. C'est pourquoi l'ensemble de ces phénomènes de diffusion doit être étudié.

D’une manière générale les mécanismes de diffusion, à l’état gazeux, liquide ou solide, sont contrôlés par un gradient de concentration de l’espèce diffusante en fonction de la distance dans un milieu donné.

Dans un espace unidirectionnel, la première loi de Fick admet qu’en présence d’un gradient de concentration ∂C/∂x, il s’établit un flux de l’espèce dans le sens descendant le gradient, i.e. du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$

Equation 4-12

où D est le coefficient de diffusion de l’espèce exprimé en cm^2/s.

J appelé communément flux est en toute rigueur une densité de flux, exprimée en $mol/cm^2/s$.

Dans un milieu à trois dimensions, la première loi de Fick devient :

$$J = -D.\nabla C$$

Equation 4-13

où *D* est un tenseur de rang 2.

En plus du gradient de concentration, une force extérieure peut également influencer l'écoulement" des espèces. Le flux sera alors augmenté d’une valeur *vC* où *v* est la vitesse moyenne des espèces se déplaçant sous l’effet de cette force. D’où l’expression générale :

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} + vC$$

Equation 4-14

Le premier terme est qualifié de flux diffusionnel à proprement dit, alors que le second est le terme de transport.

Les équations précédentes sont valables uniquement en régime permanent, i.e. lorsque le flux ne dépend pas du temps. En régime non-permanent, i.e. lorsque le flux en chaque point

varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation de bilan, qui, pour des espèces conservatives, est l'équation de continuité :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t}$$

Equation 4-15

Si on combine les Equation 4-14 et Equation 4-15, on obtient l'équation générale de la diffusion, qui est une équation aux dérivées partielles du second ordre :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}(vC)$$

Equation 4-16

Cette équation ne peut être résolue analytiquement que si *D* et *v* ne dépendent de la concentration, donc de la distance et du temps.

Dans le cas de systèmes chimiquement homogènes, *D* et *v* deviennent indépendants de la concentration et on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v\frac{\partial C}{\partial x}$$

Equation 4-17

Cette équation est souvent improprement qualifiée de seconde loi de Fick. Il existe des solutions analytiques à cette équation. Les solutions dépendent des conditions initiales et aux limites du problème. Dans le cas d'un élément mobile dans la couche altérée d'un solide, ou bien dans la couche stagnante du fluide qui entoure la surface du solide, le profil de concentration de cet élément est donné par (Crank, 1976) :

$$C(x,t) = C_1 + (Co - C_1)\mathrm{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

Equation 4-18

avec, dans le cas de la diffusion d'un élément au travers d'une couche altérée :
Co : concentration de l'élément i dans le solide sain
C_1 : concentration de l'élément i à la surface de la couche
erf : fonction erreur
Cette équation est valable pour les temps courts d'altération, lorsque la vitesse de diffusion est supérieure à la vitesse de dissolution du solide (Lanford et al., 1979) afin que le

retrait de l'interface solide-solution ne soit pas trop important. Ce modèle est appliqué surtout en milieu très faiblement agressif (pH neutre et 25°C par exemple).

4.2.4.1.Diffusion avec frontière mobile

L'Equation 4-18 est valable uniquement pour un système de coordonnées fixes, et ne peut donc pas prendre en compte le cas d'une frontière mobile où l'interface solide-solution est en continuel retrait lorsque le temps augmente.

Doremus (1975) tient compte du phénomène de la frontière mobile en effectuant le changement de variable suivant :

$$x = x' - at$$

Equation 4-19

où :
x' : distance entre un plan arbitraire (à l'intérieur de la zone altérée) et l'interface solide-solution originel (i.e. à t=0)
x : distance entre ce même plan et l'interface actuel
a : vitesse de retrait de l'interface

Ce changement de coordonnées implique qu'à un instant *t*, x=0 représente l'interface solide-solution. L'équation générale de la diffusion devient :

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

Equation 4-20

Dans la suite du développement, le cas d'une couche hydratée, donc enrichie en hydrogène, sera considéré. Les mécanismes mis en jeu seront alors la diffusion de l'hydrogène de l'interface solide-solution vers le solide sain, et la diffusion inverse du cation échangé, appelé M, du solide sain vers l'interface solide-solution.

Les hypothèses utilisées sont (les concentrations étant normalisées à la composition globale) :
C_H=1 à x=0 (interface solide altéré-solution) et C_H=0, dC_H/dx=0à x= ∞ (interface solide sain-solide hydraté)
C_M=0 à x=0 (interface solide altéré-solution) et C_M=1, dC_M/dx=0à x= ∞ (interface solide sain-solide hydraté)

La résolution de l'Equation 4-20 en régime permanent et en supposant que les profils de concentration sont invariants dans le temps (i.e. $\partial C/\partial t=0$) donne :

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

Equation 4-21

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

Equation 4-22

Cependant, dans la plupart des cas, l'allure exponentielle des profils décrits par les équations 4-21 et 4-22 ne correspond pas aux profils réels mesurés dans les verres ou les minéraux (Hellman, 1997). Ce problème peut être attribué à la modélisation des processus de diffusion qui considèrent *D* constant.

4.2.4.2.Coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$

Dans le cas de l'altération d'un verre ou d'un minéral par une solution aqueuse, il est communément admis que la réaction d'hydratation du solide est en fait une réaction d'échange ionique dans laquelle *n* ions H^+ ou H_3O^+ s'échangent avec un cation du solide M^{n+}. Il existe donc une interdépendance entre le coefficient de diffusion de l'hydrogène et celui du cation échangé. Cette interdépendance nécessite l'utilisation d'un coefficient de diffusion non constant. Dans le cas de systèmes binaires dans lesquels un seul cation est échangeable, il a été montré par Darken (1948) et Hartley et Crank (1949) que le comportement diffusionnel pouvait être décrit par un unique coefficient d'interdiffusion dépendant des concentrations des espèces diffusantes.

L'équation suivante décrit la diffusion de cations pour un système binaire (d'après Brady, 1995):

$$D_{A_bB_{-a}} = \left[\frac{D^*_{AZ} D^*_{BZ}\left(aN_{AZ} + bN_{BZ}\right)^2}{a^2 N_{AZ} D^*_{AZ} + b^2 N_{BZ} D^*_{BZ}}\right] \times \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_{AZ}}{\partial \ln N_{AZ}}\right)_{P,T}\right]$$

Equation 4-23

où la réaction mise en jeu est: $A_z^{+a} Z_a^{-z} \Leftrightarrow B_z^{+b} Z_b^{-z}$, et:
D^*_{AZ} et D^*_{BZ} sont les coefficients de diffusion respectifs des phases AZ et BZ
N_{AZ} et N_{BZ} sont les fractions molaires de chaque phase
γ_{AZ} est le coefficient d'activité de la phase AZ.

En considérant ${}^{+}a={}^{+}b$, et en supposant le coefficient d'activité de la phase AZ environ égal à 1, le coefficient d'interdiffusion donné par l'Equation 4-23 peut être exprimé en termes d'interdiffusion H⇔M (Baucke, 1974; Doremus, 1975):

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

Equation 4-24

où:
C_M est la concentration du cation M, normalisée à la composition globale
et $b = \frac{D_M}{D_H} - 1$

Ce modèle d'interdiffusion suppose que les flux diffusifs de H et M sont égaux et opposés. De plus, dans ce modèle, D_M et D_H sont indépendants de la concentration et de la profondeur. Par contre, le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ varie de façon non linéaire avec la concentration, et par conséquent avec la profondeur. Ceci implique que, pour des valeurs de C_M comprises entre 0 et 0,2, i.e. à proximité de l'interface solide solution, les vitesses d'interdiffusion de H et M sont beaucoup plus rapides que lorsqu'on se place plus loin à l'intérieur de la couche d'altération.

En substituant $\tilde{D}$ à D dans l'Equation 4-20, et en intégrant suivant les conditions aux limites appropriées, on obtient la relation entre C_M et la profondeur (Doremus, 1975; corrigée d'un signe - au numérateur (Hellman, 1997)):

$$C_M = \frac{1 - \exp\left(\frac{-ax}{D_H}\right)}{1 + b\exp\left(\frac{-ax}{D_H}\right)}$$

Equation 4-25

Ce modèle présente une allure sigmoïde, sauf pour les valeurs du rapport D_M/D_H inférieures ou égales à 1 pour lesquelles les profils ont une forme exponentielle. Ceci implique une mobilité de M supérieure à celle de H, i.e. $D_M/D_H > 1$.

En ce qui concerne les verres, plusieurs études (e.g. Baucke, 1974; Lanford et al., 1979; Smets et Lommen, 1982) ont montré que les vitesses de diffusion des alcalins sont beaucoup

plus importantes (plusieurs ordres de grandeur) que celles de l'hydrogène. Ceci peut être attribué à un plus grand nombre de sites d'adsorption de l'hydrogène tels que les oxygènes pontants ou les groupements métal-OH se trouvant dans la couche altérée. Ces phénomènes d'adsorption de l'hydrogène contribuent à diminuer sa vitesse effective de diffusion.

De plus, il est important de remarquer la profondeur de pénétration de l'hydrogène, aussi bien d'ailleurs que celle d'appauvrissement de M, est beaucoup plus sensible à la valeur du coefficient de diffusion de l'élément considéré qu'au rapport D_M/D_H.

Les conditions aux limites appliquées jusqu'ici considèrent que la concentration du cation échangé est égale à 0 à l'interface solide-solution ($C_M\ min$ =0 à x=0). Si cette hypothèse est plausible en milieu acide, elle ne l'est pas nécessairement en milieu neutre ou basique. Ceci n'est pas à négliger car dans le cas où $C_M\ min$ >0, la nature du front de diffusion change. En effet, lorsque $C_M\ min$ augmente, la profondeur d'altération reste constante mais le front de diffusion apparaît plus diffus. Le calcul des profils de diffusion sera alors basé sur un changement de variable donné par:

$$C'(x) = C_M min + (1 - C_M min)C(x)$$

Equation 4-26

où *C'(x)* est la concentration de M à la profondeur *x* pour une valeur donnée de $C_M\ min$, et *C(x)* est la concentration de M à la profondeur *x* correspondant à $C_M\ min$=0.

Les différents modèles présentés dans ce chapitre sont extrêmement simplifiés et ne peuvent prendre en compte la totalité des processus mis en jeu lors de l'altération de verres ou de minéraux. Par exemple, une des hypothèses simplificatrices utilisée dans l'élaboration des modèles décrits ci-dessus admet que les flux de H et M sont égaux en valeur et opposés. Cependant, l'interdiffusion H⇔M n'est pas le seul processus mettant en jeu l'hydrogène. A titre d'exemple, Hellman et al. (1997) a montré que lors de l'interaction albite-eau en milieu acide, la quantité d'hydrogène incorporée est supérieure à la quantité de sodium extraite. Ce problème de bilan de masse peut être attribué aux réactions d'hydrolyse du réseau silicaté lors de la dissolution de l'albite. Cet auteur montre en outre la nécessité d'introduire dans les modèles utilisés, différents facteurs traduisant, par exemple, la dépendance du coefficient de diffusion à la concentration des espèces (facteur de structure), ou bien les réactions chimiques (réversibles ou irréversibles) prenant part à la dissolution du matériau. (voir Hellman, 1997 pour une revue intéressante de la modélisation de la diffusion).

4.2.5. Formation d'une pellicule d'altération

Dans le cas des dissolutions sélectives ou incongruentes, une pellicule d'altération se développe à la surface du verre soumis aux agents d'altération. Cette pellicule peut se former selon différents mécanismes dépendants de la composition du verre, du pH de la solution, de son taux de renouvellement, de sa température ainsi que de la nature des phases environnantes (mécanismes de sorption, rôle tampon de certains minéraux tels que les argiles). Ainsi, dans des conditions de pH très acide, une dissolution sélective du verre se produit, laissant une pellicule d'altération hydratée constituée principalement des éléments formateurs de réseau (Si, Al, Ti...). Lorsque le pH prend des valeurs neutres à basiques, il se produit essentiellement une dissolution incongruente. Ce mode de dissolution produit une pellicule d'altération la plupart du temps amorphe, dont les mécanismes de formation ne sont pas clairement établis. En effet, deux hypothèses de formation de la couche d'altération sont avancées. La première considère que la couche de corrosion se forme par mécanismes de polycondensation. Les éléments du verre, tous hydrolysés, passent ou non en solution. Les éléments les moins solubles tels que le silicium, hydrolysés à l'interface verre sain-verre altéré, se recombinent in situ pour former un gel par réaction de condensation.

Cette réaction pour un verre silicaté peut se schématiser de la façon suivante:

$$\equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \underset{Condensation}{\overset{Hydrolyse}{\longleftrightarrow}} \equiv Si - OH + HO - Si \equiv$$

Equation 4-27

Ce mécanisme implique que la pellicule d'altération se forme dans des conditions d'équilibre chimique local, sans que la solution ait obligatoirement atteint la saturation.

La deuxième hypothèse considère que la pellicule se forme en équilibre avec la solution. Lorsque la saturation en solution est atteinte, il se produit une précipitation de phases secondaires amorphes. Ce mécanisme suppose donc une possible transformation de la pellicule d'altération en fonction de l'évolution de la chimie de la solution.

Quel que soit son mécanisme de formation, la couche d'altération joue un rôle important quant au relâchement des éléments, et en particulier des éléments considérés comme polluants. En effet, de nombreuses études (e.g. Guy, 1989; Petit et al., 1989; Trotignon, 1990;

Advocat, 1991; Gin, 1994; Tovena, 1995; Le Forestier, 1996; Colombel, 1996; Zarembowitch-Deruelle, 1997) ont montré que le gel qui se forme à la surface des verres retient des quantités importantes d'éléments de transition, de métaux lourds, d'actinides ou de terres rares. Si la pellicule peut jouer un rôle de rétention de certains éléments, l'aspect de barrière diffusionnelle est également à prendre en compte. En effet, si on considère que la réaction d'hydrolyse de la silice est l'étape limitante de la dissolution du verre (Grambow, 1985), alors l'activité de la silice en solution devient le paramètre principal contrôlant les mécanismes d'altération. Par conséquent, la pellicule d'altération, qui joue le rôle de barrière de diffusion vis-à-vis de la silice, contrôlera son activité en solution, et de ce fait la dissolution du verre (Delage, 1992).

La Figure 4-4 résume les différents domaines observés dans la pellicule qui se forme à la surface d'un verre au cours de son altération. Le verre altéré est constitué d'un gel hydraté riche en silice, de phases secondaires précipitées et d'une zone d'échange ionique dans laquelle des réactions du type Equation 4-28 se produisent.

$$\equiv Si - O - M + nH^{+} \leftrightarrow \equiv Si - OH + M^{n+}$$

Equation 4-28

où *M* est un élément modificateur de réseau (par exemple Na ou K).

Cette réaction traduit, à l'interface verre sain-verre altéré, l'échange des éléments modificateurs de réseau du verre avec les protons ou les ions hydroniums de la solution.

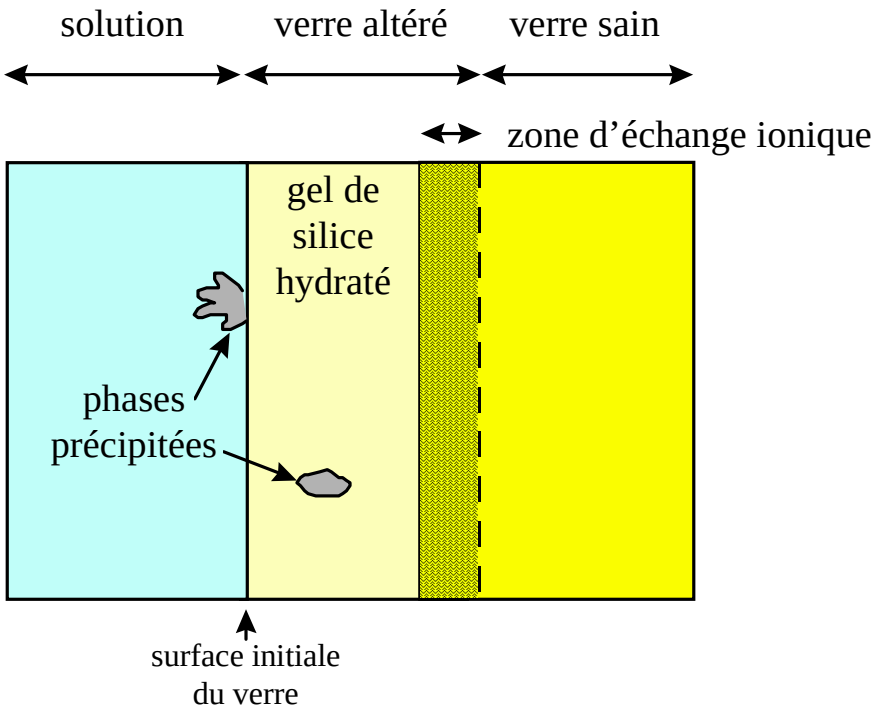


Figure 4-4: Représentation schématique des différents domaines constituant un verre altéré: gel hydraté riche en silice, produits précipités et zone d'échange ionique située à l'interface verre sain-verre altéré. Inspiré de Vernaz et Jacquet-Francillon, 1997.

4.2.6. La théorie de Paul: influence de la composition chimique des verres sur leur durabilité

Les verres silicatés, selon leur composition chimique, n'offrent pas la même résistance face aux agressions chimiques. De nombreux travaux ont mis en évidence l'influence de la composition des verres sur leur altérabilité. Ainsi, certains éléments comme l'aluminium (Paul et Zaman, 1978; Smets et al., 1984), le zirconium ou le zinc (e.g. Paul et al., 1979) sont connus pour accroître la stabilité des verres, tandis que d'autres tels que le sodium ou le potassium ont tendance à la décroître.

Plusieurs approches tentant de prédire la durabilité des verres ont été développées. Certains auteurs, tels que Stevels (1948) ont relié la proportion d'oxygènes non pontants (NBO) dans le réseau silicaté à la durabilité des verres. Une autre approche, développée par Newton (1975), appréhende la durabilité des verres à partir de diagrammes triangulaires SiO_2-RO-R_2O représentant les proportions de cations formateurs de réseau en fonction des modificateurs divalents (RO) et monovalents (R_2O). En 1977, Paul propose un modèle

thermodynamique basé sur le calcul de l'énergie libre d'hydratation du verre (Paul, 1977). Il considère que le verre correspond à un mélange idéal de métasilicates ($MSiO_3$ où M est un cation monovalent ou divalent) et/ou d'oxydes et de silice en excès. L'énergie libre d'hydratation du verre correspond à la somme des énergies libres d'hydratation de chacun des constituants, pondérées par leur fraction molaire dans le verre. L'énergie libre d'hydratation peut s'exprimer sous la forme:

$$\Delta G_{hyd} = \sum_i x_i \times \Delta G_i$$

Equation 4-29

où:

x_i est la fraction molaire du constituant i
ΔG_i est l'énergie libre d'hydratation du constituant i

De nombreux travaux (e.g. Newton et Paul, 1980; Jantzen et Plodinec, 1984; Grambow, 1985; Guy, 1989; Cox et Ford, 1993; Sterpenich et al., 1995; Tovena, 1995), ont montré que plus l'énergie libre d'hydratation d'un verre était négative, moins il était durable, i.e. plus le verre se dissolvait rapidement.

Le Tableau 4-2 résume les constituants utilisés dans cette étude, ainsi que leur énergie libre d'hydratation. Les réactions considérées sont les suivantes (pH≤10):

$$SiO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3$$

Equation 4-30

$$M_xSiO_3 + 2H^+ \leftrightarrow xM^{n+} + H_2SiO_3$$

Equation 4-31

$$M_xO_y + H_2O \leftrightarrow xMO_a(OH)_b$$

Equation 4-32

Constituants	Espèces hydratées	ΔG (kcal/mol)
K_2SiO_3	K^+, H_2SiO_3	-41,735
Na_2SiO_3	Na^+, H_2SiO_3	-28,815
$CaSiO_3$	Ca^{2+}, H_2SiO_3	-16,116
$MnSiO_3$	Mn^{2+}, H_2SiO_3	-14,871
$MgSiO_3$	Mg^{2+}, H_2SiO_3	-13,888
Al_2O_3	$Al(OH)_3$(am)	+3,04
SiO_2	H_2SiO_3	+3,76
Fe_2O_3	$Fe(OH)_3$	+15,5
TiO_2	$TiO(OH)_2$	+15,99
P_2O_5	H_3PO_4	-55,93

Tableau 4-2: Energies libres d'hydratation des différents constituants du verre établies pour des réactions d'hydratation se déroulant à pH≤10.

Remarque: il est intéressant de noter que la propension d'un verre à s'hydrater est d'autant plus grande que ce verre contient des quantités importantes d'éléments modificateurs de réseau (comparer les énergies d'hydratation de SiO_2 et de M_xSiO_3), indiquant l'influence de la polymérisation globale du verre sur sa dissolution.

Le calcul des ΔG_{hyd} d'après le modèle de Paul impose de connaître précisément les valences des éléments. En effet, le Fe^{2+} sous forme $FeSiO_3$ s'hydrate avec une énergie de -14,609 kcal/mol, qui est bien inférieure à celle de Fe_2O_3 (+15,500 kcal/mol). Lors de cette étude, l'ensemble du fer a été considéré à la valence +3, ce qui est en accord avec les conditions de fusion régnant lors de la fabrication des vitraux médiévaux (fusions à l'air libre).

Les conditions de pH lors de l'altération jouent également un rôle important. En effet, SiO_2 est supposé s'hydrater sous la forme H_2SiO_3, de même que Fe_2O_3 et Al_2O_3 sont supposés donner les espèces hydratées $Fe(OH)_3$ et $Al(OH)_3$. Ces hypothèses conduisent à considérer des réactions d'hydratation se produisant à des pH intermédiaires, qui ne seront en aucun cas valables pour des conditions extrêmes de pH.

Outre les problèmes inhérents au calcul des énergies d'hydratation, le modèle de Paul pose différentes hypothèses qui doivent être prises en compte lors de l'interprétation des résultats. L'utilisation de ce modèle thermodynamique implique tout d'abord de considérer que la réaction d'hydratation est le processus majeur contrôlant l'ensemble des réactions qui se déroulent lors de l'altération des verres. Ainsi, les phénomènes de complexation ou de reprécipitation n'interviennent pas dans cette approche. Une autre limite de ce modèle est de considérer le verre comme un simple mélange mécanique homogène de différents constituants, pour la plupart cristallisés. En considérant que $\Delta G_{verre} = \Delta G_{cristal}$, le modèle de Paul ne tient pas du tout compte des entropies de mélange ou de configuration, ainsi que des enthalpies de vitrification. Des travaux récents (Linard et al., 1997) ont montré l'importance d'accéder à ces énergies par des mesures calorimétriques et viscosimétriques afin d'améliorer le modèle de Paul dans la prédiction de la durabilité des verres. Il a d'ailleurs été établi que les énergies de dissolution réelles s'éloignent d'autant plus des énergies prévues par le modèle de Paul que la composition des verres devient complexe (Linard, communication personnelle).

Chapitre 5:
Etude de l'altération des vitraux médiévaux

5. Etude de l'altération des vitraux médiévaux

Les vitraux d'édifices médiévaux (cathédrales, églises, abbayes...) subissent depuis leur mise en place l'action conjuguée du temps et des agents météoriques. L'observation des vitraux sur verrières montre aujourd'hui qu'ils sont altérés, perdant leur translucidité et leurs couleurs. Par ailleurs, des verres de vitraux médiévaux, exhumés lors des fouilles archéologiques, présentent également des figures d'altération importantes. Ce chapitre est ainsi consacré à l'étude de la corrosion qui s'est développée sur des vitraux médiévaux altérés par les eaux météoriques ou enfouis dans le sol. Après avoir observé les figures de corrosion présentes sur les différents échantillons, nous nous attacherons à décrire le comportement des éléments à l'intérieur des pellicules d'altération. La caractérisation des phases d'altération sera ensuite suivie d'un essai de quantification des processus mis en jeu. Enfin, nous discuterons les mécanismes d'altération des verres de vitraux.

5.1. Provenance et description des échantillons

Les verres de vitraux étudiés peuvent être différenciés en deux groupes selon leur mode d'altération. Le premier groupe, mis à notre disposition dans le cadre du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques et auquel appartiennent les vitraux des cathédrales St-Gatien de Tours, Ste-Catherine d'Oppenheim, Meissen et Notre-Dame d'Evreux, est constitué par des verres ayant subi, pendant une période de 600 à 800 ans, une altération sur verrières. Ces verres ont été altérés soit par les eaux météoriques: ce sont les faces tournées vers l'extérieur de l'édifice, soit par les eaux de condensation: ce sont les faces tournées vers l'intérieur de l'édifice. Le second groupe comprend des vitraux enfouis dans le sol depuis environ 800 à 1200 ans et altérés par des eaux de porosité et des acides humiques. Ce sont les vitraux de l'abbaye St-Victor de Marseille, de la cathédrale Notre-Dame-du-Bourg de Digne, dont les échantillons nous ont été aimablement fournis par Mme Danielle Foy[1] et du Palais Episcopal de Rouen, fournis par M. Le Maho[2]. Tous ces échantillons ont été exhumés lors de fouilles archéologiques.

[1] Laboratoire d'Archéologie Médiévale Méditerranéenne, CNRS, Aix-en-Provence
[2] Centre de Recherches Archéologiques Médiévales, CNRS, Caen

5.1.1. Vitraux sur verrières: Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux.

Six fragments de vitraux de St-Gatien de Tours, quatre de St-Catherine d'Oppenheim, un de Meissen et un de Evreux ont été étudiés. La diversité des sites permet de s'assurer de la reproductibilité des observations et des analyses menées sur l'altération des vitraux sur verrières.

Les verres de St-Gatien de Tours ont été échantillonnés le 7 février 1992 sur la verrière de Saint Thomas et Saint Etienne sur la Baie 213. Datés du XIII^{ème} siècle sans plus de précision, ces vitraux présentent les colorations suivantes: brun-jaune, bleu-roi, bleu clair, vert clair, rouge rubis et vert bouteille.

Les vitraux de St-Catherine d'Oppenheim proviennent d'une rosace de la fenêtre sVIII sur la face Sud de l'édifice, et sont teintés en vert clair, marron, bleu et rouge. Ils sont datés des années 1332/1333. Examinés visuellement, ces vitraux présentent les mêmes caractères d'altération que ceux de Tours.

Le verre de la cathédrale de Meissen, de couleur verte, provient de la fenêtre I (Feld.3c), orientée Sud Sud-Est. Il est daté entre du milieu du XIV^{ème} siècle (1330-1340).

Un échantillon rouge de la cathédrale Notre-Dame d'Evreux a également été étudié. Il provient d'une fenêtre orientée au Nord et est daté du XIII^{ème} siècle.

L'altération de ces vitraux se matérialise soit par des plaques opaques et d'extension discontinue sur les faces tournées vers l'extérieur de l'édifice, soit par de simples piqûres éparses sur les faces tournées vers l'intérieur de l'édifice. La coloration initiale du verre est toujours aisément reconnaissable.

Les principales caractéristiques de ces vitraux sont résumées dans le Tableau 5-1.

Echantillon	Site	Couleur	Date de confection (A.D.)	Epaisseur de l'altération, face externe (µm)	Observations
Op1	Oppenheim	Incolore	1332-1333	≥50	Pellicule incomplète
Op2		Rouge		?	Pellicule détruite
Op3		Bleu		≥40	Pellicule incomplète
Op4		Marron		120-160	
To1	Tours	Vert	1300-1400	≥90	Pellicule incomplète
To2		Rouge		130-140	
To3		Incolore		≥80	Pellicule incomplète
To4		Bleu clair		110-130	
To5		Bleu foncé		?	Recouvrement partiel
To6		Orange		130-160	
Me	Meissen	Vert	1330-1340	150-220	Pellicule abîmée
Ev	Evreux	Rouge	1200-1300	?	Pellicule détruite

Tableau 5-1: Tableau récapitulatif décrivant les échantillons de vitraux sur verrières de Oppenheim, Tours, Meissen et Evreux.

Echantillon	Site	Couleur	Date d'enfouissement (AD)	Nature du sol	Epaisseur de l'altération (µm)	Famille chimique	Observations
DV	Digne	Vert	1180-1250	Remblai	800-1100	Potassique	
DB		Bleu			1000-1300		
DR		Rouge			650-1000		
DVio		Violet			?		Pellicule détruite
DI		Incolore			≥270		Pellicule incomplète
SVV	Marseille	Vert	1251-1300		40-50		
SVR		Rouge			50-65		
SVJ		Jaune			30-80		
SVI		Incolore			260		
RVJ	Rouen	Jaune-vert	*c.* 900	Bois carbonisé, mortier	≥80-90	Sodique	
RIa		Incolore			15-20		
RBa		Bleu pâle			30		
RIb		Incolore			?		Pellicule incomplète
RIc		Incolore			20-35		
ROa		Orange		Latrines, argiles	≥1000	Potassique	Verre entièrement altéré
RA		?			≥1000		idem
RV		Vert			≈1000		idem
ROb		Orange			≥1000		idem
RBb		Bleu			≥1000		idem
RId		Incolore			300-500		
RVF		Vert foncé	841		350-550		

Tableau 5-2: Tableau récapitulatif décrivant les échantillons de vitraux archéologiques des sites de Digne, Marseille et Rouen.

5.1.2. Vitraux archéologiques: Digne, Marseille et Rouen

Les caractéristiques de chaque échantillon sont résumées dans le Tableau 5-2.

Les fragments de vitraux ayant subi une altération dans le sol proviennent de différentes fouilles archéologiques effectuées dans le Sud de la France dans les années 1970 à 1980, et dans le Nord-Ouest de la France de 1985 à 1993.

Les vitraux de la cathédrale Notre-Dame-du-Bourg de Digne ont été exhumés d'une fosse creusée dans un remblai de la fin du Moyen-Age (Foy, 1989). Ils ont été datés, par l'analyse du contexte stratigraphique, de la fin du XII^{ème} à la première moitié du XIII^{ème} siècle. Les échantillons dont nous disposons ont les teintes suivantes: bleue, violette, rouge, incolore et verte. Ils présentent une couche d'altération très importante qui ne se détache pas, sauf pour les verres violets et incolores où le verre sain affleure sur la quasi totalité de la surface.

Les vitraux de l'abbaye bénédictine St-Victor de Marseille ont été découverts lors d'une campagne de fouilles dans le porche d'Isarn qui est la partie la plus ancienne de l'église haute (Foy, 1989). Le contexte archéologique indique une date antérieure au début du XIV^{ème} siècle. Les échantillons sont de quatre couleurs: vert, rouge, jaune et incolore. Ils présentent une couche d'altération très prononcée et très friable.

Les vitraux du Palais Episcopal de Rouen ont été découverts dans des environnements différents, soit en présence de poutres de bois carbonisées et de mortier (échantillons RIa, RIb, RIc et RBa), soit en présence d'argiles dans d'anciennes latrines (échantillons ROa, ROb, RA, RV, RVF, RId et RBb). Ils sont datés de la fin du VIII^{ème} siècle au début du IX^{ème} siècle. Leur destruction, attribuée à une invasion par les Vikings en 841 (Le Maho, 1994), a eu lieu environ 50 ans après leur construction. Certains échantillons présentent une altération importante, tandis que d'autres ne présentent qu'une altération relativement fine, donnant un aspect irisé au verre. De plus, quelques verres parmi ceux retrouvés dans les anciennes latrines, ne possèdent plus de verre sain et développent une couche d'altération dépassant le millimètre d'épaisseur. Ce sont les échantillons ROa, ROb, RA, RV et RBb. La couleur originelle de l'échantillon RA n'a d'ailleurs pas pu être déterminée.

Il est cependant important de préciser que, lors des fouilles archéologiques menées sur les sites de Marseille, Rouen et Digne, aucun échantillon de sol n'a été prélevé. Seule une description globale de la nature du sol a été réalisée. Ceci constitue un problème quant à la détermination exacte des conditions d'altération de ces verres archéologiques.

5.2. Modes de fabrication et composition chimique des vitraux

5.2.1. Modes de fabrication

Afin de comprendre les différences de comportements des échantillons face à l'altération, il est nécessaire de connaître leur composition chimique. Des études historiques sur les verres anciens ont déjà permis de distinguer deux grandes familles de verres selon les matières premières utilisées pour la confection du verre de vitrail. Ainsi, les verres anciens sont constitués d'une majorité de silice et de un ou plusieurs oxydes fondants qui permettaient d'abaisser le point de fusion de la silice. Parmi ces fondants, on retrouve principalement la soude et la potasse, les oxydes de calcium et de magnésium ne venant qu'en seconde position. La silice, appelée autrefois "terre vitrifiable", provient de roches siliceuses (granites, grès, laves basaltiques...) prélevées sous différentes formes (blocs, galets, sables...). Cependant, puisque ces roches devaient être préalablement broyées, l'emploi d'un sable siliceux de grande pureté était préféré. Quant à la coloration, elle était obtenue par ajout de faibles quantités d'oxydes d'éléments de transition. Le mélange obtenu entre silice et fondants permettait d'obtenir une température de fusion de l'ordre de 1400°C, atteinte à l'intérieur de fours à bois.

Selon les époques et les régions, la composition chimique des verres est sensiblement variable, principalement du point de vue du fondant utilisé. Ainsi, les analyses réalisées sur des verres anciens montrent que le seul fondant utilisé jusqu'au VI^{ème} siècle est la soude, provenant sans doute des gisement minéraux d'Orient (Foy, 1989). Il est communément admis que les changements de techniques proviennent des grandes invasions qui ont arrêté les courants commerciaux. La substitution des fondants aurait eu lieu dans le Haut Moyen Age: pour pallier ce manque de soude provenant des dépôts d'anciens lacs d'Asie Mineure et d'Egypte, les verriers occidentaux auraient utilisé des cendres de végétaux forestiers, tels que la fougère ou le hêtre, qui contiennent des quantités importantes de carbonate de potassium.

S'il semble absolument sûr que tous les verres antiques soient sodiques, les verres postérieurs fabriqués jusqu'à la Renaissance, sont plus complexes et se partagent en deux grandes familles selon que le fondant principal était la soude ou la potasse.

En outre, la coloration des verres était obtenue par l'ajout de pigments riches en éléments de transition (le cobalt est par exemple responsable de la coloration bleue tandis que le cuivre procure une couleur rouge ou verte selon sa valence, etc.). Toutefois, le Cu^{+}, qui procure une teinte rouge, a un pouvoir colorant très fort. Aussi, le verre rouge était-il mélangé

à du verre incolore afin d'éviter une trop grande opacité du vitrail. Les verres rouges peuvent alors adopter deux structures différentes selon la technique utilisée: i) les verres plaqués: un support incolore épais est recouvert d'une fine couche de verre rouge, ii) les verre feuilletés: leur coupe présente une alternance irrégulière de couches rouges et incolores. Le verre feuilleté est obtenu par trempes successives de la canne de verrier dans des verres de différentes couleurs (Foy, 1989). L'intensité de la couleur dépend du nombre de couches de verre rouge et/ou de l'épaisseur de celles-ci.

Les décors présents sur certains vitraux médiévaux étaient réalisés jusqu'au début du XIV^{ème} siècle à l'aide d'une peinture vitrifiable appelée grisaille. Cette grisaille se présente sous forme d'une pâte constituée d'un pigment (oxyde de fer ou de cuivre principalement) et d'un fondant délayés à l'aide de différents solvants (vinaigre, urine, eau gommée, etc.). Le fondant qui permet la vitrification lors de la cuisson, est généralement du verre broyé parfois associé à de l'oxyde de plomb (Perez Y Jorba et Dallas, 1984). La pâte obtenue est appliquée à froid à l'aide de pinceaux et de brosses. Ensuite, la fixation de la grisaille est obtenue par chauffage des pièces enduites à une température de 500 à 600°C. Ces grisailles servaient à rendre le modelé et les détails de l'ornementation. Elles sont aussi très utiles dans l'étude de l'altération des vitraux. Elles constituent en effet un point de repère important permettant de délimiter la surface libre originelle des verres.

5.2.2. Composition chimique

La composition chimique des vitraux de Tours, Evreux, Oppenheim, Meissen, Digne et Marseille (Tableau 5-3 et Tableau 5-4) a été obtenue à la sonde électronique et/ou par ICP-MS et ICP-AES sur les parties encore saines. Il est à noter que l'analyse par ICP des parties saines s'est faite après élimination complète de la couche d'altération. Les analyses ICP et sonde électronique sont d'ailleurs en bon accord. De plus, les compositions obtenues à la sonde électronique et présentées dans ce tableau correspondent à une moyenne de 3 à 6 analyses par verre. Dans tous les cas, le verre sain de ces vitraux présente une composition très homogène sans aucune cristallisation ni bulle. Cependant, dans certains verres contenant du cuivre tels que SVV, DV ou RVF, de rares inclusions métalliques de cuivre sont observables. Elles correspondent à des infondus d'oxydes colorants ou à des problèmes de "démixtion" locale.

L'ensemble des vitraux médiévaux étudiés sont principalement des verres de composition silico-calcique riche en alcalins. Ils peuvent cependant être scindés en deux

familles principales selon l'abondance et la nature du fondant utilisé: la famille des verres potassiques et celle des verres sodiques. Les verres sodiques étudiés, provenant tous de Rouen, contiennent de 65 à 70 pds% de SiO_2, de 13,5 à 15,5 pds% de Na_2O et de 7 à 9 pds% de CaO. Les teneurs en aluminium varient faiblement et se situent autour de 2 pds% d'Al_2O_3 tandis que les concentrations en magnésium ne dépassent pas 1,5 pds% de MgO avec une moyenne centrée à 0,8 pds%. Ces verres archéologiques sodiques sont à apparenter aux vitraux bleus de la cathédrale de Chartres (Tableau 5-3). En ce qui concerne les verres de la famille potassique, ils sont moins riches en silice, avec des teneurs s'échelonnant de 48 à 60 pds% de SiO_2. Le potassium varie de 8 à près de 22 pds%, le calcium entre 11 et 28 pds%, tandis que les teneurs en magnésium n'excèdent jamais plus de 8 pds%.

Si les vitraux potassiques de Tours, Evreux, Digne et Marseille et Rouen présentent des compositions très similaires, il est toutefois important de remarquer que les verres allemands d'Oppenheim et Meissen sont moins siliceux que leurs analogues français, mais beaucoup plus calciques (Figure 5-1 et Figure 5-2). Ces concentrations élevées en calcium ainsi que la présence de baryum et de strontium suggèrent que la présence de calcium ne serait pas accidentelle et liée à l'ajout des autres fondants (Foy, 1989), mais correspondrait à l'utilisation délibérée de calcaires comme fondants. D'ailleurs, ces verres calco-potassiques semblent provenir préférentiellement de la partie septentrionale de l'Europe médiévale. Ainsi, il est possible de différencier les verres étudiés selon la nature et la proportion des fondants utilisés:

- Sodique: Rouen (France)
- Potassique et calcique: Rouen, Digne, Marseille, Tours et Evreux (France)
- Calcique et potassique: Oppenheim et Meissen (Allemagne)

Ces différences de compositions peuvent être considérées réellement comme des signatures de la fabrication des verres (Foy, 1989; Lautier et al., 1993; Gratuze et al., 1997). En effet, elles renseignent non seulement sur la nature des produits utilisés pour la confection du verre, mais aussi sur le savoir-faire des maîtres-verriers, sur les lieux d'approvisionnement, ainsi que sur l'époque de leur fabrication. A ce titre, il est possible de connaître la nature du fondant sodique en reportant la composition de vitraux dans un diagramme Na_2O-CaO-MgO+K_2O (Gratuze et al., 1997). La Figure 5-2 montre que la soude est principalement d'origine minérale (natron). Une utilisation de soude d'origine végétale tirerait en effet les compositions vers le pôle MgO+K_2O. L'étude de l'ensemble de ces vitraux médiévaux montre

une grande homogénéité de leur composition chimique. Ceci atteste d'un savoir faire commun des maîtres-verriers qui ont su perpétuer une tradition à travers les régions et les époques.

L'utilisation de produits naturels non raffinés pour la confection des verres de vitraux est responsable de la présence d'un nombre important d'éléments. Les analyses chimiques réalisées sur ces différents familles de verres révèlent en effet l'existence de plus d'une trentaine d'éléments dont les teneurs sont supérieures au ppm (Tableaux 5-4 et 5-5): éléments de transition, métaux lourds, terres rares, actinides et halogènes, certains atteignant même le pds% (e.g. Cu, Zn, Cl). Une autre conséquence de l'utilisation de produits bruts est la présence dans ces verres de quantités non négligeables d'éléments issus essentiellement de la matière organique tels que le soufre, le phosphore ou le carbone. La richesse en phosphore de l'ensemble des verres potassiques, jusqu'à près de 6 pds%, mérite également d'être soulignée ici.

En résumé, ces verres sont avant tout silico-calciques et alcalins et se partagent en deux familles chimiques principales selon le fondant utilisé: les verres sodiques et les verres potassiques, ces derniers se subdivisant en deux sous-familles selon les quantités de calcium présentes. Il est à noter enfin que la grande diversité des éléments présents dans ces vitraux médiévaux constitue l'originalité de cet analogue des verres de confinement.

Pds.%	Op1	Op2	Op3	Op4	To1	To2	To3	To4	To5	To6	Me	Ev	Ch
SiO_2	46,9	51,1	47,4	48,2	51,3	53,6	51,9	52,7	53,1	52,8	48,1	54,7	70,5
Al_2O_3	3,5	3,6	1,2	2,1	1,4	1,5	1,4	1,5	1,3	0,5	1,0	0,7	1,6
Fe_2O_3	1,3	0,8	2,0	1,1	0,8	1,0	1,0	2,2	2,4	0,3	1,3	l.d.	3,3
MnO	1,0	2,1	1,2	1,5	1,4	1,2	1,1	1,2	1,1	0,6	0,6	1,5	0,5
MgO	4,1	3,7	3,4	3,6	6,5	6,9	6,9	6,9	7,5	7,9	3,2	3,2	0,5
CaO	28,5	25,8	23,3	21,8	13,2	12,7	14,0	13,9	13,8	14,4	19,4	17,3	8,1
Na_2O	0,3	1,2	0,2	0,3	1,6	2,2	1,6	1,4	2,5	1,6	0,2	0,7	14,3
K_2O	11,2	7,3	21,4	20,4	15,6	17,8	16,4	15,7	14,2	18,3	22,4	15,3	1,8
TiO_2	0,2	0,1	l.d.	l.d.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
P_2O_5	2,2	3,9	1,6	1,7	4,8	3,8	5,4	5,2	4,6	4,1	1,7	5,9	0,8
Total	99,2	99,6	101,7	100,7	96,8	100,9	99,9	100,9	100,6	100,5	97,7	99,2	101,4

Tableau 5-3: Composition des verres de vitraux altérés sur verrières, déterminée par sonde électronique. Sites de Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux. Un verre bleu de Chartres (Ch) est donné pour comparaison.

Pds.%	DB	DV	[1]	[2]	RV[1]	RVF[2]	RIa[1]	RIb[1]	RIc[1]	RBa[1]	RVJ[1]	SVR	SVJ	SVV[1]	SVI[1]
SiO_2	50,0	52,4	50,4	59,3	55,8	58,5	67,1	68,9	69,3	70,0	64,8	51,0	48,3	48,7	51,4
Al_2O_3	2,6	1,7	1,4	2,3	1,2	2,2	2,4	2,5	2,2	2,0	1,9	4,1	2,9	2,5	4,1
Fe_2O_3	1,1	0,7	0,7	0,6	0,5	0,5	1,0	0,9	0,8	0,4	0,9	1,3	1,2	0,7	1,2
MnO	0,9	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,8	0,5	0,8	0,3	1,3	1,0	0,6	0,9	0,8
MgO	5,3	5,1	5,2	4,6	5,1	5,0	0,8	0,8	0,8	0,8	1,5	5,5	6,0	4,6	4,8
CaO	15,6	15,5	13,9	13,3	13,9	12,9	8,1	8,8	7,8	7,0	9,0	15,1	16,0	11,0	13,8
Na_2O	0,9	1,1	1,1	2,2	1,7	1,4	15,4	13,5	15,6	13,6	15,3	1,7	0,7	1,4	2,0
K_2O	17,8	16,5	16,5	13,4	14,8	12,9	0,9	0,8	0,8	1,0	1,8	15,0	15,1	18,9	14,9
TiO_2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
P_2O_5	4,2	4,1	3,9	2,5	2,0	2,9	0,3	0,3	0,2	0,1	0,4	3,3	4,1	4,3	4,4
P.F.ou H_2O[2]	1,0	1,7	n.d.	0,7	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,0	1,4	n.d.	n.d.
Traces ppm															
As	6	22	n.d.	3	n.d.	149	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6	18	n.d.	n.d.
Ba	1349	1081	700	1364	n.d.	1832	500	l.d.	l.d.	n.d.	l.d.	1703	2571	2500	800
Co	342	28	l.d.	11	l.d.	10	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	7	7	l.d.	l.d.
Cr	24	14	l.d.	29	n.d.	44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14	18	l.d.	l.d.
Cs	1,5	1,4	n.d.	3,3	n.d.	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,7	1,4	n.d.	n.d.
Cu	1285	15470	850	141	9800	24287	1800	2200	l.d.	2000	l.d.	2220	10900	20000	l.d.
Ga	4	2	n.d.	4	n.d.	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6	4	n.d.	n.d.
Ni	44	23	l.d.	44	l.d.	44	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	17	29	l.d.	l.d.
Pb	533	1940	1200	142	l.d.	2305	2300	2600	750	2000	2400	68	200	1800	l.d.
Rb	222	233	n.d.	338	n.d.	224	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	488	137	n.d.	n.d.
Sb	82	43	n.d.	2	n.d.	140	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2	13	n.d.	n.d.
Sn	49	1300	l.d.	9	n.d.	2646	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	47	332	n.d.	n.d.
Sr	427	285	n.d.	291	n.d.	349	l.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	788	821	n.d.	n.d.
Zn	1210	738	l.d.	220	l.d.	295	l.d.	500	l.d.	l.d.	l.d.	576	2735	6400	l.d.
Zr	96	144	n.d.	201	n.d.	220	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	64	49	n.d.	n.d.
S	700	600‡	400	200	480	200	850	1200	650	1200	1250	410‡	490‡	800	600
Cl	3500	4100‡	3000	4600	3700	3200	9200	8500	8800	12000	7700	2500‡	2800‡	3000	2600
Total	100,2	101,8	97,7	100,1	97,6	101,4	98,6	98,8	99,5	97,6	98,4	99,3	98,2	97,7	98,2

Tableau 5-4: Analyse chimique par ICP-ES et ICP-MS et/ou microsonde électronique des verres de vitraux archéologiques provenant des sites de Digne, Marseille et Rouen.

[1] Analyse effectuée à la sonde électronique

[2] Teneur en H2O totale au lieu de la perte au feu

P.F. Perte au feu

n.d. Elément non dosé

l.d. Limite de détermination

‡ Teneurs en soufre et chlore déterminées par chimie classique

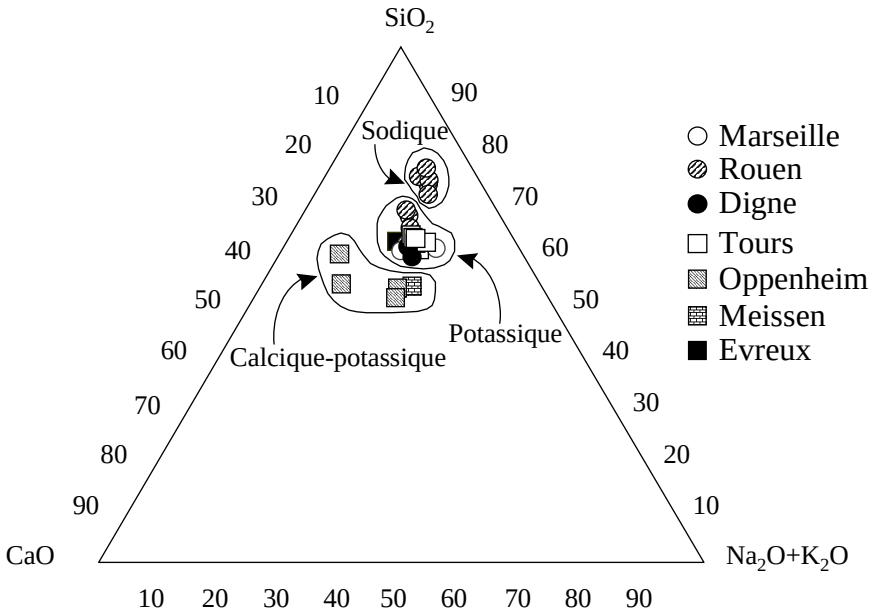


Figure 5-1: Compositions chimiques des verres de vitraux de Digne, Marseille, Rouen, Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux, reportées dans un diagramme SiO_2-CaO-Na_2O+K_2O. Les compositions sont exprimées en pourcentage massique d'oxyde. Les carrés correspondent aux vitraux altérés sur verrières, les ronds aux vitraux enfouis. On distingue trois familles principales:1) les verres sodiques, pauvres en calcium et riches en silice (Rouen); 2) les verres calciques et potassiques, pauvres en silice (Oppenheim et Meissen); 3) les verres potassiques (Digne, Marseille, Tours, Evreux et Rouen).

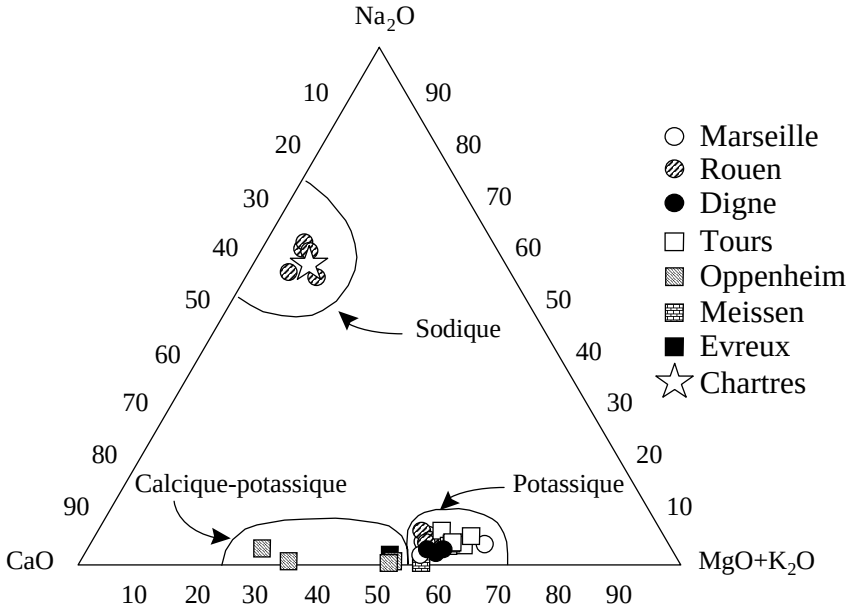


Figure 5-2: Compositions chimiques des verres de vitraux de Digne, Marseille, Rouen, Tours, Oppenheim, Meissen et Evreux, reportées dans un diagramme Na_2O-CaO-MgO+K_2O. Les compositions sont exprimées en pourcentage massique d'oxyde. On distingue également les trois familles principales: sodique, potassique et calcique. D'après Gratuze et al., 1997, les verres sodiques ont été confectionnés à partir d'un fondant sodique d'origine minérale (natron). Un verre bleu de Chartres a été reporté pour comparaison.

5.3. Observation de l'altération

L'étude de l'altération des vitraux passe tout d'abord par l'observation, aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique, des figures de corrosion et des différentes phases présentes dans la pellicule d'altération.

5.3.1. Observations macroscopiques

D'une manière générale, la corrosion des vitraux sur verrières ou archéologiques se traduit par une perte de leur translucidité. Cette opacification est due à la transformation du verre lors de l'altération ainsi qu'à la présence de produits secondaires néoformés. Ces phénomènes sont particulièrement bien visibles sur les photographies 5-1 et 5-2 montrant l'état de surface d'un verre d'Oppenheim, ainsi que sur un verre archéologique de Digne rendu entièrement opaque par la présence d'une importante pellicule d'altération (Photographie 5-5).

Les faces externes des vitraux sur verrières, exposées aux agents météoriques et à la pollution extérieure, présentent une pellicule étendue sur la totalité de la surface et responsable de l'opacification du verre (Photographie 5-4). Une desquamation de la pellicule de corrosion est également visible. Par contre, les faces des vitraux tournées vers l'intérieur de l'édifice ne présentent que quelques piqûres éparses, dues à l'action des eaux de condensation et de l'humidité ambiante (Photographie 5-3). Ces observations effectuées sur des verres tous potassiques ne semblent cependant pas valables pour les vitraux de la famille sodique. En effet, les vitraux sodiques altérés sur verrières, tels que les verres bleus de Chartres, ne présentent aucune figure de corrosion visible.

En ce qui concerne les vitraux archéologiques potassiques, l'altération semble homogène sur la surface totale de l'échantillon et conduit également à une opacification du verre (Photographie 5-5). L'observation à la loupe binoculaire de la couche d'altération de ces vitraux enfouis révèle la présence de feuillets ou lamines parallèles et s'étendant de la surface jusqu'au verre sain (Photographies 5-7 à 5-10). De plus, des produits noirs, organisés sous formes de dendrites, pénètrent à partir de la surface libre du verre vers l'intérieur de la pellicule d'altération (Photographies 5-7 à 5-10). Les vitraux archéologiques sodiques présentent la plupart du temps une pellicule jaunâtre donnant un aspect irisé au verre (Photographie 5-6). L'observation en section montre une très fine pellicule de corrosion. A cette échelle, aucune figure caractéristique n'est décelable.

5.3.2. Observations au MEB

Afin d'observer plus précisément les pellicules d'altération, des observations au MEB ont été réalisées sur les surfaces mais également sur des sections polies perpendiculaires à la surface.

5.3.2.1. Vitraux sur verrières

Les observations effectuées au MEB sur les vitraux sur verrières confirment et complètent celles effectuées macroscopiquement. En effet, la surface interne présente pour tous les échantillons une altération localisée et éparse en forme de cratères ou de piqûres. Les faces externes révèlent le plus souvent une couche beaucoup plus étendue et continue, constituée de produits précipités responsables pour partie de l'opacification (Photographies 5-11 à 5-18; carbonates, sulfates, voir infra). Sur ces mêmes faces, on observe souvent un réseau polygonal de micro-fractures perpendiculaires à la surface du vitrail provoquant sa desquamation et un écaillage des grisailles (Photographie 5-14). On observe également la présence de micro-organismes (champignons, bactéries et algues, Photographie 5-14).

L'observation de la section des vitraux nous a permis de mettre en évidence différentes caractéristiques de la pellicule d'altération (Photographies 5-19 à 5-22). En électrons rétrodiffusés, la couche altérée apparaît globalement plus sombre que le verre sain. Sa densité moyenne est donc inférieure à celle du verre sain. De plus, un phénomène d'instabilité de la métallisation sous le faisceau d'électrons est visible dans les zones altérées. Ce phénomène caractéristique des matrices hydratées, atteste de la forte hydratation de la pellicule d'altération.

L'observation des sections a également permis de mesurer l'épaisseur de la couche d'altération (Tableau 5-1) et de distinguer les différents domaines qui la constituent. Sur les parties des vitraux tournées vers l'intérieur des édifices, on observe une altération par piqûres due aux eaux de condensation (Photographie 5-19). Elle se traduit par la formation de micro-fractures radiaires et par la présence de couches micrométriques centrées sur ces fractures. Ces lamines qui se caractérisent par l'alternance de zones sombres et claires au M.E.B. en électrons rétrodiffusés correspondent à une zonation chimique. Lorsque les vitraux sont soumis à des conditions d'humidité plus sévères, c'est-à-dire sur les faces externes, on remarque une couche d'altération s'étendant sur la totalité de la surface. Son épaisseur est comprise entre 50 et 250 µm. Cette pellicule est caractérisée par la présence de micro-

fractures perpendiculaires et parallèles au front d'altération (Photographie 5-21). Ces dernières sont largement ouvertes et colmatées la plupart du temps par des cristaux secondaires. Contrairement au réseau de micro-fractures parallèles au front d'altération, le réseau perpendiculaire est le plus souvent dépourvu de toute phase cristallisée. La photographie 5-22 est une vue de détail de l'interface entre le verre sain et le verre altéré. On remarque la présence d'une lamination centrée sur le réseau de fractures perpendiculaires au front d'altération, qui est identique à celle rencontrée sur les faces internes des vitraux. Cette lamination montre clairement le rôle de ces fractures sur l'avancée de l'altération.

5.3.2.2.Vitraux archéologiques

Les surfaces des verres archéologiques de même composition révèlent une couche altérée homogène, le plus souvent exempte de fracturation, et parsemée de micro-cratères (Photographie 5-23). Au fort grossissement, ces cratères présentent des tailles variables et dévoilent à leur périphérie une succession de feuillets ou lamines, parallèles ou sub-parallèles à la surface (Photographie 5-24). En très mauvais état de conservation, ces verres sont le plus souvent opaques.

Une vue en section montre, de façon analogue aux vitraux sur verrières, une densité faible de l'altération comparée au verre sain, ainsi qu'une hydratation importante. Les vitraux enfouis dans le sol présentent cependant des pellicules d’altération qui diffèrent notablement de celles observées sur verrières. En premier lieu, l’épaisseur de ces pellicules est beaucoup plus importante (Photographies 5-27 à 5-30), pouvant atteindre jusqu’à 1000-1500 µm pour des vitraux potassiques exhumés du site du Palais Episcopal de Rouen (Photographie 5-34). Il est d’ailleurs intéressant de noter que dans ce même site, des verres sodiques, datés également de l’époque carolingienne, ne présentent qu’une épaisseur d’altération d’une vingtaine de micromètres (Photographies 5-31 à 5-33), montrant sans ambiguïté l'interdépendance entre composition chimique et altération de ces verres silicatés. L’absence de micro-fracturation dans toute la masse du verre altéré doit être soulignée et constitue l’une des caractéristiques de ce type d’altération. Ces pellicules d’altération sont également caractérisées par l’alternance de zonations chimiques clairement visible sur les échantillons de Digne et Rouen (Photographies 5-27 à 5-30, 5-34 et 5-39). Cette zonation, caractérisée par la récurrence de feuillets de sombres et clairs en électrons rétrodiffusés est observable à différentes échelles (Photographies 5-28 et 5-30) et traduit l'existence de phases de composition chimique

différente. Ces pellicules d'altération sont en effet constituées de litages de grande longueur d'onde (10-100 µm) composés eux mêmes d'une fine lamination micrométrique. Cette variation de rythmicité est visible sur la Photographie 5-28 et se trouve traduite dans la Figure 5-3 sous forme de covariogramme.

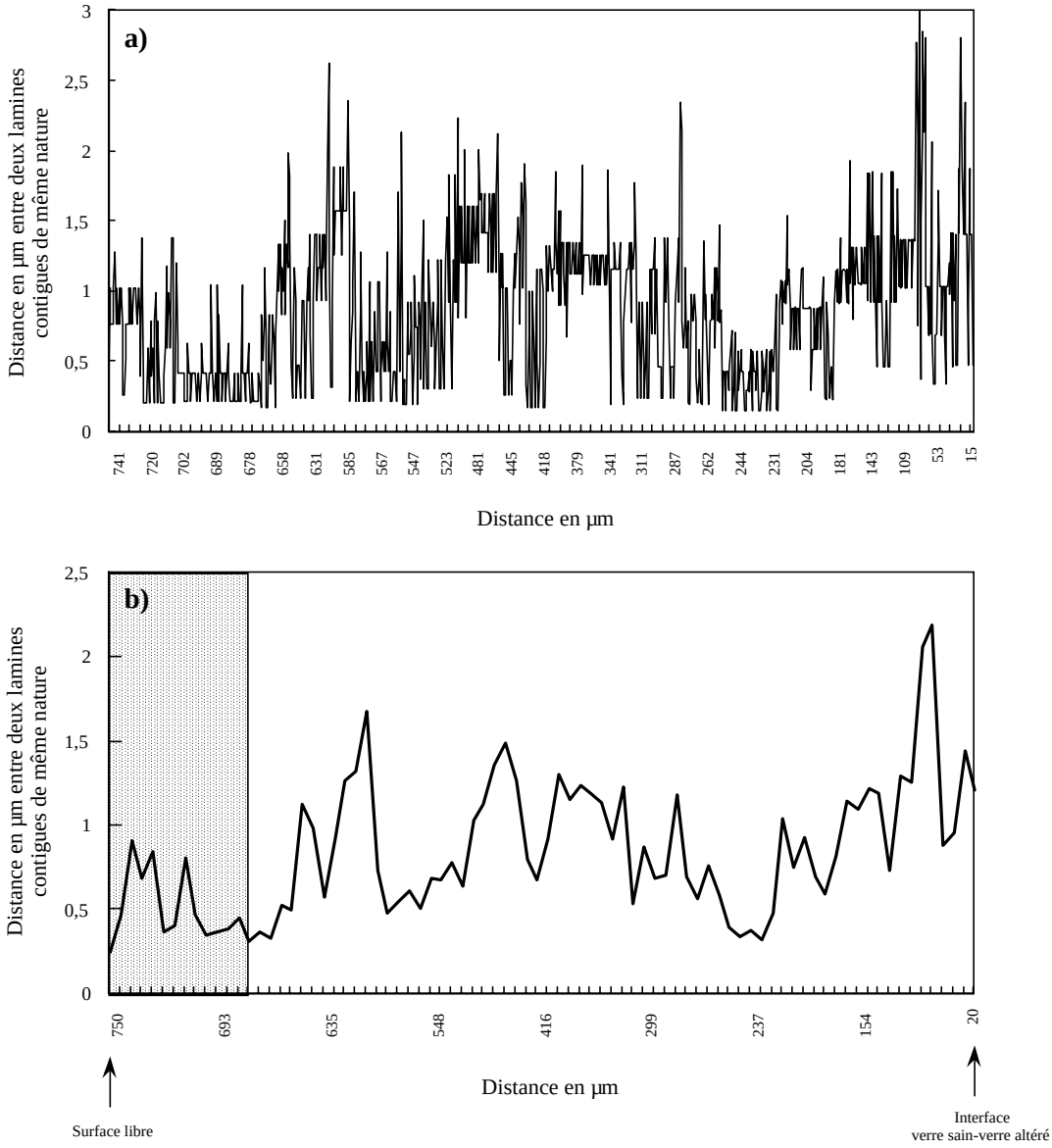


Figure 5-3: Covariogramme des lamines présentes dans le vitrail vert de Digne (DV) obtenu par traitement d'images sur des clichés MEB en électrons rétrodiffusés identiques à la Photographie 5-39. Ce covariogramme traduit les variations de rythmicité des lamines constituant la pellicule d'altération de l'échantillon. La surface grisée correspond à un second front de lamines recoupant le premier en discordance et visible sur la Photographie 5-28.

Ces observations sont en accord avec celles effectuées par différents auteurs sur l'altération de vitraux provenant de sites différents (Angleterre: Gillies et Cox, 1988a; Gillies et Cox, 1988b; Cox et Ford, 1989; Coxe et Khooli, 1992, France: Macquet et Thomassin, 1992). Dans certains cas (Photographie 5-28), les lamines se disposent toutes parallèlement à la surface sur l'ensemble de la pellicule d'altération. Quelques figures de discordance sont toutefois observables dans les premières dizaines de micromètres sous la surface libre du verre, indiquant les zones préférentielles d'attaque dans les premiers temps de l'altération (Photographies 5-29 et 5-30). En résumé, tous les verres archéologiques examinés présentent la même structure d'altération avec ces lamines successives, qui semblent donc bien caractériser une altération dans le sol (Newton, 1971).

En outre, l'observation au MEB révèle la présence de zones riches en éléments lourds qui correspondent aux dendrites observées à la loupe binoculaire (Photographie 5-9). Ces figures particulières déjà décrites dans la littérature (Cox et Ford, 1993) semblent également caractéristiques de l'altération dans le sol. A proximité de la surface du verre, ces phases lourdes s'organisent de deux façons différentes. Elles peuvent se superposer aux lamines en respectant leur configuration (Photographies 5-36 à 5-38), ou bien présenter des formes arrondies, composées de sous-structures concentriques indépendantes de la lamination voisine (Photographie 5-35). Le même type de structures est également observable le long des rares micro-fractures contenues dans la partie altérée du vitrail (Photographie 5-37). La photographie 5-38 est une vue de détail de l'organisation de ces phases. Elle révèle la présence de figures de croissance digitées qui suivent la lamination tout en se superposant à elle. Les caractéristiques décrites à propos de ces phases lourdes attestent de leur postériorité par rapport à la lamination principale.

Par comparaison aux vitraux potassiques (e.g. Photographie 5-34), les verres archéologiques de la famille sodique sont recouverts d'une pellicule d'altération (Photographies 5-25 et 5-26) beaucoup moins importante, de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur (Photographies 5-31 à 5-33). Elle est dépourvue de fractures et présente également ce phénomène de lamination, toutefois moins marqué que dans les vitraux potassiques.

Quelle que soit la composition chimique de ces vitraux, ces phénomènes de lamination ainsi que l'absence de fractures paraissent donc caractéristiques d'une altération dans le sol. La composition chimique des verres semble par conséquent influencer l'intensité des phénomènes d'altération sans en changer fondamentalement les mécanismes.

5.3.3. Caractérisation fine de l'altération des vitraux archéologiques: exemple d'un échantillon de Digne

L'observation au MEB de l'altération des vitraux archéologiques a révélé la présence de lamines parallèles au front d'altération. Afin d'accéder à la structure du verre altéré, et afin de mettre en évidence les phases présentes, une observation de l'échantillon archéologique vert de Digne (DV) a été effectuée par MET sur section ultra-mince et sur section amincie ioniquement. L'observation en microscopie électronique par transmission montre dans les deux cas que ces lamines micrométriques sont elles-mêmes formées d'un réseau de sous-lamines nanométriques. Ces différents types de lamination sont, le plus souvent, remarquablement concordantes dans toute l'épaisseur de la pellicule d'altération.

L'observation de la coupe ultra-mince, réalisée au cœur de la pellicule d'altération, révèle que le réseau principal de lamines déjà caractérisé au MEB (Photographie 5-39) est lui-même constitué d'un sous réseau de lamines de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (Photographie 5-40). La section amincie ioniquement a été réalisée à proximité de la surface libre de l'échantillon, où les phases riches en éléments lourds décrites précédemment sont abondantes. Ces phases sont organisées de deux manières différentes: soit sous forme d'une alternance de lamines sombres et claires (Photographie 5-41), soit sous forme de petits nodules opaques au faisceau d'électrons. Ces observations sont à rapprocher de celles effectuées au MEB. Elles montrent que les caractéristiques mises en évidence aux échelles nanométrique et micrométrique sont comparables.

5.3.4. Synthèse des observations

L'ensemble de ces observations, effectuées à différentes échelles, a permis de caractériser les pellicules d'altération de vitraux altérés par les eaux météoriques ou enfouis dans le sol. Les principaux aspects des figures de corrosion observées pour tous les verres et quel que soit le mode d'altération, sont (Figure 5-4):

- Une opacification du verre.
- Une densité moyenne de la pellicule d'altération inférieure à celle du verre sain.
- Une forte hydratation.
- La présence de sous-stuctures ou lamines correspondant à une alternance de phases de composition chimique différente.

Les principales caractéristiques de l'altération dans le sol sont:

- Une épaisseur importante de la couche de corrosion par comparaison à une altération par les eaux météoriques.
- L'absence quasi totale de fracturation.
- La présence d'une lamination marquée et souvent parallèle au front d'altération, et observable à différentes échelles (nanométrique, micrométrique et sub-millimétrique).
- La présence de phases riches en éléments lourds, postérieures à la lamination, situées à proximité de la surface libre ou à l'intérieur des quelques rares micro-fractures.

Les principales caractéristiques d'une altération par les eaux météoriques sont:

- Une épaisseur plus faible de la couche de corrosion.
- La présence d'un réseau de micro-fractures parallèles et perpendiculaires à la surface du verre.
- La présence de produits précipités à la surface et dans les fractures parallèles au front d'altération.
- Le rôle important de la fracturation sur l'avancée de l'altération (figures en doigts de gant).

Les principales caractéristiques d'une altération par les eaux de condensation sont:

- La présence de cratères ou piqûres éparses à la surface.
- Une faible profondeur de pénétration de la corrosion (quelques dizaines de micromètres maximum).
- La présence de fractures radiaires contrôlant l'avancée de l'altération.

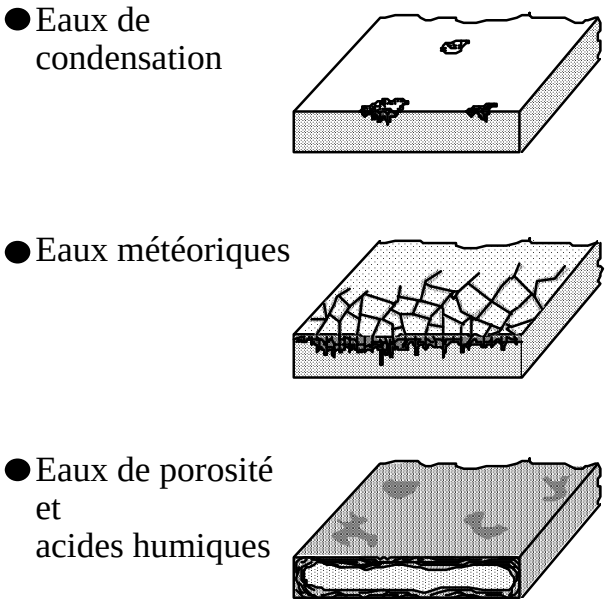


Figure 5-4: Représentation schématique des différents modes d'altération observés sur les vitraux médiévaux.

Par ailleurs, ces observations ont révélé, pour des conditions et des temps d'altération identiques, une pellicule d'altération beaucoup plus épaisse des verres potassiques par

comparaison aux verres sodiques. Ceci montre d'ores et déjà le rôle essentiel de la composition chimique des verres sur leur altérabilité.

Afin de mieux appréhender les mécanismes responsables de l'ensemble de ces figures d'altération, il a été effectué des analyses globales de la pellicule d'altération ainsi que des mesures à la sonde ionique et à la sonde électronique le long de profils perpendiculaires au front d'altération (Photographie 5-30). L'altération par les eaux de condensation étant similaire aux premiers stades de l'altération par les eaux météoriques, la chimie de ces deux types d'altération ne sera décrite qu'à partir de l'altération par les eaux météoriques.

5.4. Chimie des pellicules d'altération et comportement des éléments

La chimie des pellicules d'altération a été déterminée de plusieurs façons différentes. Une analyse globale de la pellicule a été réalisée par ICP-AES pour les majeurs et par ICP-MS pour les traces. Cependant, du fait de la faible quantité de matière analysable, la composition chimique de la pellicule d'altération des vitraux sur verrières n'a pas pu être documentée.

Afin de suivre le comportement de ces éléments à travers la pellicule d'altération, nous avons réalisé des profils à la sonde électronique et à la sonde ionique le long de profils perpendiculaires à la surface sur sections polies. En complément des analyses précédentes, des analyses par MET analytique ont permis une caractérisation plus fine de la chimie de la pellicule d'altération, et en particulier des zones situées à proximité de la surface libre de l'échantillon.

	Verre sain						Verre altéré					
Pds.% oxyde	**DB**	**DV**	**RId[2]**	**RV[1]**	**RVF[2]**	**SVJ**	**DB[2]**	**DV**	**RId[2]**	**RV**	**RVF[2]**	**SVJ**
SiO	50,0	52,4	59,3	55,8	58,5	48,3	57,7	56,3	60,6	59,3	43,5	49,8
Al_2O_3	2,6	1,7	2,3	1,2	2,2	2,9	4,1	3,0	4,7	2,3	6,0	4,3
Fe_2O_3	1,1	0,7	0,6	0,5	0,5	1,2	2,2	1,3	2,1	1,5	3,0	1,8
MnO	0,9	0,7	0,7	0,7	0,8	0,6	2,4	1,9	1,4	1,0	1,5	0,6
MgO	5,3	5,1	4,6	5,1	5,0	6,0	0,8	0,7	0,3	0,7	1,1	4,8
CaO	15,6	15,5	13,3	13,9	12,9	16,0	6,2	6,4	4,4	3,9	8,5	9,4
Na_2O	0,9	1,1	2,2	1,7	1,4	0,7	0,0	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5
K_2O	17,8	16,5	13,4	14,8	12,9	15,1	0,8	0,4	0,7	1,9	1,1	4,5
TiO_2	0,2	0,2	0,3	0,1	0,4	0,2	0,3	0,4	0,6	0,3	0,8	0,3
P_2O_5	4,2	4,1	2,5	2,0	2,9	4,1	2,4	4,9	2,1	1,9	3,8	4,1
P 2	1,0	1,7	0,6	n.d.	0,7	1,4	20,0	20,0	21,3	15,4	13,7	17,9
Traces ppm												
As	5,8	22	3,2	n.d.	149	18	11	14	11	13	61	12
Ba	1349	1081	1364	n.d.	1832	2571	817	744	1065	433	846	1328
Ce	***45***	***53***	***54***	n.d.	***68***	***36***	***93***	***112***	***117***	***159***	***145***	***55***
Co	342	28	11	l.d.	10	7,2	1013	67	23	10	20	11
Cr	24	14	29	n.d.	44	18	36	27	50	32	70	23
Cs	1,5	1,4	3,3	n.d.	1,3	1,4	l.d.	1,5	l.d.	l.d.	1,2	1,3
Cu	1285	15470	141	9800	24287	10900	3354	32630	315	11031	11322	13330
Dy	***1,6***	***1,6***	***2,4***	n.d.	***2,0***	***1,3***	***2,0***	***2,3***	***3,4***	***2,2***	***4,3***	***1,8***
Er	***0,8***	***0,8***	***1,0***	n.d.	***0,9***	***0,6***	***1,9***	***1,5***	***1,6***	***1,2***	***2,5***	***0,9***
Eu	***0,5***	***0,5***	***0,6***	n.d.	***0,7***	***0,9***	***0,7***	***0,6***	***0,7***	***0,6***	***1,2***	***1,1***
Ga	4,1	2,1	4,5	n.d.	2,4	4,4	8,1	4,5	8,4	3,7	9,1	6,0
Gd	***1,9***	***1,7***	***2,4***	n.d.	***2,1***	***1,8***	***3,8***	***2,5***	***4,3***	***3,0***	***6,1***	***2,4***
Hf	2,4	3,7	6,6	n.d.	7,0	1,3	4,5	5,4	12	4,9	16	1,9
Ho	***0,3***	***0,3***	***0,4***	n.d.	***0,5***	***0,3***	***0,8***	***0,5***	***0,8***	***0,5***	***0,9***	***0,4***
La	***34***	***34***	***33***	n.d.	***48***	***43***	***70***	***92***	***66***	***126***	***101***	***66***
Lu	***0,1***	***0,1***	***0,1***	n.d.	***0,3***	***0,1***	***0,3***	***0,2***	***0,3***	***0,2***	***0,4***	***0,1***
Nb	3,8	4,1	6,1	n.d.	6,0	2,9	7,4	7,3	13	5,6	13	4,3
Nd	***17***	***16***	***17***	n.d.	***22***	***21***	***32***	***35***	***37***	***44***	***52***	***30***
Ni	44	23	44	l.d.	44	29	90	33	77	8	17	33
Pb	533	1940	142	l.d.	2305	200	3289	3706	13415	915	47000	376
Pr	***5,0***	***4,8***	***4,9***	n.d.	***5,9***	***5,9***	***11,3***	***10,1***	***10,7***	***14,4***	***13,5***	***8,9***
Rb	222	233	338	n.d.	224	137	22	10	45	48	63	56
Sb	82	43	2,0	n.d.	140	13	25	41	69	42	162	26
Sm	***2,7***	***2,1***	***2,8***	n.d.	***2,7***	***3,0***	***6,6***	***4,2***	***5,9***	***4,5***	***7,9***	***3,8***
Sn	49	1300	9,1	n.d.	2646	332	184	1234	84	3130	5700	508
Sr	427	285	291	n.d.	349	821	1394	674	327	157	365	629
Tb	***0,3***	***0,3***	***0,3***	n.d.	***0,3***	***0,2***	***0,5***	***0,3***	***0,7***	***0,4***	***0,8***	***0,3***
Th	2,8	2,9	4,1	n.d.	4,2	2,3	6,2	5,4	8,8	4,2	9,3	4,1
Tm	***0,1***	***0,1***	***0,2***	n.d.	***0,2***	***0,1***	***0,2***	***0,2***	***0,3***	***0,2***	***0,6***	***0,2***
V	17	7,9	20	n.d.	17	17	13	12	29	13	48	13
Y	9,6	8,8	11	n.d.	13	7,1	16	15	24	13	28	11
Yb	***0,9***	***0,9***	***0,7***	n.d.	***1,0***	***0,7***	***2,0***	***1,2***	***1,8***	***1,2***	***1,6***	***0,8***
Zn	1210	738	220	l.d.	295	2735	4049	1383	354	150	144	3560
Zr	96	144	201	n.d.	220	49	189	224	418	196	517	75
Total	100,2	101,8	100,1	97,6	101,4	98,2	98,3	99,5	99,8	100,2	89,9	99,9

Tableau 5-5: Composition chimique globale des parties saine et altérée des verres archéologiques potassiques bleu (DB) et vert (DV) de Digne, incolore (RId), vert (RV) et vert foncé (RVF) de Rouen, jaune (SVJ) de Marseille, déterminée par ICP-AES et ICP-MS ou par microsonde électronique. Les terres rares sont représentées en gras et italique.

[1] Analyse effectuée à la sonde électronique

[2] Teneur en H2O totale au lieu de la perte au feu

P.F. Perte au feu

l.d. Limite de détermination

5.4.1. Composition chimique globale de la pellicule d'altération des vitraux archéologiques

Les analyses globales de la pellicule d'altération des vitraux archéologiques, présentées dans le Tableau 5-5, révèlent d'ores et déjà un comportement différent selon l'élément considéré. En ce qui concerne les éléments majeurs, et quel que soit le site de provenance, on constate un fort appauvrissement des éléments alcalins et alcalino-terreux tels que Na, K, Ca et Mg, exception faite de l'échantillon SVJ qui conserve des teneurs en ces éléments toujours élevées. Par contre, les éléments considérés comme formateurs de réseau, tels que Al, Fe^{3+}, Ti, sont enrichis relativement dans la couche altérée, en comparaison de l'analyse du verre sain. Il est à noter le comportement du principal formateur de réseau, le silicium, qui, contrairement aux autres formateurs, n'est pas significativement enrichi dans le verre altéré. A l'opposé, le manganèse, considéré comme modificateur de réseau, est enrichi dans la pellicule d'altération des principaux échantillons étudiés.

En ce qui concerne les éléments en traces, des comportements très contrastés sont discernables en fonction des familles chimiques. Ainsi pour les alcalins, Rb et, dans une moindre mesure, Cs sont appauvris dans la pellicule d'altération de tous les échantillons étudiés. Parmi les alcalino-terreux, seul le baryum présente un appauvrissement dans toutes les pellicules d'altération analysées. Par contre, le strontium est enrichi considérablement dans les verres de Digne DB et DV, tandis qu'il est soit appauvri, soit constant dans les autres échantillons. Ces éléments alcalins et alcalino-terreux se comportent différemment des éléments de transition, des terres rares ou des métaux lourds. En effet, les éléments de transition tels que Co, Cr, Hf, Nb, Ni, Y et Zr montrent un fort enrichissement dans la pellicule d'altération, avec des teneurs environ deux fois plus élevées que celles mesurées dans le verre sain. Le comportement des métaux, tels que le cuivre, le zinc ou le gallium est à rapprocher de celui des éléments de transition. Le plomb et l'étain montrent un comportement particulier: leur taux d'enrichissement est très supérieur à celui des autres métaux, en particulier dans les échantillons DB, RId et RVF. Cet enrichissement important est à rapprocher de la composition des grisailles qui n'ont pas été retirées de la surface des échantillons avant analyse. Les terres rares ainsi que le thorium sont également enrichies dans le verre altéré. Ces éléments de transition profonde sont généralement enrichis d'un facteur deux dans la pellicule d'altération. Cet enrichissement est particulièrement observable pour les

terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd) qui se trouvent en quantités plus importantes dans le verre sain.

Les enrichissements relatifs mesurés dans ces verres peuvent provenir soit d'une dissolution sélective des éléments, soit d'une réincorporation de ceux-ci à l'intérieur de produits secondaires néoformés. Des éléments tels que Al, Ga, Ti, Zr ou Fe participent vraisemblablement à la formation du réseau silicaté en tant que formateurs de réseau. Lors de l'altération, ces éléments très fortement liés au réseau, ne sont que très peu lixiviés et constituent finalement, avec Si, le réseau silicaté résiduel. Ce n'est pas le cas des éléments tels que Mn, Cu ou Zn qui sont généralement considérés comme des modificateurs de réseau. Ces éléments qui devraient être appauvris dans le verre altéré sont vraisemblablement réincorporés dans des phases secondaires. Une analyse plus poussée des pellicules d'altération doit confirmer cette hypothèse.

Outre cela, il est remarquable de constater un enrichissement très prononcé des teneurs en eau de la pellicule d'altération. Celles-ci passent d'environ 1 pds% à des teneurs variant de 14 à plus de 20 pds%. Afin de différencier l'eau de structure de l'eau de porosité, des analyses par gravimétrie ont été effectuées sur les parties altérées des échantillons DB, RId et RVF. Il apparaît que dans tous les verres analysés, l'eau de structure représente 37 à 45% de la quantité d'eau totale. Ainsi, la majorité de l'eau contenue dans le verre altéré est sous forme moléculaire. Cet enrichissement en eau, corrélé avec le départ des éléments lixiviés, montre également la forte hydratation de la pellicule d'altération et laisse déjà entrevoir une baisse significative de sa densité.

Concernant les vitraux archéologiques sodiques, la faible extension de la pellicule d'altération ne permet pas son analyse globale par ICP. La composition chimique moyenne du verre altéré peut cependant être déterminée par microsonde électronique pour les éléments majeurs (Tableau 5-6). Comme le montre ce tableau, les analyses effectuées dans le verre altéré des verres sodiques présentent toujours un bouclage insatisfaisant (autour de 50%) dû à la mauvaise tenue du gel sous le faisceau électronique ainsi qu'à sa forte hydratation. Malgré ces mauvaises conditions analytiques, des tendances générales peuvent être mises en évidence. Ainsi, le verre altéré est fortement appauvri en sodium et magnésium et, dans une moindre mesure, en potassium et calcium. Par comparaison aux verres potassiques, titane et fer semblent très peu enrichis tandis que l'aluminium présente des teneurs importantes dans le verre altéré. Il est également à noter les quantités significatives de phosphore ainsi qu'à

l'inverse les faibles teneurs en soufre et chlore dans la pellicule d'altération par comparaison au verre sain.

Pds.%	Verre sain	Verre altéré
SiO_2	69,80	38,30
Al_2O_3	2,15	4,92
Fe_2O_3	0,55	0,77
MnO	0,25	tr.
MgO	0,79	tr.
CaO	7,05	3,43
Na_2O	15,05	0,16
K_2O	1,11	0,69
TiO_2	0,11	0,13
P_2O_5	0,18	2,04
CuO	0,21	tr.
PbO	0,30	0,23
SO_2	0,28	tr.
Cl	1,09	0,19
Total	98,90	51,00

Tableau 5-6: Composition chimique globale des parties saine et altérée d'un verre sodique archéologique de Rouen (RBa) déterminée par microsonde électronique.

5.4.2. Profils chimiques

Les analyses globales des pellicules d'altération décrites dans le paragraphe précédent ont montré qu'il existait des comportements différentiels selon la nature des éléments. Le problème d'une réincorporation de certains éléments dans des phases néoformées a également été soulevé. Il est donc indispensable de pouvoir suivre le comportement de l'ensemble de ces éléments à travers la couche d'altération. Pour ceci, des analyses à la sonde électronique et à la sonde ionique ont été réalisés dans le verre sain et le verre altéré le long de profils recoupant le front d'altération jusqu'à la surface.

Les concentrations en éléments majeurs, en éléments de transition et en métaux lourds ont été déterminées à la sonde électronique tandis que teneurs en éléments légers, en terres rares et en éléments en très faibles concentrations (<1000 ppm) ont été quantifiées à la sonde ionique.

Tous les échantillons de vitraux en notre possession ont été analysés. Toutefois, nous ne présenterons ici que quelques profils chimiques qui illustrent au mieux les différentes tendances rencontrées.

Les graphiques de ce chapitre sont agencés de la façon suivante: en abscisse est reportée la distance dans le verre exprimée en micromètres, zéro correspondant à l'interface entre le

verre sain et le verre altéré visible au MEB. Les valeurs négatives correspondent aux distances dans le verre sain. Les ordonnées contiennent les concentrations massiques exprimées en pourcentage massique d'oxyde pour les majeurs, et en ppm pour les éléments en traces et les éléments légers. Certaines échelles sont reportées en logarithme décimal pour des raisons de lisibilité.

Dans un premier temps sera commenté le comportement des éléments majeurs, du phosphore, du manganèse, des éléments en traces et des éléments légers pour les verres potassiques ayant subi soit une altération par les eaux météoriques, soit une altération dans le sol. Ensuite, l'influence de la composition du verre de vitrail sera détaillée à travers l'analyse de vitraux sodiques altérés dans le sol. Enfin, des profils réalisés au MET analytique seront comparés à ceux obtenus à la sonde électronique.

5.4.3. Les verres potassiques: comparaison des différents modes d'altération

5.4.3.1.Les éléments majeurs

Les profils des figures 5-5 à 5-9 représentent le comportement des éléments majeurs, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na et K à travers la pellicule d'altération de vitraux potassiques ayant subi une altération météorique (verre de Tours: To3), ou une altération dans le sol: verres de Rouen (RV et RVF), Marseille (SVI) et Digne (DR). Les échantillons d'Oppenheim et Meissen altérés sur verrières, bien que plus calciques, montrent des comportements à l'altération similaires à ceux observés sur les verres de Tours. Quels que soient le mode d'altération et l'échantillon analysé, il existe deux comportements antagonistes: d'une part les éléments formateurs de réseau tels que Si, Al, Fe^{3+} et Ti ont tendance à se concentrer dans la partie altérée (en fait, cette augmentation n'est que relative et due à la perte des autres éléments), et d'autre part les éléments modificateurs de réseau tels que les alcalins ou les alcalino-terreux diminuent très brusquement au delà du front d'altération. C'est le cas de Na, K, Ca et Mg. Cependant, un examen plus attentif des profils révèle des comportements différents au sein d'une même famille. C'est le cas du calcium qui diminue considérablement dans la partie altérée, mais qui conserve des valeurs généralement supérieures à celles des autres alcalino-terreux, pour parfois même se concentrer significativement dans certaines parties de la

pellicule d'altération. Ce phénomène est particulièrement visible dans l'échantillon DR (Figure 5-5) où Ca montre des enrichissements localisés autour de 500, 750, 1050 et 1350 µm et correspondant également à des enrichissement en phosphore (voir infra). Il en est de même dans l'échantillon To3 (Figure 5-9) à l'intérieur des fractures localisées à 35 et 65µm dans lesquelles les enrichissements en calcium sont systématiquement associés à des quantités importantes de soufre. Par ailleurs, fer et titane sont corrélés au silicium et à l'aluminium dans tous les échantillons présentés, à l'exception de l'échantillon RVF (Figure 5-6). En effet, dans ce vitrail de Rouen, fer et titane sont effectivement enrichis dans la partie altérée, mais les variations qu'ils présentent tout au long de la pellicule d'altération rappellent celles décrites par le calcium. Ainsi, dans cet exemple, les corrélations observées sont Al, Si et K d'une part, Fe, Ti et Ca d'autre part.

En résumé, bien que des comportements différents soient observables à l'intérieur d'une même famille, les éléments modificateurs de réseau (e.g. alcalins et alcalino-terreux) sont essentiellement lixiviés, tandis que les formateurs de réseau (Si, Al, Fe...) ont tendance à être enrichis relativement dans la pellicule d'altération.

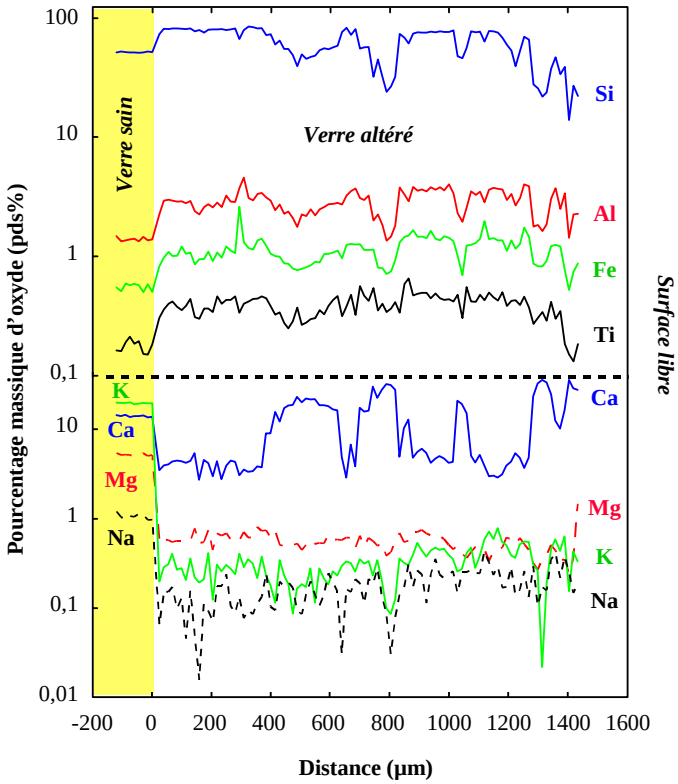


Figure 5-5: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg Echantillon archéologique potassique DR de Digne.

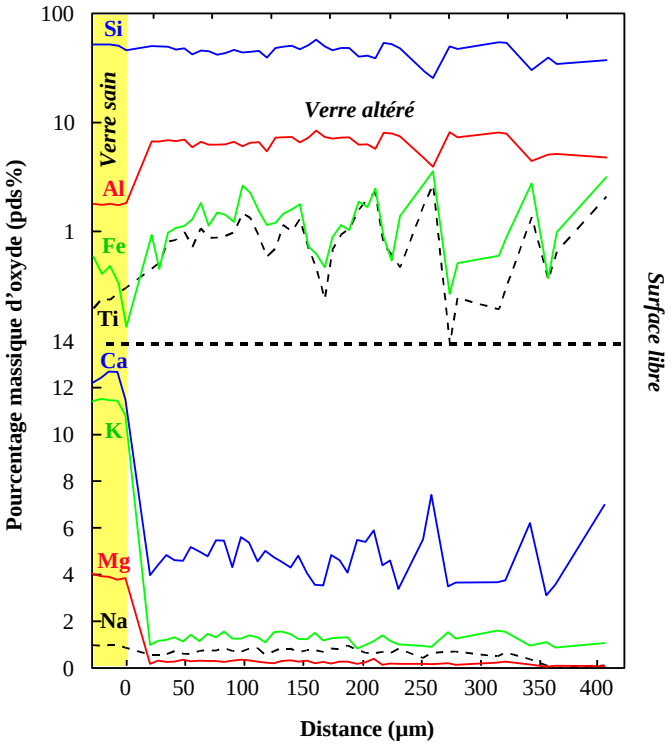


Figure 5-6: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique potassique RVF de Rouen.

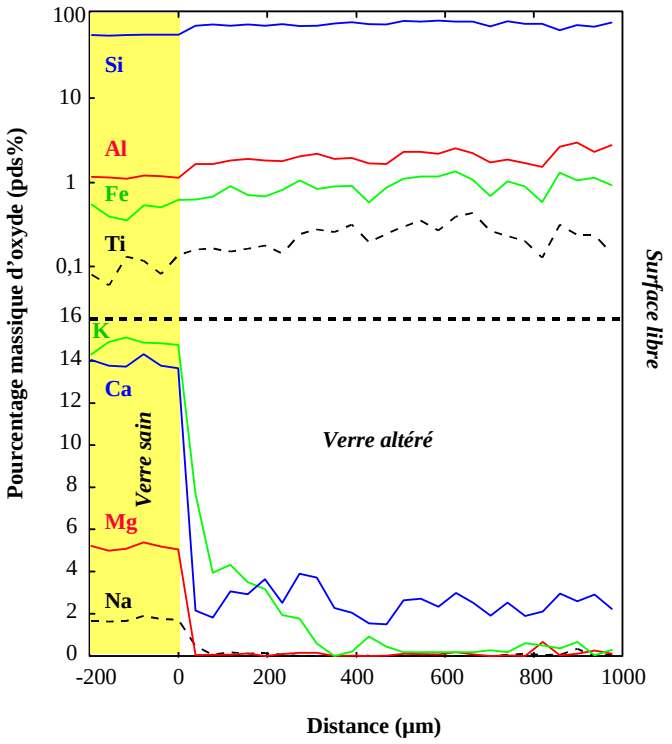


Figure 5-7: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique potassique RV de Rouen.

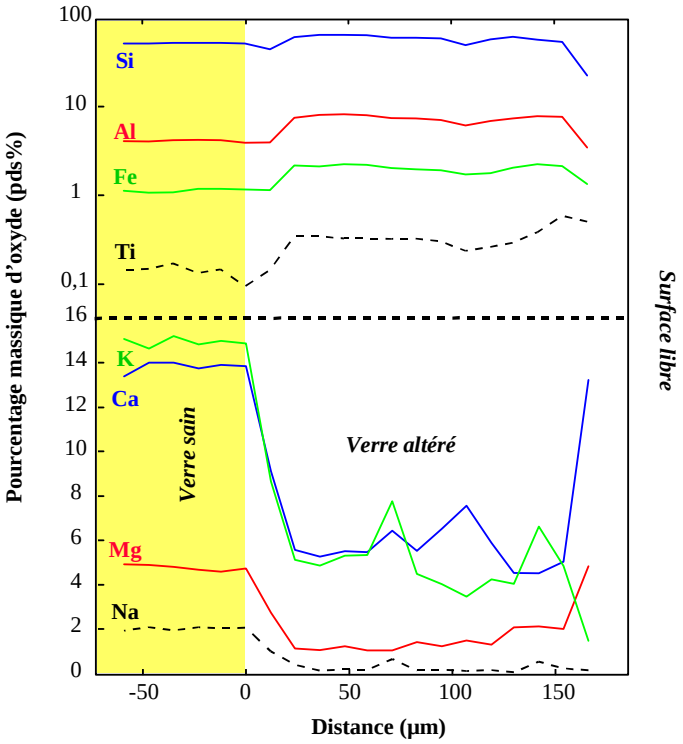


Figure 5-8: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique potassique SVI de Marseille.

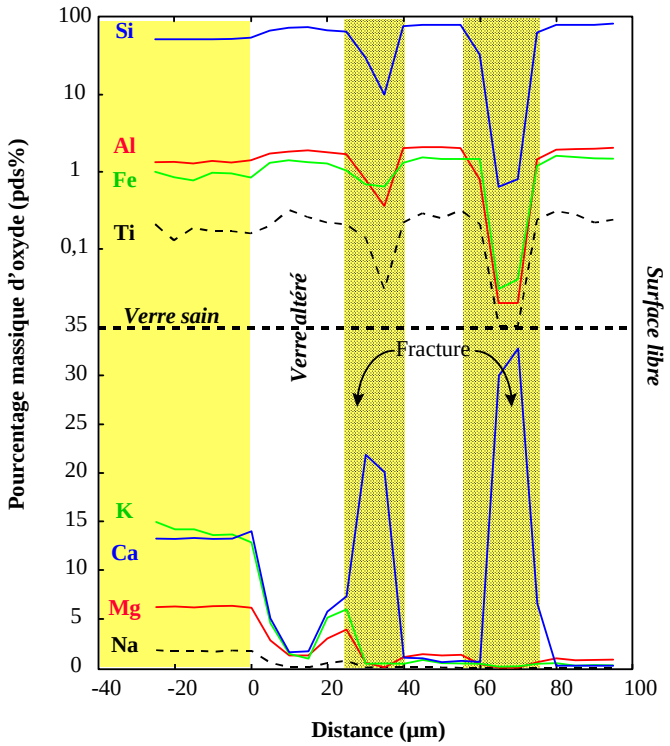


Figure 5-9: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon sur verrière potassique To3 de Tours.

5.4.3.2.Le phosphore

Les verres de vitraux dont nous disposons contiennent des quantités variables de phosphore qui passent de quelques milliers de ppm dans les verres sodiques à des teneurs dépassant 5 pds% dans les verres potassiques. Les figures 5-10 à 5-16 montrent le comportement du phosphore dans la partie altérée d'échantillons potassiques de Digne (DR, DB et DV), Marseille (SVJ) et Tours (To3). Globalement, les concentrations en phosphore diminuent dans la partie altérée à proximité de l'interface visible verre sain-verre altéré et ont tendance à augmenter au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface. Une observation plus détaillée de son comportement montre, dans le cas d'une altération dans le sol (DR, DB, DV et SVJ), qu'il est parfaitement anti-corrélé au silicium (Figures 5-10, 5-11, 5-13, 5-14 et 5-16) sur la totalité de la zone altérée, et qu'il présente une très bonne corrélation avec le calcium (Figures 5-10, 5-11, 5-13, 5-14). Les mêmes caractéristiques sont également observables sur les échantillons archéologiques de Rouen.

Dans le cas d'une altération météorique (Figure 5-16: To3), le phosphore n'est pas non plus significativement appauvri dans la zone altérée et reste en concentrations non négligeables aux alentours du pds%. A l'intérieur des fractures, calcium et phosphore sont anti-corrélés (Figures 5-9 et 5-15).

5.4.3.3.Le manganèse

Le manganèse montre également un comportement particulier. En effet, sur les figures 5-10, 5-10 et 5-15, dans lesquelles sont reportés les profils de manganèse pour les échantillons DR, DV et To3, on remarque que celui-ci est systématiquement appauvri dans la zone altérée pour se concentrer de façon plus ou moins importante à proximité de la surface. Ainsi, dans les échantillons archéologiques DR et DV, le manganèse augmente d'un facteur 10 à plus de 100 dans les zones proches de la surface ou à proximité des fractures. Des observation similaires peuvent être effectuées sur les échantillons de Rouen et de Marseille. Ces analyses permettent ainsi d'identifier les phases lourdes observées au MEB comme étant fortement enrichies en manganèse. Ce comportement est à rapprocher de celui observé dans l'échantillon To3 (Figure 5-16) dans lequel le manganèse est présent dans les phases situées à l'intérieur des fractures et tend à augmenter près de la surface. L'enrichissement en manganèse observé dans

les échantillons altérés sur verrières est toutefois beaucoup moins marqué que dans le cas des vitraux archéologiques.

Le profil 5-12 montre le comportement de Si, Mn, Ca, P et Cu, Co, Ba, Pb dans la partie altérée de l'échantillon DB, à l'intérieur des phases lourdes observées au MEB. Ce profil montre clairement que ces phases sont très enrichies en manganèse, et que les teneurs en Co, Cu, Ba et Pb sont très importantes comparées au reste du verre altéré. Il est également intéressant de constater que calcium et phosphore sont enrichis à l'intérieur de ces phases. Une observation plus rigoureuse révèle cependant que Ca et P ne suivent pas exactement le comportement de Mn, montrant même une certaine anti-corrélation avec celui-ci à l'intérieur des phases lourdes.

5.4.3.4.Les éléments en traces

Les figures 5-10 à 5-15 décrivent le comportement de quelques métaux lourds (Cu, Zn et Pb), et d'un alcalino-terreux lourd (Ba) dans les échantillons DR, DV, SVJ et To3. Si leur comportement semble variable selon les échantillons et les modes d'altération, il est toutefois possible de décrire des tendances générales, valables pour la plupart des verres étudiés, y compris pour ceux de Rouen. Ainsi, la Figure 5-11 représente le comportement du cuivre, du plomb et du baryum dans l'échantillon DR. Parmi, eux, seul Ba montre un appauvrissement dans le verre altéré. Cuivre et plomb sont enrichis relativement et semblent suivre les variations décrites par Ca et P. A proximité de la surface, entre 1100 et 1400 µm, les teneurs en Cu, Ba, et dans une moindre mesure Pb, augmentent très fortement et sont corrélées au manganèse. La Figure 5-12 décrit le comportement de Zn, Pb, Cu et Ba dans l'échantillon DV. On retrouve également un enrichissement des métaux lourds dans la pellicule d'altération, tandis que le baryum y est fortement lixivié. Le cuivre montre dans cet échantillon un comportement assez particulier. Il peut atteindre des valeurs de 14 pds% de CuO, correspondant à des micro-inclusions de cuivre. La Figure 5-15, correspondant à l'échantillon SVJ, met également en évidence une sur-concentration de Cu et Zn ainsi que l'appauvrissement de Ba.

Le comportement de Zn, Pb et Cu pour l'échantillon To3, altéré par les eaux météoriques, est représenté sur la Figure 5-16. Si les teneurs en ces éléments sont constantes dans les 20 premiers micromètres après l'interface verre sain-verre altéré, elles chutent de

façon considérable à partir de la première fracture et continuent à diminuer jusqu'à la surface libre.

En résumé, le cuivre, le zinc et le plomb ont tendance à se concentrer dans la partie altérée des verres enfouis (Figures 5-10, 5-11 et 5-14) alors qu'il sont appauvris dans les verres altérés par les eaux météoriques (Figure 5-16). Le baryum (Figures 5-10, 5-11 et 5-14) se comporte comme les autres alcalino-terreux précédemment décrits et se lixivie de façon importante dans la partie altérée des verres étudiés. Cependant, il est important de remarquer que, selon les cas, les teneurs en ces éléments sont corrélées aux teneurs en phosphore et/ou en manganèse dans les vitraux enfouis, et qu'ils peuvent parfois se trouver enrichis à l'intérieur des phases remplissant les fractures en altération météorique.

Les vitraux contiennent d'autres éléments considérés comme polluants, mais en plus faibles quantités (quelques dizaines de ppm dans le verre sain). C'est le cas du chrome, du nickel ou de l'arsenic qui ont été mesurés à la sonde ionique. La Figure 5-14 décrit le comportement de ces éléments dans l'échantillon DV. L'élément le plus appauvri est l'arsenic, puis viennent chrome et nickel. Bien qu'ils soient tous les trois lixiviés, Ni, Cr et As ne présentent pas les mêmes variations dans la pellicule d'altération. En effet, l'arsenic, qui fait partie de la même famille chimique que le phosphore, suit le comportement de Ca et P, alors que le comportement du chrome pourrait s'identifier à celui de Pb ou Zn. Le nickel, quant à lui, ne présente que très peu de variations dans la pellicule d'altération et son comportement n'est pas identifiable à celui des éléments précédemment décrits. Toutefois, une possible contamination en nickel par la cathode du duoplasmatron doit être invoquée ici.

5.4.3.5.Les terres rares

Comme cela a été montré précédemment, les vitraux médiévaux contiennent des quantités non négligeables de terres rares dont le comportement pourra être suivi à l'altération. A titre d'exemple, les teneurs en lanthane et cérium ont été quantifiées à la sonde ionique pour un verre enfoui de Digne (DV). Leur comportement à travers un profil perpendiculaire à la surface est reporté sur la Figure 5-14. Ces deux terres rares légères, parfaitement corrélées l'une à l'autre sur l'ensemble du profil, montrent un enrichissement dans le verre altéré. Leurs concentrations, relativement constantes à proximité de l'interface verre sain-verre altéré, augmentent fortement entre 400 et 550 µm, pour ensuite diminuer à proximité de la surface. Leur comportement global dans la partie altérée est à comparer à celui du silicium et des formateurs de réseau.

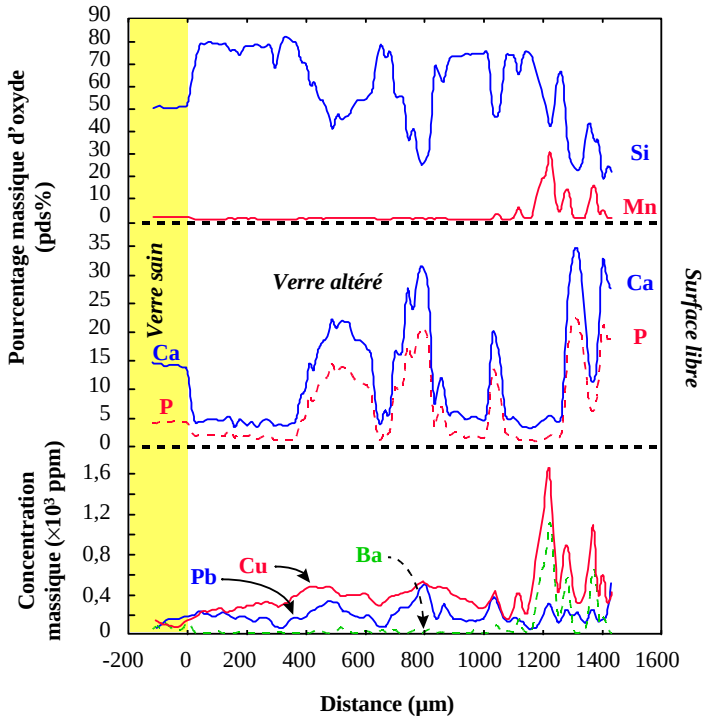


Figure 5-11: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Mn, Cu, Pb et Ba. Echantillon archéologique DR de Digne.

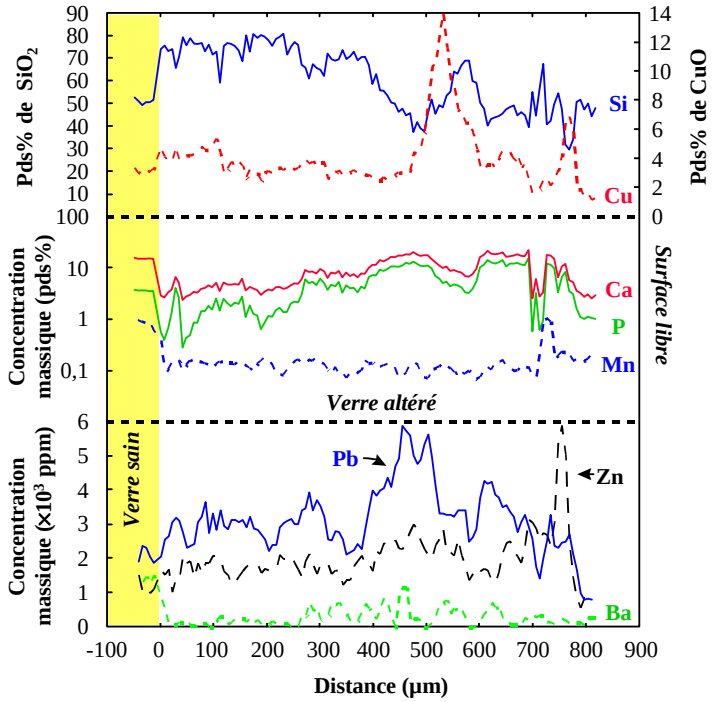


Figure 5-12: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Mn, Cu, Pb, Zn et Ba. Echantillon archéologique DV de Digne.

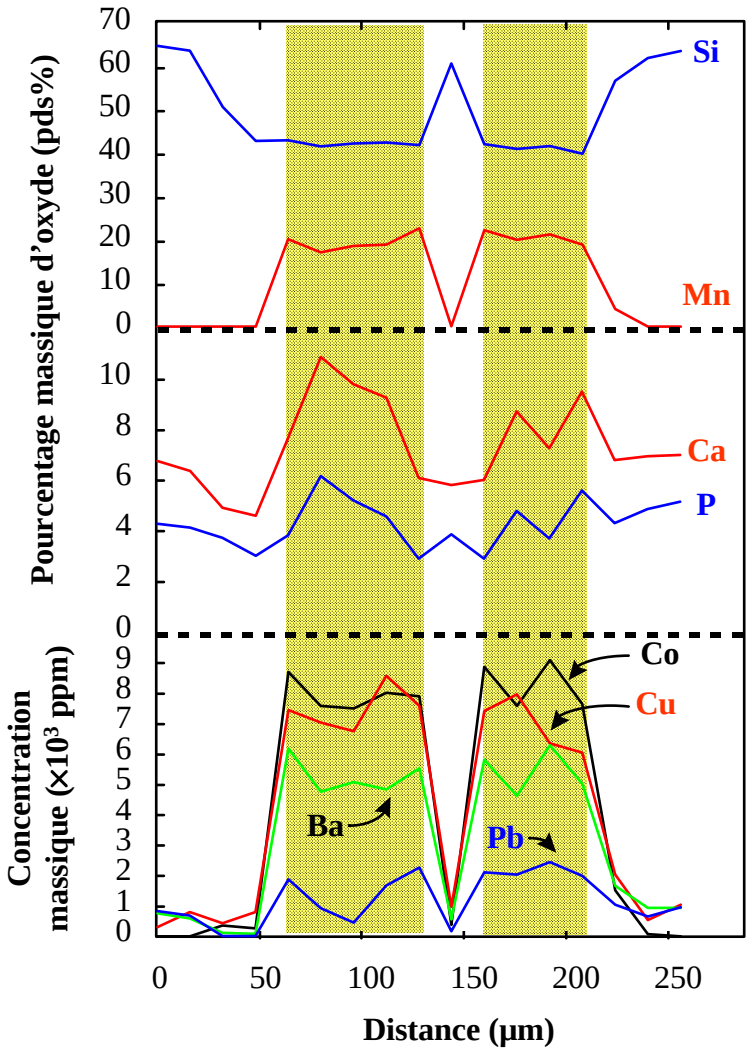


Figure 5-13: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique parallèlement à la surface du verre. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Mn, Co, Cu, Pb et Ba à l'intérieur de phases riches en manganèse. Echantillon archéologique DB de Digne.

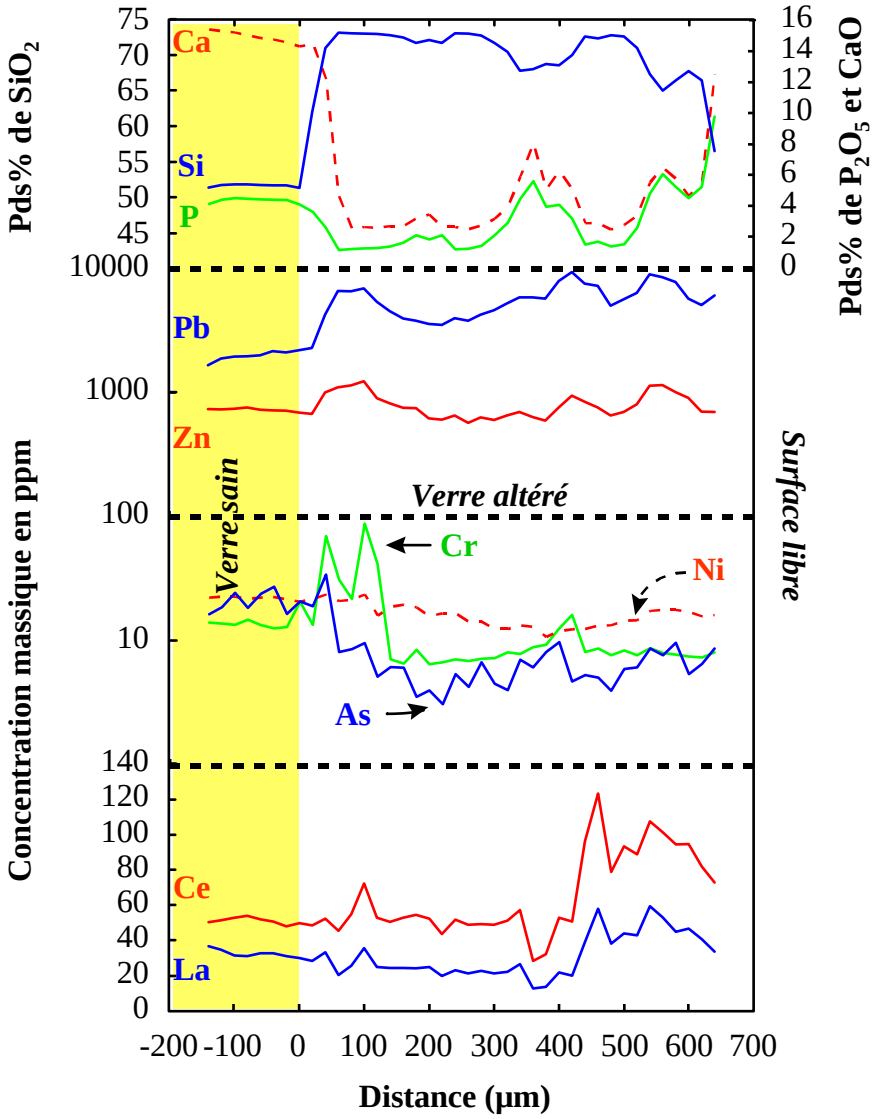


Figure 5-14: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P, des éléments en traces Cr, Ni et As et de deux terres rares, La et Ce. Echantillon archéologique DV de Digne.

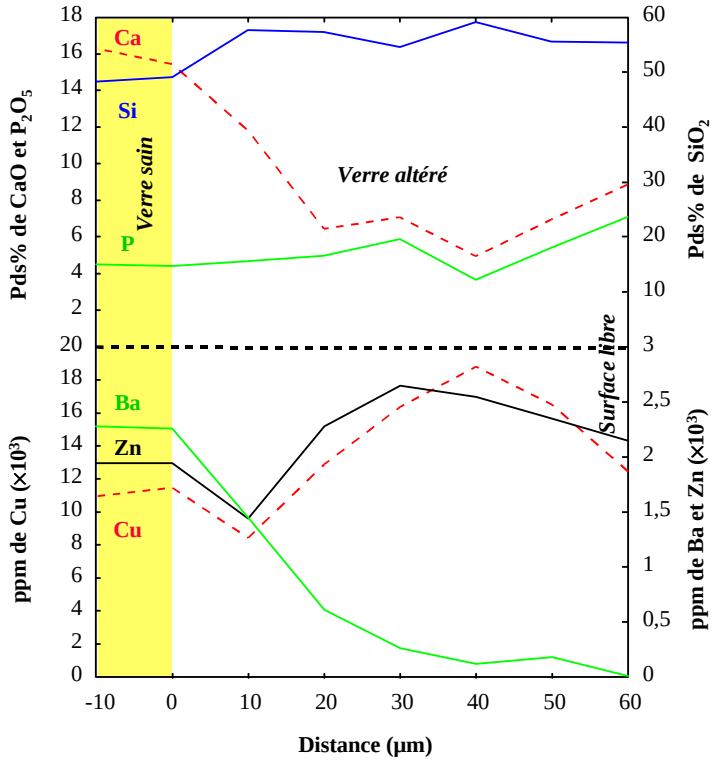


Figure 5-15: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Ca et P et des éléments en traces Cu, Zn et Ba. Echantillon archéologique SVJ de Marseille.

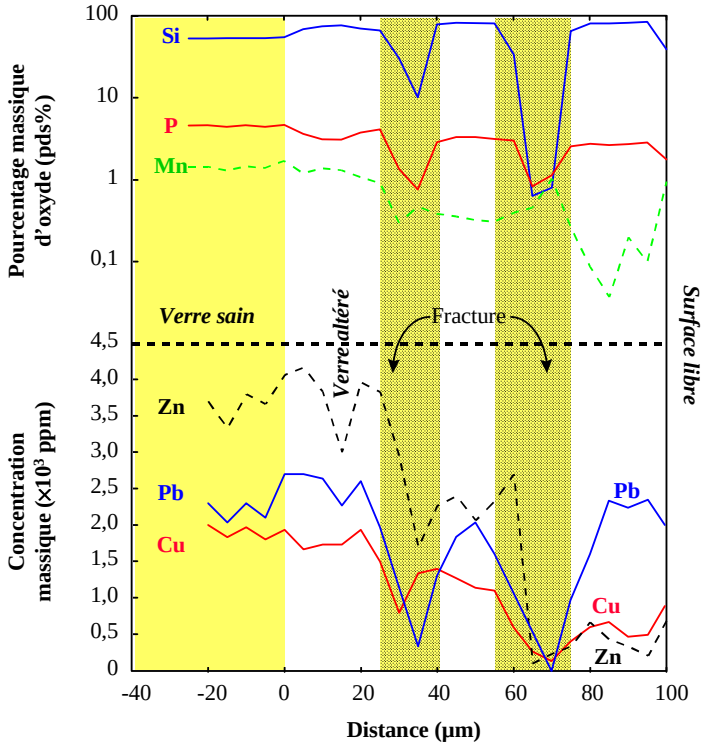


Figure 5-16: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si et P et des éléments en traces Mn, Zn, Cu et Pb. Echantillon sur verrière To3 de Tours.

5.4.3.6.Les éléments légers

Lors de la fabrication des vitraux, les éléments volatils tels que hydrogène, carbone et soufre ne sont présents qu'à l'état de traces dans le verre sain en raison de leur très faible solubilité à haute température. Les profils réalisés à la sonde ionique (Figures 5-16, 5-17 et 5-20) révèlent des comportements comparables, quel que soit l'échantillon étudié. Ainsi, la pellicule d'altération est très enrichie en eau par rapport au verre sain: les teneurs sont de l'ordre de plusieurs pour-cent. Une observation plus attentive de ces profils révèle de plus que les quantités maximales en eau sont atteintes à proximité de l'interface verre sain-verre altéré. Il est intéressant de noter qu'à cet interface, carbone et soufre présentent des teneurs minimum voisines de celles du verre sain (Figures 5-17 et 5-20), i.e. obtenues lors de la confection des verres. Celles-ci augmentent par contre de façon significative au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface libre des échantillons. Par ailleurs, la similitude du comportement du carbone, du soufre et du phosphore montre que ces éléments sont positivement corrélés dans la pellicule d'altération des verres enfouis. En ce qui concerne les vitraux sur verrières, les teneurs maximales en C et S sont toujours mesurées à l'intérieur des fractures ou à proximité de la surface et correspondent à la présence de produits précipités de type sulfates ou carbonates.

Les figures 5-18 et 5-19 représentent le profils d'hydrogène réalisés à l'intérieur du verre sain pour les échantillons DV (la Figure 5-19 est un détail de la Figure 5-17) et DB. Ils montrent clairement que l'eau et/ou ses ions peuvent diffuser à l'intérieur du verre sain jusqu'à une profondeur d'au moins 1 mm. Les teneurs dans le verre sain peuvent alors varier d'environ 500 ppm entre le coeur du verre et l'interface avec le verre altéré. L'importance des quantités mesurées au cœur même des vitraux enfouis dans la partie apparemment saine (de 1500 à 2000 ppm) permet d'ailleurs d'envisager une hydratation complète de celui-ci. Cette hypothèse est appuyée par les mesures réalisées sur les vitraux altérés par les eaux météoriques dont les concentrations en eau du verre sain sont trois à quatre fois plus faibles et que celles mesurées dans les vitraux enfouis. Si on considère que ces teneurs, inférieure à 500 ppm, reflètent les teneurs en eau acquises lors de la confection des verres, il est alors évident que les concentrations mesurées dans les vitraux enfouis correspondent à un apport extérieur, donc à leur hydratation.

L'ensemble des profils réalisés à la sonde ionique sur ces éléments légers montre qu'il existe un découplage entre l'hydrogène d'une part et le carbone et le soufre d'autre part. Ces observations attestent du rôle très différent de ces éléments lors de l'altération.

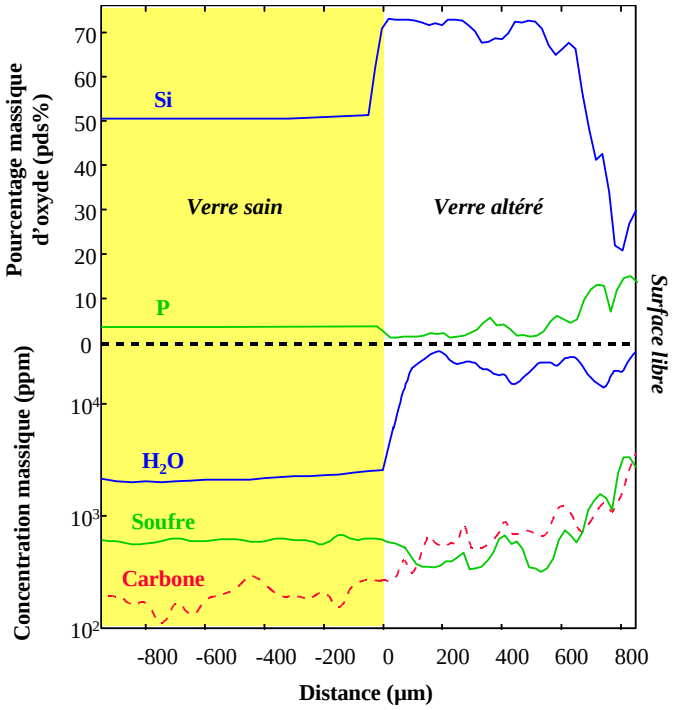


Figure 5-17: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, et P, des éléments légers H, S et C. Echantillon archéologique DV de Digne.

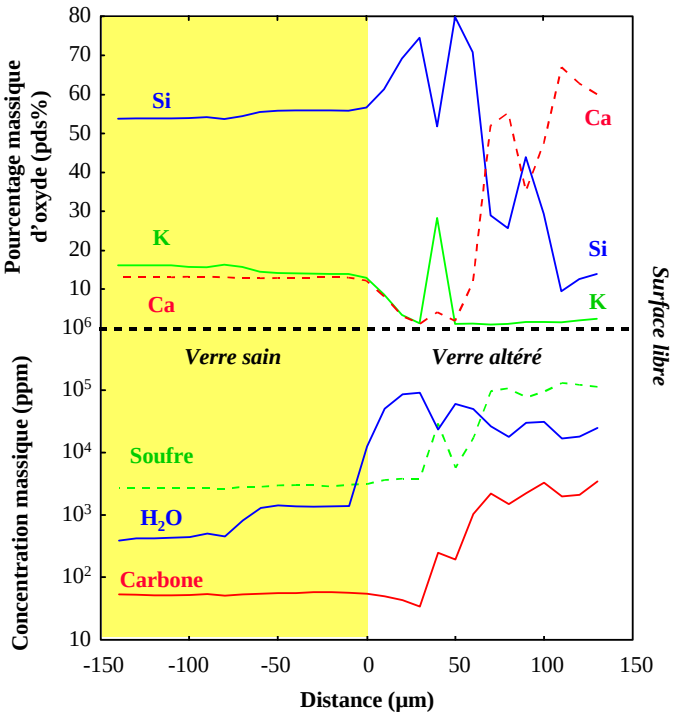


Figure 5-18: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, K et Ca, des éléments légers H, S et C. Echantillon sur verrière To2 de Tours.

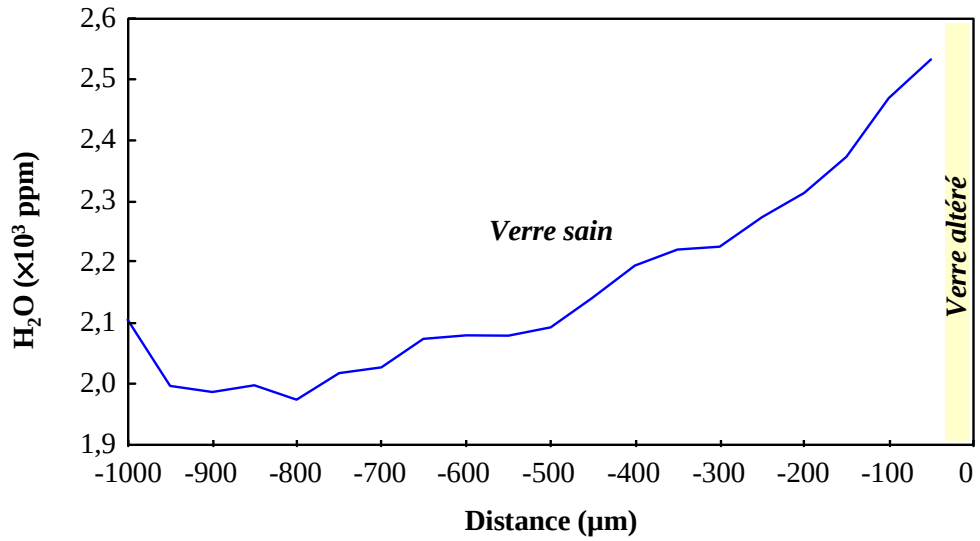


Figure 5-19: Comportement de l'hydrogène mesuré à la sonde ionique dans le verre sain de l'échantillon DV de Digne.

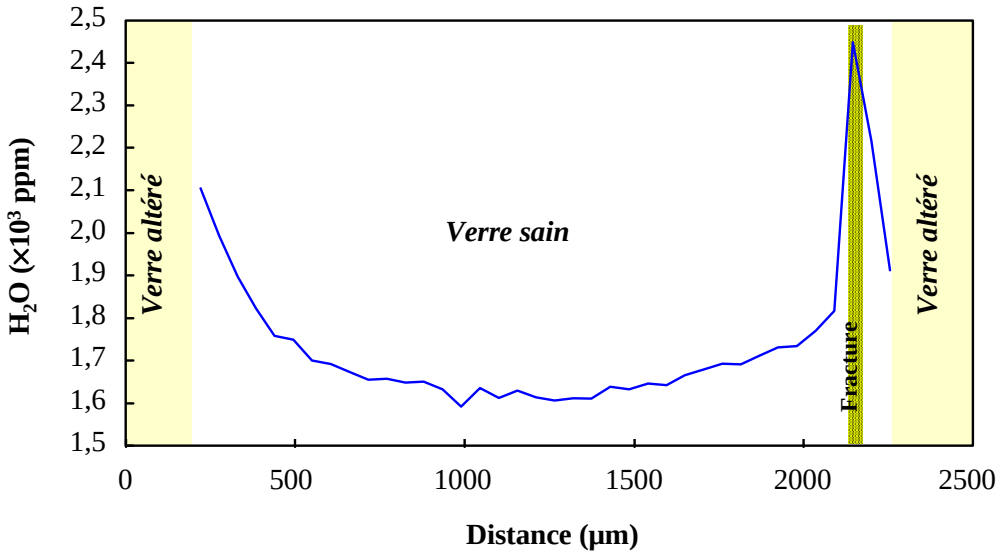


Figure 5-20: Comportement de l'hydrogène mesuré à la sonde ionique dans le verre sain de l'échantillon DB de Digne.

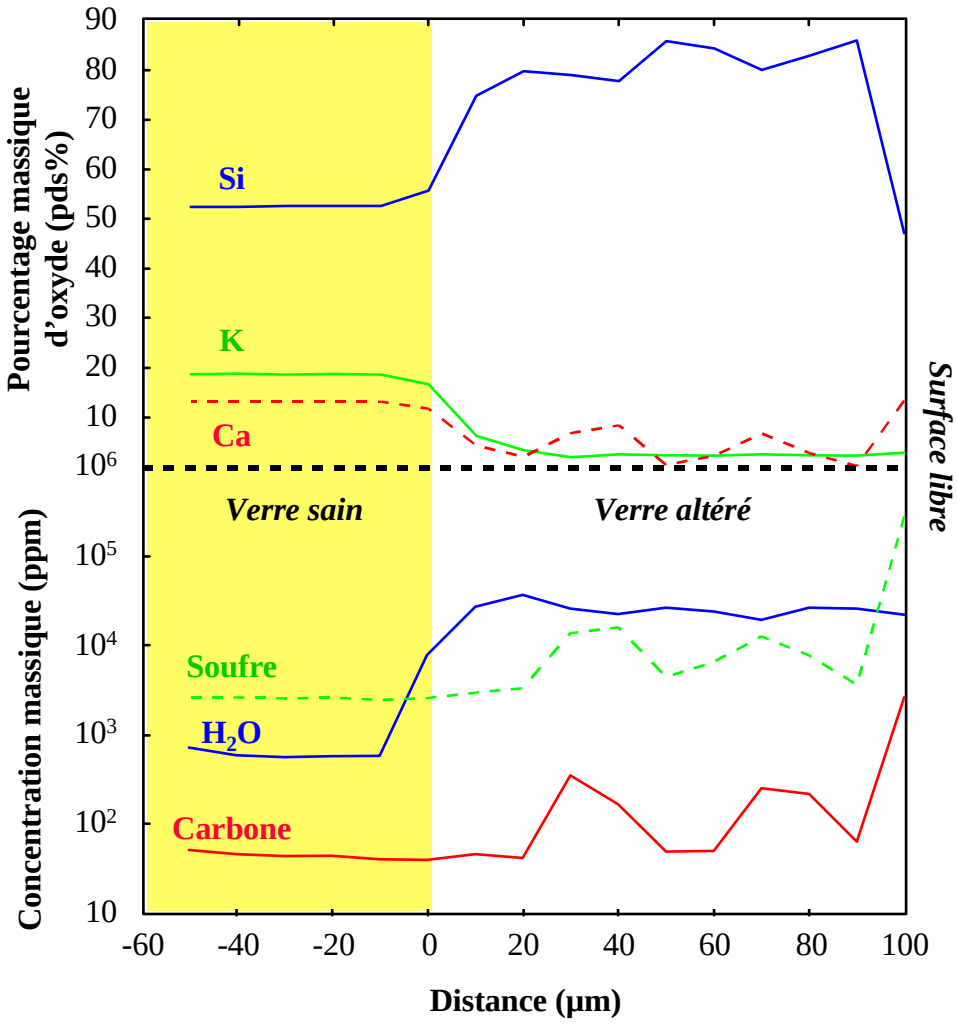


Figure 5-21: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, K et Ca, des éléments légers H, S et C. Echantillon sur verrière To3 de Tours.

5.4.4. Les verres sodiques

Etant donné que les verres sodiques altérés par les eaux météoriques ne présentent que peu ou pas de figures de corrosion (cf. pérennité des verres bleus de Chartres), il ne sera présenté ici que des profils obtenus sur des vitraux enfouis. Parmi les vitraux enfouis étudiés, seul le site de Rouen présente des verres sodiques. Afin de confirmer les tendances observées sur les verres sodiques, des analyses ont été effectuées sur un verre plat exhumé lors de fouilles à proximité de Vienne (Isère). Les caractéristiques de ce verre enfoui dans le sol pendant une période de 1600 à 1800 ans sont résumées dans le Tableau 5-7 ainsi que dans le

texte adjacent. Il est à noter que ce verre présente une composition chimique très voisine des vitraux médiévaux sodiques.

Les figures 5-21 et 5-22 représentent le comportement de Si, Al, Ti, Fe, Na, K, Ca et Mg pour un vitrail sodique de Rouen (RBa) et le verre plat de Vienne. Les profils chimiques décrits ici ne doivent être interprétés qu'en termes de tendances. En effet, la qualité des analyses a été fortement altérée par la présence de quantités importantes d'eau dans la pellicule d'altération, provoquant un bouclage des analyses compris entre 40 et 70%.

Pds.%	**Verre sain**	**Verre altéré**
SiO_2	72,34	44,08
Al_2O_3	2,22	6,56
Fe_2O_3	0,53	0,15
MnO	0,42	0,05
MgO	0,54	0,13
CaO	6,88	2,63
Na_2O	16,11	0,29
K_2O	0,47	0,19
TiO_2	0,05	tr.
P_2O_5	0,15	tr.
Pb	0,11	0,18
SO_2	0,13	0,68
Cl	1,08	0,05
Total	101,04	55,01

Tableau 5-7: Composition chimique des parties saine et altérée d'un verre plat à fondant sodique provenant de Vienne (Isère). Analyse effectuée à la microsonde électronique.

Ce verre plat de Vienne est incolore à légèrement bleuté. Il a été daté entre le II et le IVème siècle après J.C.. Il présente à la surface une couche d'altération de 30 à 40µm d'épaisseur, opaque et de couleur jaunâtre.

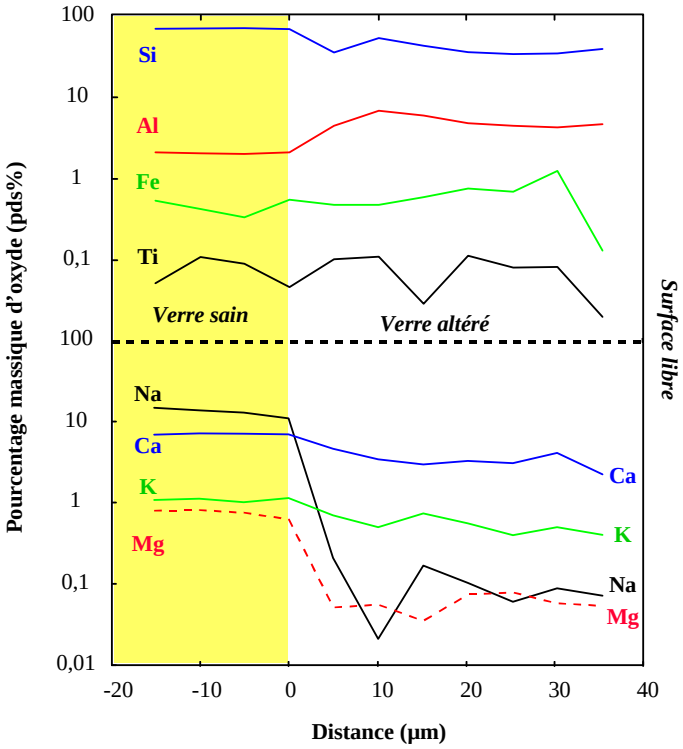


Figure 5-22: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique RBa de Rouen. Le titane est proche de la limite de détection.

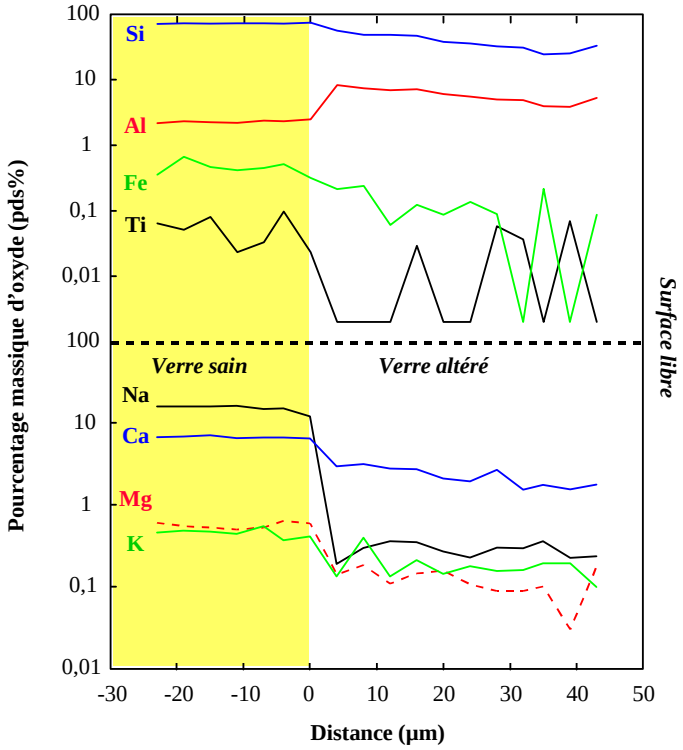


Figure 5-23: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique perpendiculairement au front d'altération. Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Na, K, Ca et Mg. Echantillon archéologique de Vienne. Le titane est proche de la limite de détection.

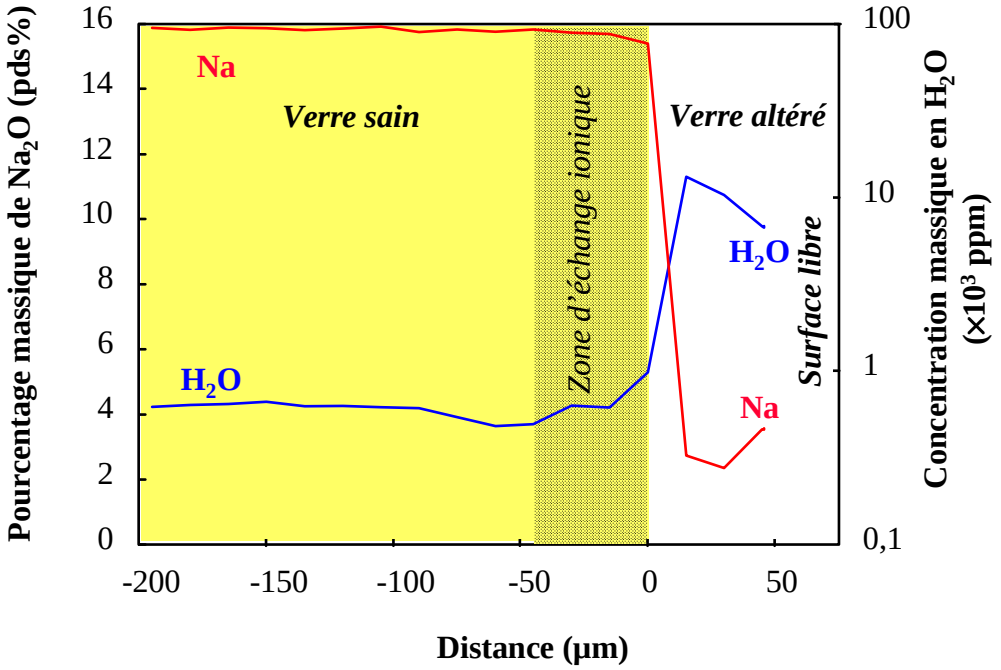


Figure 5-24: Profils chimiques réalisés à la sonde ionique perpendiculairement au front d'altération. Comportement du sodium et de l'hydrogène. Echantillon archéologique RBa de Rouen.

Globalement, le comportement décrit pour les verres potassiques est valable pour les éléments alcalins et alcalino-terreux des verres sodiques. En effet, Na, K, Ca et Mg s'appauvrissent dans la pellicule altérée. Cependant, il est important de remarquer que le potassium, le calcium et le magnésium, en quantités inférieures au sodium dans le verre sain, présentent des valeurs supérieures ou égales à celui-ci dans le verre altéré. Le sodium est donc plus facilement lixiviable ou moins facilement réincorporé dans les phases secondaires que le potassium, le calcium et le magnésium, et ce, quelle que soit la composition du verre de départ (sodique ou potassique). Cette caractéristique est importante quant à la détermination d'un traceur de la dissolution des verres.

Une autre caractéristique qui semble différencier l'altération des verres sodiques de celle des verres potassiques est le comportement des éléments formateurs de réseau. En effet, les verres potassiques montrent clairement un enrichissement relatif de Si, Al, Ti et Fe (Figures 5-5 à 5-9) dans le verre altéré. Les profils des figures 5-21 et 5-22 sur deux verres sodiques

révèlent que seul l'aluminium présente un comportement similaire. Par contre, le silicium est systématiquement appauvri dans la pellicule d'altération. Le fer et le titane ont des comportements variables mais ne sont de toute façon pas significativement enrichis dans la pellicule d'altération.

Cependant, bien qu'il existe une erreur due au mauvais bouclage des analyses, les tendances observées ici sont en accord avec les observations de Cox et Ford (1993) réalisées sur des verres archéologiques sodiques enfouis depuis environ 1700 ans.

Des profils sonde ionique ont également été réalisés sur les verres sodiques afin de quantifier les teneurs en eau des parties saines et altérées. Sur la Figure 5-24, le profil de l'hydrogène analysé dans l'échantillon RBa révèle, de façon similaire aux verres potassiques, un enrichissement important en eau dans le verre altéré. De plus l'analyse dans le verre sain montre que l'eau diffuse sur une profondeur d'environ 50 µm au-delà de l'interface visible. Les teneurs en eau du verre sain (environ 500 ppm), ainsi que la profondeur à laquelle l'eau diffuse dans celui-ci indiquent une hydratation beaucoup moins importante des verres sodiques, comparés aux verres potassiques.

Ces verres sodiques contiennent également des quantités relativement importantes de chlore (jusqu'à 12 000 ppm). Les mesures à la sonde électronique ont révélé que le chlore est appauvri dans le verre altéré. Son comportement à l'intérieur de la couche d'altération semble identifiable à celui du calcium, bien que cela n'ait pas été systématiquement observé dans chaque échantillon.

5.4.5. Caractérisation chimique à l'échelle micrométrique

L'observation au MEB et au MET a montré que la pellicule d'altération des vitraux archéologiques était constituée d'une alternance de phases de composition chimique différente responsable de la lamination. Une cartographie d'émission X réalisée à la sonde électronique sur l'échantillon vert de Digne (DV) permet d'identifier chimiquement ces phases.

La Figure 5-25 montre clairement que l'alternance de feuillets sombres et clairs correspond à l'alternance de phases riches en calcium et phosphore et de phases riches en

silicium et aluminium. Ces anti-corrélations entre Ca et P d'une part et Si et Al d'autre part sont à rapprocher de celles mises en évidence à l'échelle sub-millimétrique grâce à la sonde électronique.

Ces images de photons X révèlent également un troisième type de phase, à proximité de la surface, très riche en manganèse. Dans le chapitre 5.3.3, l'observation au MET de la partie altérée de l'échantillon DV a révélé que ces phases riches en manganèse sont organisées sous forme de lamines ou de petits nodules. Afin de caractériser ces phases, des profils par MET analytique ont été réalisés.

La Figure 5-26 montre le comportement de plusieurs éléments à proximité et à l'intérieur de l'une de ces lamines sombres. Il est à noter que cette lamine très enrichie en manganèse est centrée sur zéro, et que l'échelle des abscisses est exprimée en nanomètres.

Sur ce profil réalisé dans une zone altérée située à proximité de la surface libre de l'échantillon, le comportement des éléments formateurs de réseau tels que Si, Al, Ti et Fe est différent de celui décrit précédemment. En effet, silicium et aluminium sont corrélés et s'appauvrissent à l'intérieur du feuillet sombre, alors que fer et titane s'y enrichissent, montrant une bonne corrélation avec le manganèse. Les feuillets, ou lamines, observés au MET à proximité de la surface libre du verre, correspondent donc à une succession de phases riches en silice et de phases enrichies en manganèse dans lesquelles on retrouve également des quantités importantes de calcium et de phosphore. Cette phase de manganèse concentre d'autres éléments et en particulier des éléments de transition (Fe, Ti) et des métaux lourds (Cu et Pb). Leurs teneurs peuvent atteindre plusieurs milliers de ppm à quelques pour-cent, avec par exemple des teneurs proches de 5 pds% pour le cuivre. Les teneurs en soufre sont également importantes avec des concentrations pouvant atteindre 12 000 ppm.

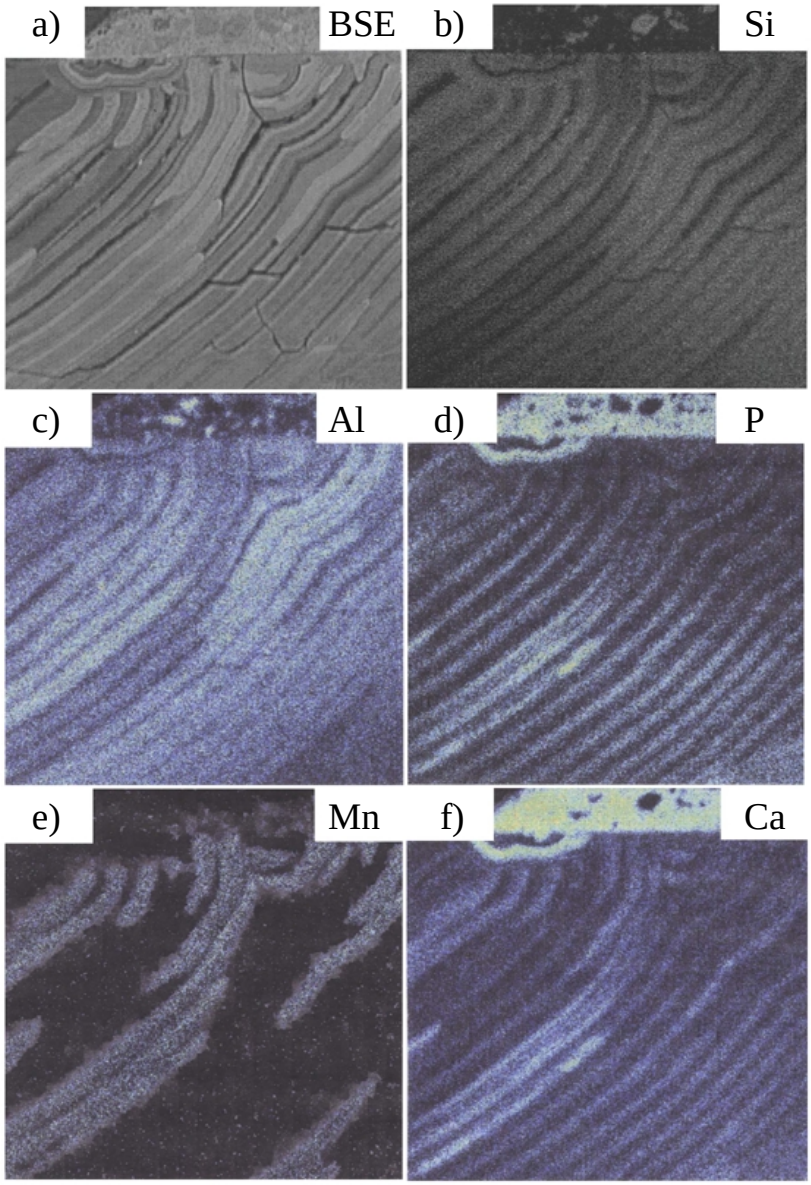


Figure 5-25:Cartographie d'émission X réalisée à la sonde électronique par balayage faisceau sur un verre archéologique bleu de Digne (DB). La surface du verre est située sur le haut du cliché. a) image en électrons rétrodiffusés, b) image du silicium, c) image de l'aluminium (corrélé à Si), d) image du phosphore (anti-corrélé à Si), e) image du manganèse concentré dans les zones lourdes f) image du calcium (corrélé à P). Noter la présence de grisailles à la surface du verre matérialisant la surface originelle du vitrail.

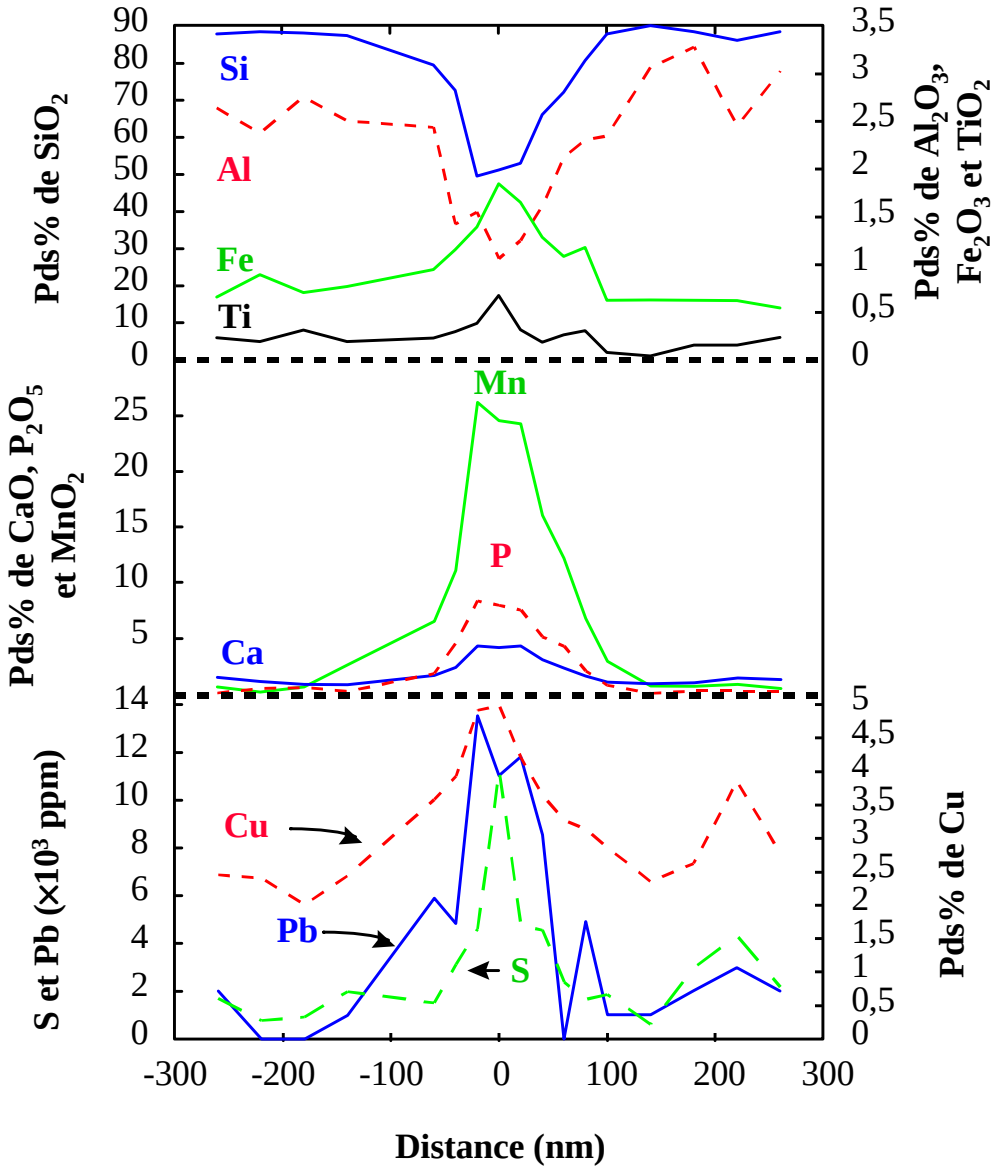


Figure 5-26: Profils chimiques réalisés au MET analytique perpendiculairement à la lamination (Photographie 5-41). Comportement des éléments majeurs Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ca et P, des éléments en traces Cu et Pb et du soufre. Echantillon archéologique DV de Digne.

5.4.6. Conclusion sur la chimie des pellicules d'altération

En raison de leur composition chimique complexe, les vitraux médiévaux ont permis de décrire le comportement des éléments majeurs, légers et en traces à l'intérieur de la pellicule d'altération de verres sodiques et potassiques, altérés dans le sol ou par les eaux météoriques.

Dans la couche altérée de la plupart de nos échantillons, les comportements généraux suivants ont été mis en évidence pour les verres potassiques:

- Les éléments formateurs (Si, Al, Ti, Fe) s'enrichissent (relativement) tandis que les modificateurs (Na, K, Ca, Mg) sont appauvris.
- Le calcium est moins appauvri que les autres alcalins et alcalino-terreux et peut être enrichi dans certaines zones.
- Le calcium est corrélé au phosphore dans les vitraux enfouis. Il est corrélé au soufre et/ou au carbone dans les produits contenus dans les fractures des verres altérés par les eaux météoriques.
- Le sodium et le potassium sont les éléments analysés les plus lixiviables et/ou les moins réincorporés dans les phases secondaires.
- Le phosphore est anti-corrélé au silicium et corrélé au calcium dans les verres enfouis.
- Le zinc et le plomb sont enrichis dans la pellicule d'altération des vitraux enfouis, tandis qu'ils sont appauvris dans celle des vitraux altérés par les eaux météoriques.
- Le baryum est globalement appauvri mais peut être enrichi dans certaines zones riches en phosphore ou en manganèse, ainsi que dans les fractures présentes dans la corrosion des verres altérés par les eaux météoriques.
- L'arsenic est globalement lixivié mais présente un comportement voisin du phosphore.
- Le manganèse, appauvri dans la quasi totalité de la pellicule d'altération, montre un enrichissement à proximité de la surface libre et dans les fractures. L'enrichissement est plus marqué pour les vitraux archéologiques que pour les vitraux sur verrières.
- L'enrichissement en manganèse est corrélé à un enrichissement en métaux lourds (Cu, Zn, Pb), en éléments de transition (Fe, Ti, Co) ainsi qu'en baryum.
- Le carbone et le soufre s'enrichissent au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface libre. Leur comportement est à rapprocher de celui du phosphore dans les verres enfouis.
- L'hydrogène se trouve en quantités importantes à l'interface verre sain - verre altéré.
- Les mesures effectuées dans le verre sain montrent qu'il est hydraté jusqu'à une profondeur d'environ 50 µm pour les verres sodiques enfouis, 80µm pour les verres potassiques altérés par les eaux météoriques, et au moins 1mm pour les verres potassiques enfouis.

Si les verres sodiques se distinguent des verres potassiques par une plus faible extension de leur pellicule d'altération, des différences dans le comportement de certains éléments peuvent également être mis en évidence. Ainsi par exemple, contrairement aux vitraux potassiques, les éléments formateurs de réseau tels que Si, Ti et Fe ne sont pas significativement enrichis dans la pellicule des verres sodiques.

5.5. Caractérisation des différentes phases de l'altération

Les profils chimiques décrits dans le paragraphe précédent ont montré que certains éléments présentent des comportements très voisins au sein des pellicules d'altération des

différents échantillons de vitraux étudiés. De plus, l'observation par MEB ou MET de leur surface a révélé, dans le cas d'altération météorique, la présence de produits précipités. L'étude des sections réalisées sur les différents échantillons a également mis en évidence la présence de produits néoformés à l'intérieur de fractures présentes dans la partie altérée. Enfin, les vitraux enfouis présentent une succession de feuillets sombres et clairs en électrons rétrodiffusés, correspondant à une alternance de deux phases de densité différente. L'ensemble de ces observations montre que la couche d'altération n'est pas homogène et qu'il existe des phases de nature différente propres à chaque mode d'altération. La suite de ce chapitre s'attachera à décrire les différentes phases qui se sont développées lors des différents processus d'altération.

5.5.1. Altération par les eaux météoriques

La caractérisation des différentes phases présentes à la surface des vitraux altérés par les eaux météoriques a été effectuée par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) au MEB, ainsi que par diffraction des rayons X.

Les deux principales phases rencontrées sont le gypse ($CaSO_4.2H_2O$) (Photographies 5-14 à 5-16) qui présente une structure en feuillets, et la calcite ($CaCO_3$) (Photographie 5-17). Ces cristaux sont en partie responsables de l'opacification des vitraux. Il est à noter que gypse et calcite ont été observés sur les verres de Tours alors que ceux d'Oppenheim ne présentent que de la calcite (Figure 5-27). Les observations réalisées sur les verres de Tours sont en accord avec celles de Perez Y Jorba et al. (1993). Les échantillons de Meissen ont révélé la présence de gypse et de syngénite ($K_2Ca(SO_4)_2$-H_2O; Photographie 5-18).

La présence d'autres produits précipités, en quantités toutefois moins importantes, peut également être mise en évidence. Ce sont par exemple l'anglésite ($PbSO_4$), la palmiérite ($K_2Pb(SO_4)_2$), des oxalates de calcium, des phosphates de plomb (Perez Y Jorba et al., 1993) ou des sulfates de baryum (Barbey et al., 1996).

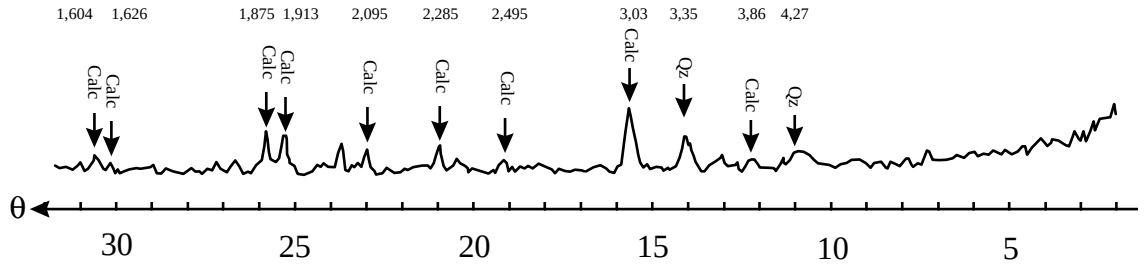


Figure 5-27: Diffractogramme de rayons X de la pellicule d'altération d'un verre rouge (Op2)de la cathédrale Ste-Catherine d'Oppenheim mettant en évidence la présence de calcite et de quartz. Les distances d(hkl) sont également reportées en Å. Les raies attribuées au quartz peuvent être expliquées par un début de réorganisation cristalline du gel de silice hydraté, ou plus vraisemblablement à la présence d'aérosols.

La pellicule d'altération est caractérisée par la présence d'un gel de silice fortement hydraté et recoupé d'un réseau de micro-fractures parallèles et perpendiculaires à la surface libre du verre. Comme cela a déjà été montré, le gel de silice hydratée est très appauvri en éléments alcalins et alcalino-terreux et très enrichi en eau. La composition moyenne de ce gel pour des échantillons de Tours, Oppenheim et Meissen est résumée dans le Tableau 5-8.

%Pds	To1	To3	To4	To5	To6	Op3	Op4	Meissen
SiO_2	86,1	80,5	84,5	80,8	75,7	73,5	75,8	76,9
Al_2O_3	0,8	2,1	2,2	2,1	1,9	2,1	3,1	1,6
Fe_2O_3	0,5	1,4	0,8	0,8	0,9	1,4	0,7	1,7
MnO	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4	1,6	0,3	0,4
MgO	0,5	1,3	0,7	1,4	1,1	1,9	0,6	1,5
CaO	0,6	0,8	0,5	0,6	0,7	3,7	0,5	1,4
Na_2O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,1	0,1
K_2O	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,9	1,1	1,5
TiO_2	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0
P_2O_5	1,0	3,2	1,8	2,7	3,4	2,0	0,9	1,7
Total	89,9	90,3	91,4	89,3	84,9	87,4	83,4	86,9

Tableau 5-8: Composition chimique du gel de silice hydraté analysé à la microsonde électronique sur 5 verres de Tours, 2 verres d'Oppenheim et un verre de Meissen.

Il présente de plus des microstructures visibles en électrons rétrodiffusés et qui correspondent à une zonation chimique. Cette micro-zonation est à rapprocher de la lamination observée sur les vitraux archéologiques. En outre, la sonde électronique a permis de déterminer la nature des phases présentes à l'intérieur des fractures. Ces produits, beaucoup plus abondants dans les fractures parallèles que dans les fractures perpendiculaires à la surface, correspondent à des cristaux de gypse, de calcite et parfois de syngénite. Il est également possible de rencontrer de rares cristaux de phosphates de calcium hydratés de type

hydroxyapatite (Tours). Il est à noter également que les fractures présentes dans le verre de Meissen contiennent des précipités de sulfates de calcium riches en baryum.

En résumé, la pellicule d'altération des vitraux altérés sur verrières est constituée principalement d'un gel hydraté riche en silice ainsi que de produits néoformés de type sulfates ou carbonates précipités à la surface ou à l'intérieur du réseau de micro-fractures de la pellicule. Ces sulfates et carbonates sont vraisemblablement issus de la rencontre des espèces dissoutes dans la solution altérante (gaz carbonique et dioxyde de soufre) avec les espèces lixiviées du verre, i.e. principalement calcium et potassium (voir infra).

5.5.2. Altération des vitraux archéologiques

L'analyse par diffraction des rayons X et des électrons (MET) de la pellicule d'altération des vitraux enfouis a montré que les phases présentes n'étaient que très peu ou pas du tout cristallisées. Par ailleurs, la cartographie d'émission X réalisée à la sonde électronique (Figure 5-25) et l'étude par MET ont révélé l'existence de trois phases principales: l'une riche en silicium, l'autre en calcium et phosphore et la troisième en manganèse.

Les analyses effectuées sur les pellicules d'altération des différents échantillons étudiés ont été reportées dans des graphiques Ca/P et Si/P (Figures 5-27 à 5-32). La Figure 5-28 représente les concentrations atomiques de calcium en fonction du phosphore mesurées dans la pellicule d'altération des échantillons de Digne DV, DR et DB. Il apparaît très nettement que Ca et P sont corrélés positivement, et que le rapport Ca/P est constant quel que soit l'échantillon. Si on reporte les concentrations atomiques du silicium en fonction du phosphore pour les mêmes échantillons (Figure 5-29), on s'aperçoit que ces deux éléments sont parfaitement anti-corrélés.

La pellicule d'altération consiste donc en un mélange mécanique de deux phases: une phase riche en silice et une phase riche en calcium et phosphore. Le rapport Ca/P calculé à l'aide de ces données est d'environ 1,8, proche de la stoechiométrie d'une hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$). Afin de confirmer les observations effectuées sur les verres de Digne, un traitement similaire des analyses effectuées sur les échantillons potassiques de Rouen et Marseille a été réalisé. Il apparaît encore une fois que Ca et P sont corrélés positivement

(Figure 5-30) tandis que Si et P le sont négativement (Figure 5-31). Cependant, les rapports Ca/P calculés pour ces sites varient de 1 (Rouen) à 1,3 (Marseille), valeurs inférieures à celle calculée pour Digne. Cette différence de stoechiométrie peut être attribuée à diverses causes. Les variations de Ca et P à travers la pellicule d'altération ne sont pas très importantes (5% pour Ca et 3% pour P). La régression linéaire s'effectue alors sur un nuage de points plus dispersé, induisant une plus grande incertitude quant à la détermination de sa pente ($r^2<1$). De plus, parce que la pellicule d'altération de ces verres est très hydratée, et/ou très poreuse, les analyses bouclent entre 70 et 85%, apportant une incertitude supplémentaire sur les analyses. Il est également possible que la nature des phosphates présents dans les échantillons de Digne soit différente de celle de Rouen ou Marseille. Ceci peut être appuyé par le fait que les échantillons de Rouen sont moins riches en phosphore que ceux de Digne. En ce qui concerne les échantillons de Marseille, leurs teneurs en phosphore sont équivalentes à celles mesurées dans les échantillons de Digne. Les dissemblances observées entre ces deux sites pourraient alors s'expliquer par des conditions d'altération différentes, comme en témoignent par ailleurs les compositions très différentes des pellicules d'altération (cf. teneurs en potassium et valeurs de l'ordonnée à l'origine dans la Figure 5-30). Enfin, ces différences peuvent être attribuées à une différence de cristallinité. En effet, les cinétiques de cristallisation peuvent être variables en fonction des conditions d'altération, impliquant des stoechiométries de phosphates de calcium différentes. Ces résultats sont en accord avec ceux de Cox et Ford (1993) qui ont également mis en évidence la présence de phosphates de calcium dont les rapports Ca/P varient de 1 à 1,7 dans les pellicules d'altération de vitraux archéologiques. Les phases annoncées par ces auteurs sont l'hydoxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$, un phosphate d'octa-calcium $Ca_8H_2(PO_4)_6$-$5H_2O$ et la brushite $CaHPO_4$-$2H_2O$.

Malgré les disparités observées, il apparaît que la pellicule d'altération de tous les échantillons potassiques étudiés est constituée en partie de phosphates de calcium dont la forme la plus fréquente serait l'hydroxyapaptite, et d'un gel de silice hydraté.

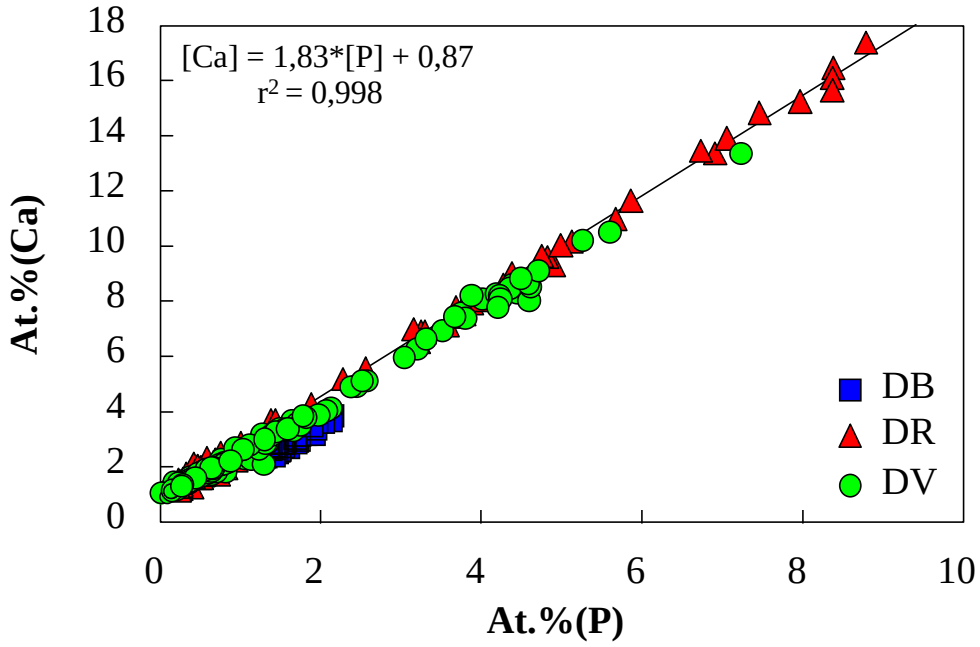


Figure 5-28: Corrélation calcium-phosphore dans les échantillons de DB, DV et DR de Digne. Concentrations en pourcentages atomiques.

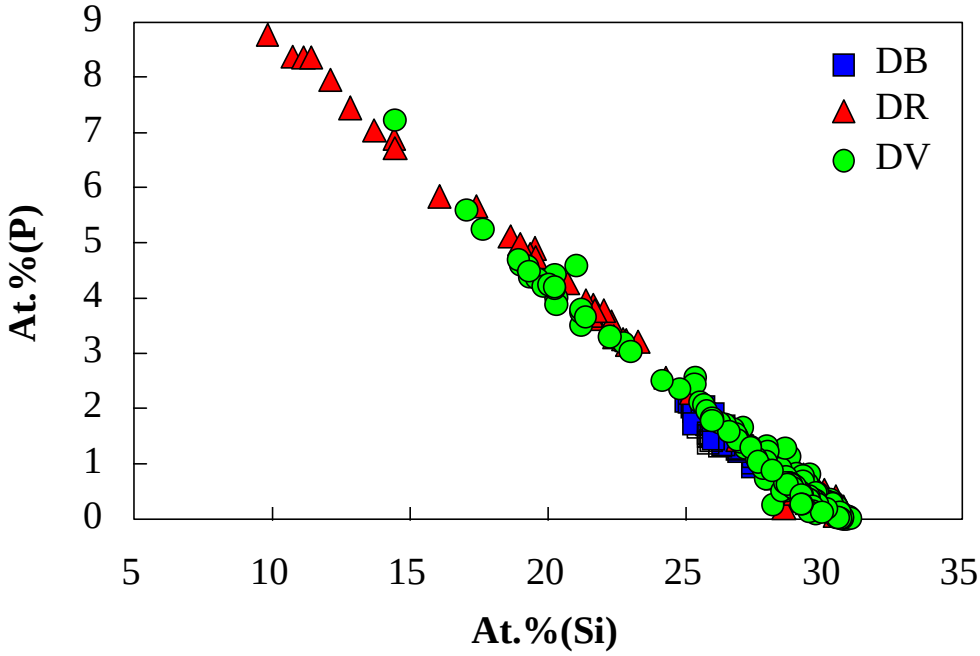


Figure 5-29: Corrélation phosphore-silicium dans les échantillons de DB, DV et DR de Digne. Concentrations en pourcentages atomiques.

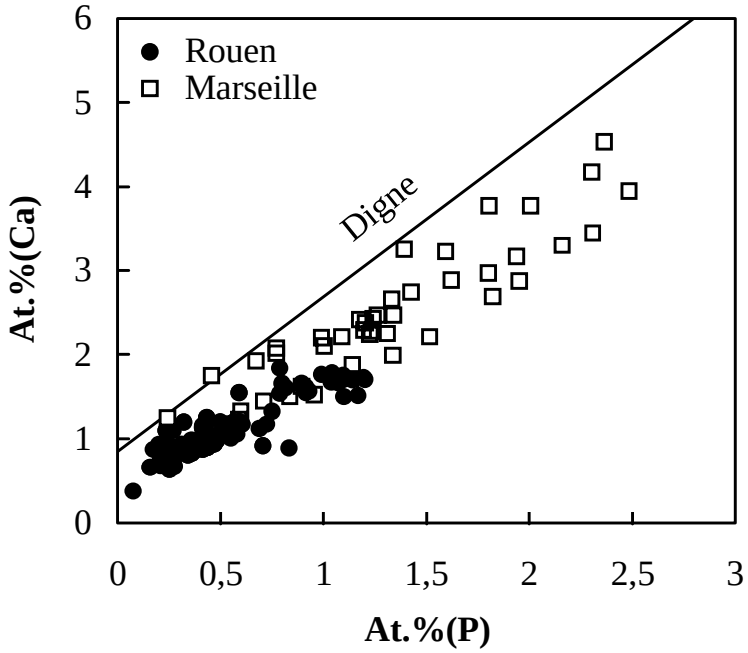


Figure 5-30: Corrélation calcium-phosphore dans les échantillons potassiques de Rouen et de Marseille. Concentrations en pourcentages atomiques. La corrélation calculée sur les échantillons de Digne est reportée pour comparaison.

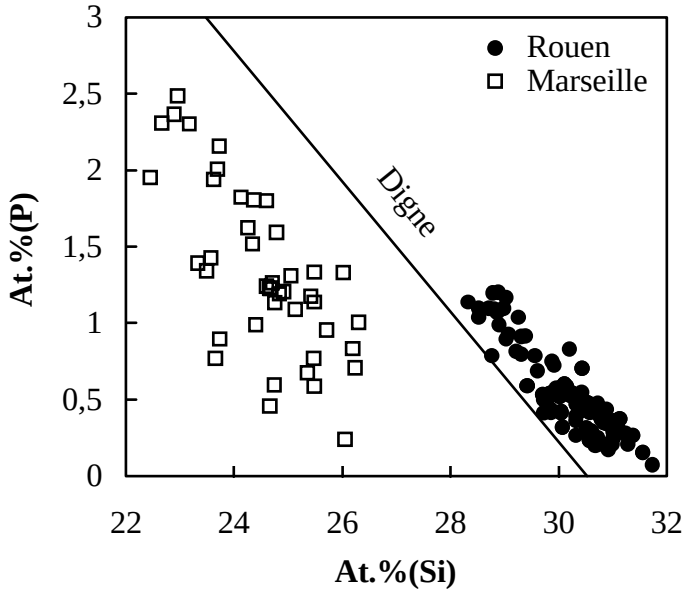


Figure 5-31: Corrélation phosphore-silicium dans les échantillons potassiques de Rouen et de Marseille. Concentrations en pourcentages atomiques. La corrélation calculée sur les échantillons de Digne est reportée pour comparaison.

En ce qui concerne les verres sodiques, beaucoup moins riches en phosphore que les verres potassiques, leur couche d'altération présente également cette alternance de feuillets, mais de façon moins marquée que pour ces derniers. Lorsque l'on reporte les concentrations atomiques de calcium et de silicium en fonction du phosphore (Figures 5-31 et 5-32), on remarque également une corrélation positive entre Ca et P, liée à une anti-corrélation entre Si et P. De façon analogue aux verres potassiques, la pellicule d'altération des verres sodiques peut donc également consister en un mélange de gel de silice hydraté et de phosphate de calcium. Le faible rapport Ca/P (0,64) peut être attribué aux mêmes causes que celles invoquées pour les échantillons potassiques de Rouen et Marseille.

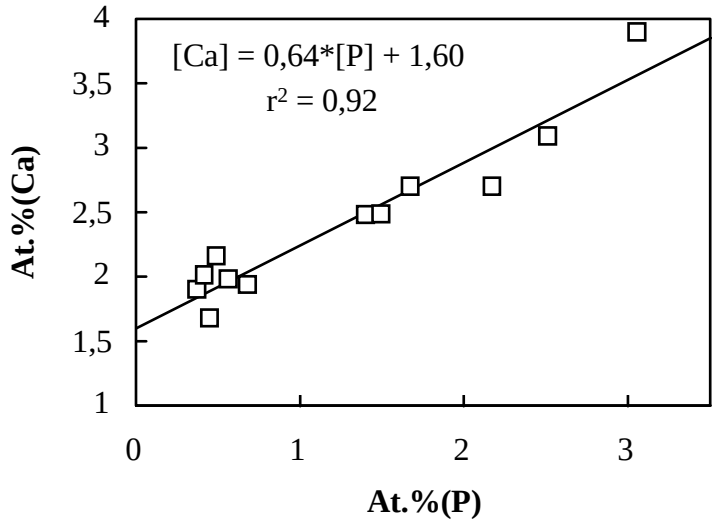


Figure 5-32: Corrélation calcium-phosphore dans un échantillon sodique RBa de Rouen. Concentrations en pourcentages atomiques.

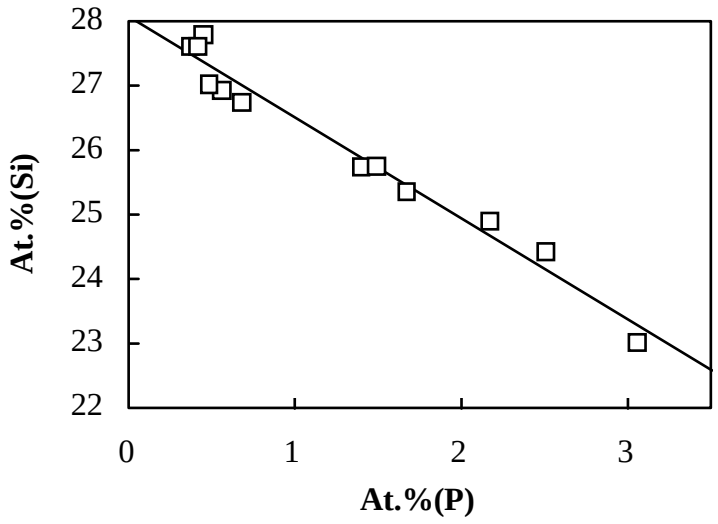


Figure 5-33: Corrélation phosphore-silicium dans un échantillon sodique RBa de Rouen. Concentrations en pourcentages atomiques.

A proximité de la surface ou des micro-fractures, des zones riches en éléments lourds ont été observées. L'analyse de ces zones, observées sur la plupart des échantillons, met en évidence des concentrations élevées en manganèse.

Les observations réalisées au MEB ont montré, de plus, que le développement de ces zones lourdes était postérieur à la lamination. Ces analyses peuvent donc être traitées en considérant que ces phases correspondent à un mélange ternaire constitué d'un phosphate de calcium et d'un gel de silice formant les lamines et d'une troisième phase dont le constituant majeur est le manganèse.

Le Tableau 5-9 présente la composition chimique déterminée à la sonde électronique de ces zones riches en manganèse dans les échantillons DB, DV et DR de Digne, ainsi que RId, RV et RVF de Rouen.

Pds.%	**DB**	**DV**	**DR**	**RId**	**RV**	**RVF**
SiO_2	42,4	23,4	38,2	41,8	37,9	18,3
Al_2O_3	3,9	2,2	2,7	3,2	2,3	3,9
Fe_2O_3	1,8	2,1	1,3	1,3	1,3	2,5
MnO_2	22,8	37,8	34,0	29,6	28,2	23,8
MgO	0,4	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1
CaO	6,1	5,1	5,4	5,4	4,2	5,7
Na_2O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
K_2O	0,3	0,4	0,4	0,5	0,3	0,5
TiO_2	0,3	1,1	0,4	0,4	0,3	0,6
P_2O_5	2,9	1,2	1,7	1,5	1,5	5,3
ppm						
Ba	5700	4500	12600	8200	l.d.	1400
Co	8400	1300	1500	l.d.	l.d.	l.d.
Cu	7500	55200	19100	2300	70000	114000
Ni	1000	l.d.	l.d.	900	l.d.	l.d.
Pb	2200	16500	3400	l.d.	1400	51100
Sn	l.d.	1600	1500	l.d.	l.d.	7200
Zn	2300	l.d.	l.d.	2000	l.d.	l.d.
S	l.d.	1200	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Total	83,7	81,8	88,5	85,1	83,2	78,1

Tableau 5-9: Composition chimique des phases lourdes observées à proximité de la surface ou des fractures dans les échantillons de Digne (DB, DV et DR) et Rouen (RId, RV et RVF). Analyses réalisées à la sonde électronique.(l.d.: limite de détermination).

Ces analyses effectuées sur différents échantillons provenant de deux sites différents sont relativement constantes d'un échantillon à l'autre. Il est intéressant de noter ici que, en

plus de contenir des quantités importantes de manganèse, ces zones sont très enrichies en éléments de transition (Co, Ni), en métaux (Pb, Cu, Zn, Sn), ainsi qu'en baryum. Cox et Ford (1993) décrivent également ces zones de manganèse qu'ils nomment "intruded materials". Ils considèrent que le manganèse constituant ces phases est issu d'un apport extérieur, et ne provient donc qu'en très petite quantité de la lixiviation du verre. Il est cependant intéressant de noter que dans notre cas, seuls les éléments initialement présents dans le verre sain apparaissent au sein de ces phases. Ainsi, le cobalt plus abondant dans l'échantillon DB que dans les autres échantillons, est présent en quantités significatives (8400 ppm) dans les zones riches en manganèse de ce verre, contrairement aux échantillons DV et DR. Ce type de comportement est également observable pour d'autres éléments. Il prouve que, bien qu'il existe une contribution du milieu extérieur, les éléments retenus dans la couche d'altération proviennent également de la lixiviation du verre.

Les analyses présentées dans le Tableau 5-9 montrent que le manganèse est le plus probablement sous forme d'oxyde. Cependant la caractérisation exacte de cet oxyde de manganèse est rendue difficile du fait de la quantité importante de matériaux amorphes et de particules de très petites tailles. La détermination du degré d'oxydation de Mn est toutefois possible par spectroscopie de perte d'énergie (EELS) au MET. Un essai a été réalisé sur les échantillons DB et DV dans les parties riches en manganèse. La perte d'énergie correspondant à la transition $M_{2,3}$ du manganèse a été mesurée dans plusieurs régions de la pellicule d'altération (Figure 5-34). Les données obtenues varient de 53,2 à 53,4 eV et correspondraient à une valence moyenne de Mn comprise entre 2,8 et 2,9 (Mansot et al., 1994). Cette valence, proche de 3, pourrait correspondre à différents oxydes tels que la manganite γ-MnOOH ou l'hausmannite Mn_3O_4, qui sont des minéraux fréquemment rencontrés dans les milieux réducteurs et basiques tels que les sols (Wedepohl, 1978). Cette hypothèse est appuyée par le fait que les concentrations importantes en Co, Cu, Ni, Ba, Pb, Zn mesurées dans les zones riches en manganèse sont également caractéristiques de ce type de minéraux.

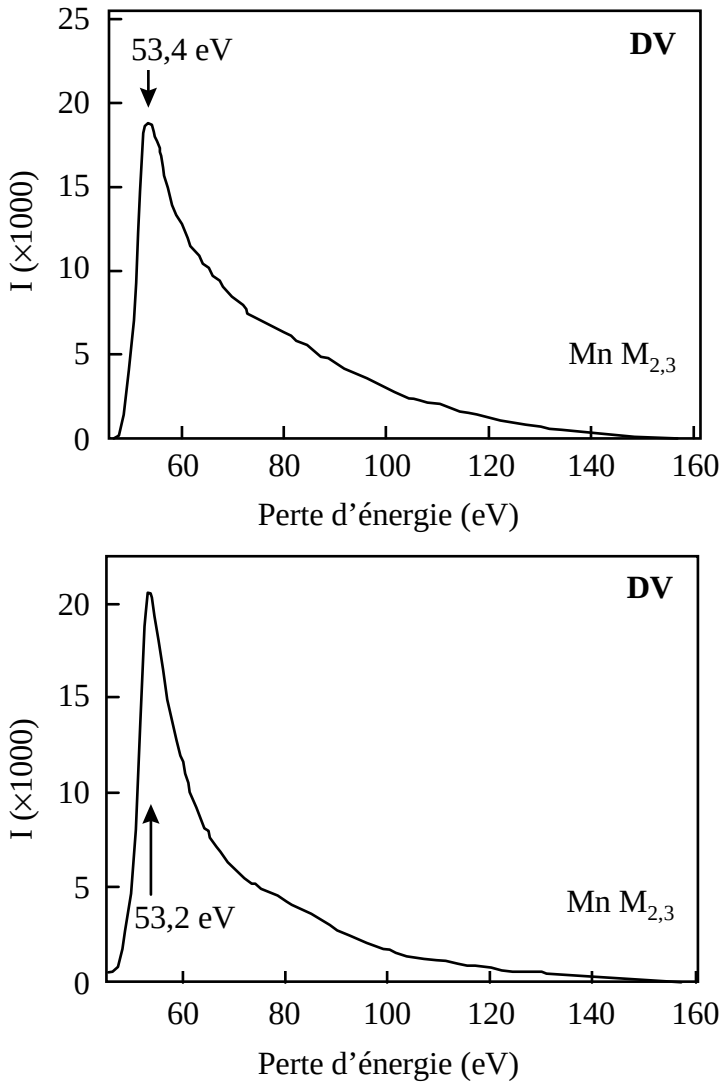


Figure 5-34: Spectres en perte d'énergie sur la transition $M_{2,3}$ de Mn dans les phases riches en manganèse de la pellicule d'altération du vitrail vert de Digne (DV).

Trois phases principales ont été mises en évidence à l'intérieur de la pellicule d'altération de chaque échantillon étudié. Ces phases, en proportions variables selon les échantillons, sont vraisemblablement:

- un phosphate de calcium sous la forme hydoxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ et/ou phosphate d'octa-calcium $Ca_8H_2(PO_4)_6$-$5H_2O$ et/ou brushite $CaHPO_4$-$2H_2O$.
- un gel de silice hydraté
- un oxyde de manganèse de type manganite γ-MnOOH et/ou hausmannite Mn_3O_4

Ces phases semblent donc caractéristiques de l'altération dans le sol de ce type de verre. Il devient alors important de déterminer la distribution des éléments considérés comme polluants à l'intérieur de chacune d'elles.

5.6. Discussion

Ce travail a montré que l'altération des vitraux dépendait du mode et du temps d'altération ainsi que de la composition chimique du verre. En effet, il a été clairement établi que les éléments constitutifs du verre ne se comportent pas de la même façon face à l'altération selon leur position structurale dans le verre et leur aptitude à être réincorporés dans les produits secondaires. Ainsi la suite de ce chapitre s'attachera à décrire les différents mécanismes d'altération mis en jeu lors de l'altération des vitraux, à quantifier l'influence de la composition chimique du verre sur son altération, et à quantifier le relâchement des différents éléments ainsi que leur distribution dans les différentes phases minérales constituant la pellicule d'altération.

5.6.1. Influence des modes d'altération

La méthode la plus directe pour estimer l'agressivité d'un milieu par rapport à un verre et/ou la résistance d'un verre face à la corrosion consiste à mesurer l'épaisseur de la pellicule d'altération et de la convertir en avancée de l'altération exprimée habituellement en micromètres par an. Les avancées calculées sur les vitraux enfouis et sur verrières sont résumées dans le Tableau 5-10. Les épaisseurs d'altération correspondent à la distance moyenne entre la surface du verre et l'interface visible entre verre sain et verre altéré.

Il apparaît très nettement que les verres enfouis ont un taux de corrosion moyen beaucoup plus élevé que les verres altérés par les eaux météoriques. Ainsi, le verre DB de Digne s'est altéré à une vitesse moyenne de 1 à 1,6 µm/an tandis que le verre To6 de Tours s'est altéré à une vitesse de 0,19 à 0,26 µm/an pour une composition chimique équivalente. Ces résultats, en bon accord avec ceux de Cox et Ford (1993) pour les verres enfouis, montrent que la corrosion dans le sol est en moyenne 5 fois plus rapide qu'une altération par les eaux météoriques. On peut facilement expliquer cette différence par le fait que le vitrail enfoui est constamment soumis aux agents altérants alors qu'à l'extérieur, les périodes d'humidité ne représentent qu'une faible partie du temps. Ceci est confirmé par la faible proportion de verre altéré par les eaux de condensation, les faces des vitraux tournées vers l'intérieur de l'édifice ne présentant que quelques piqûres éparses. Ce raisonnement, appliqué aux vitraux potassiques, est également valable pour les verres sodiques. En effet, les verres archéologiques sodiques (Vienne, RVJ, RIa, RBa, RIc) présentent tous une pellicule

d'altération de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, alors que des verres de composition analogue soumis à une altération par les agents atmosphériques sur une même période de temps ne sont que peu ou pas altérés (c.f. Verres de la cathédrale de Chartres).

Avancée de l'altération (µm/an)					
Verres archéologiques				Vitraux sur verrières	
DV	1-1,4	**RVJ**	≥ 0,08	Op1	≥ 0,08
DB	1-1,6	**RIa**	0,01-0,02	Op3	≥ 0,06
DR	0,8-1	**RBa**	0,03	Op4	0,18-0,25
DI	≥ 0,33	**RIc**	0,02-0,03	To1	≥ 0,13
SVV	0,06-0,07	ROa	≥ 0,9	To2	0,19-0,20
SVR	0,07-0,09	RA	≥ 0,9	To3	≥ 0,11
SVJ	0,04-0,11	RV	≈ 0,9	To4	0,16-0,19
SVI	0,37	ROb	≥ 0,9	To6	0,19-0,23
Vienne	0,03-0,04	RBb	≥ 0,9	Mε	0,26
		RId	0,3-0,45		
		RVF	0,3-0,5		

Tableau 5-10: Avancée de l'altération exprimée en micromètres par an pour les verres sodiques et potassiques, enfouis dans le sol (Digne, Marseille, Rouen et Vienne) ou altérés sur verrières (Oppenheim, Tours et Meissen). Les verres sodiques sont notés en gras.

5.6.2. Les mécanismes de corrosion

Il a été établi que les vitraux médiévaux présentent des pellicules d'altération différentes, tant du point de vue de leur extension que de leur minéralogie, selon qu'ils sont altérés sur les verrières par les agents atmosphériques ou dans le sol. Ces différences résultent de mécanismes physico-chimiques d'altération différents selon les conditions d'altération.

5.6.2.1.L'altération dans le sol

L'analyse et l'observation des vitraux archéologiques en notre possession ont révélé que, quel que soit le site étudié, les pellicules d'altération sont presque totalement dépourvues de micro-fractures et sont constituées d'une alternance de phosphates de calcium et de gel de silice hydraté. A proximité de la surface libre ou des quelques rares fractures, une phase de type manganite ou hausmannite a également été mise en évidence. Les analyses à la sonde

ionique, outre de montrer le fort enrichissement en eau de la pellicule d'altération, ont révélé des teneurs importantes en hydrogène à l'intérieur du verre sain. L'ensemble de ces observations atteste de mécanismes de corrosion complexes des verres altérés dans le sol. Il est cependant possible d'établir un scénario simplifié traduisant les différents phénomènes rencontrés.

D'un point de vue structural, l'observation de cratères dispersés à la surface attestent que l'altération se développe à partir de zones d'attaques préférentielles (Photographie 5-27) autour desquelles les lamines sont disposées de manière concentrique. Au cours de l'altération, le rayon de ces lamines augmente avec la profondeur. La multiplicité des fronts d'altération provoque le recoupement de plusieurs familles de feuillets créant la plupart du temps des figures de discordance (Photographie 5-29). La coalescence de plusieurs fronts forme à terme un front unique d'altération caractérisé par une lamination sub-parallèle à la surface libre du verre (Photographie 5-28). Ainsi, les lamines les plus anciennes se trouvent à la surface du verre tandis que les plus récentes se situent au front d'altération, i.e. à l'interface verre sain-verre altéré. Ces différentes étapes sont résumées dans la Figure 5-35. Il est à noter que ces zones d'attaque préférentielle sont très vraisemblablement liées à la présence de défauts de surface hérités du mode de confection des verres (trempe, bulles, infondus, etc.). Enfin, l'absence de micro-fracturation à l'interface verre sain-verre altéré suggère que l'altération et son avancée sont dominées par des mécanismes diffusionnels.

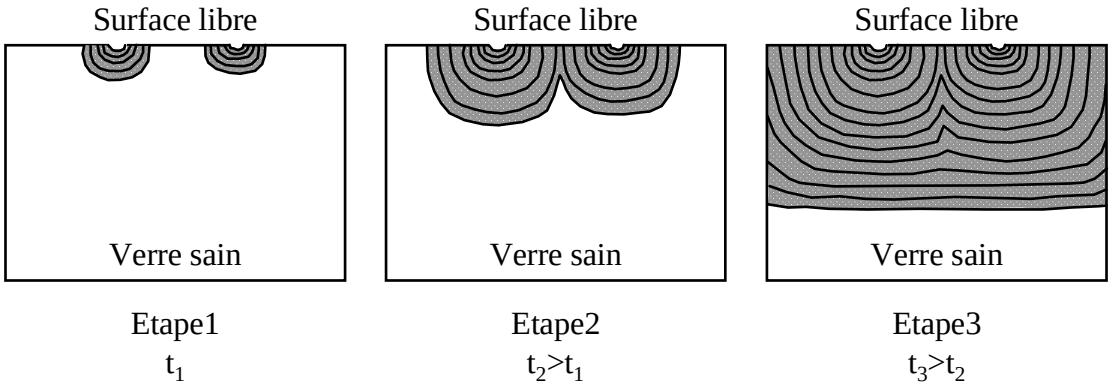


Figure 5-35: Représentation schématique du phénomène de lamination rencontré dans les vitraux archéologiques. Etape1: attaque préférentielle sur la surface du verre (défauts, bulles...), formation des premières lamines centrées sur le point d'attaque. Etape2: phénomène de coalescence des lamines dû à la progression de l'altération à partir des deux stades initiaux. Etape 3: stade avancé de l'altération, développement d'une lamination sub-parallèle à la surface par recoupement des deux fronts d'altération.

D'un point de vue chimique, l'eau en contact avec la surface du verre pénètre dans le verre sain par diffusion à l'intérieur de la porosité ionique du verre et/ou par échange avec les cations lixiviables du verre selon la réaction (où M est un élément modificateur de réseau):

$$\equiv Si - O - M + nH_3O^+ \leftrightarrow \equiv Si - O - H + M_{aq}^{n+} + nH_2O$$

Equation 5-1

ou bien:

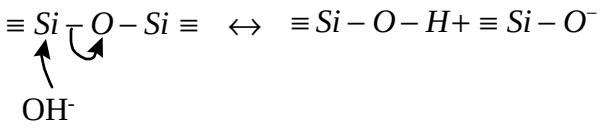
$$\equiv Si - O - M + nH_2O \leftrightarrow \equiv Si - O - H + M_{aq}^{n+} + nOH^-$$

Equation 5-2

selon que l'espèce majoritaire diffusant dans le verre est H_3O^+ ou H_2O (Pederson et al., 1986).

Ce mécanisme est mis en évidence par les profils d'hydrogène réalisés dans le verre sain. Il est ici important de remarquer que le soufre et le carbone n'apparaissent pas en quantités importantes au front d'altération alors qu'ils présentent des teneurs élevées à proximité de la surface. Cette observation simple démontre que seule l'eau et ses ions sont responsables des mécanismes d'altération des verres, S et C ne contribuant qu'à l'acidification de la solution et à la précipitation des phases secondaires.

Dans ce type d'altération, le milieu extérieur peut difficilement jouer un rôle de tampon du fait de la faible circulation de fluides liée à l'absence de fracturation. Les conditions internes de pH et d'oxydoréduction, en particulier à l'interface verre sain-verre altéré, sont donc vraisemblablement régies par les réactions chimiques locales qui se déroulent à l'intérieur de la pellicule d'altération. Dans le cas d'un échange ionique entre les hydroniums de la solution et les cations métalliques du verre (Equation 5-1 ou Equation 5-2), il se produit une augmentation du pH due à la consommation des ions hydroniums (Equation 5-1) ou à la libération d'ions hydroxyles (Equation 5-2). Cette basification va entraîner l'hydrolyse des liaisons pontantes Si-O-Si selon la réaction:



Equation 5-3

Cette réaction, très générale, est valable pour l'hydrolyse de toute liaison pontante T-O-T, où T est un élément formateur de réseau (Si, Al, Ti...).

Lorsque la saturation en silice est atteinte dans la solution, une précipitation de phases secondaires silicatées s'effectue à la surface du verre. La précipitation de produits néoformés est alors indépendante de la structure initiale du verre. En d'autres termes, les phases secondaires ne conservent pas la mémoire du verre qui a été dissous. Or, l'observation en section des pellicules d'altération de la quasi totalité des vitraux archéologiques étudiés montre que la surface initiale du verre est encore présente. Cette affirmation est basée sur la présence des grisailles (peintures vitrifiables), qui en cas de dissolution, auraient également été éliminées. Une seconde observation qui tend à prouver la pérennité de la surface initiale du verre est la régularité de celle-ci. En effet, les observations sur sections polies réalisées au MEB montrent clairement une surface régulière et linéaire, sans discordance entre les endroits recouverts de grisailles et ceux qui en sont dépourvus. La présence de la surface initiale implique également une altération isovolumique, i.e. le volume global de verre altéré est égal à son volume avant altération. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la pellicule d'altération reste dans la plupart des cas adhérente au verre sain. Une variation de volume aurait en effet entraîné des contraintes mécaniques entre verre sain et verre altéré, provoquant la desquamation de la pellicule d'altération. Ainsi, il semblerait que la formation de la pellicule d'altération des vitraux archéologiques ne soit pas dominée par la précipitation *sensu stricto* de phases secondaires, mais qu'elle pourrait résulter, du moins en partie, de phénomènes de recondensation *in situ* de groupements silanols. Outre les mécanismes de polycondensation évoqués, la formation du gel de silice hydraté peut être en partie expliquée par la lixiviation des éléments modificateurs de réseau. Cette dissolution sélective produit en effet un réseau silicaté résiduel, très hydraté, qui sera ensuite hydrolysé totalement ou partiellement. Dans le cas d'une hydrolyse partielle, la pellicule d'altération sera composée de ce gel de silice résiduel, très poreux du fait du départ des modificateurs de réseau et d'une partie des formateurs. La présence de ce réseau résiduel hydraté a été suggérée par Ehret et al. (1986) sur un verre SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5 altéré à pH=7,4.

Si on considère un verre principalement silicaté et alcalin, sa dissolution va donc entraîner la formation d'une pellicule d'altération constituée majoritairement d'un gel de silice hydraté. Cependant, les verres de vitraux, et en particulier les vitraux potassiques, contiennent également des quantités non négligeables de phosphore (de 2 à 6%, voir Tableaux 5-3 et 5-4). Celui-ci, lors de l'altération du verre, est également mis en solution sous la forme la plus

probable d'acide orthophosphorique H_3PO_4. Selon le pH, cet acide se présente sous différentes formes plus ou moins protonées (Equation 5-4, les constantes de dissociation (*pKa* à 25°C) sont tirées de Smith et Martell (1976).

$$H_3PO_4 \xleftarrow{pKa_1=2,148} H^+ + H_2PO_4^-$$
$$HPO_4^{2-} + H^+ \xleftarrow{pKa_2=-7,205} H_2PO_4^-$$
$$PO_4^{3-} + 2H^+ \xleftarrow{pKa_3=-19,55} H_2PO_4^-$$

Equation 5-4

Parallèlement à la mise en solution du phosphore, celle du calcium s'établit selon la réaction 5-1 ou 5-2. Ainsi, la solution altérante contient des quantité croissantes de Ca^{2+}(aq) et PO_4^{3-}(aq). Lorsque le produit de solubilité de l'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ est atteint, sa précipitation s'effectue (Equation 5-5), favorisée par l'augmentation du pH due à la lixiviation. La précipitation de l'hydroxyapatite va alors entraîner une diminution du pH due à la consommation de groupements PO_4^{3-}, et va par conséquent entretenir les processus de lixiviation.

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \xleftarrow{pKs=57,5} Ca_5(PO_4)_3OH$$

Equation 5-5

La précipitation d'hydroxyapatite n'est pas surprenante du fait de sa très faible solubilité (pKs=57,5 à 25°C, d'après Clark, 1955). Cooper et Cox (1996) ont simulé à l'aide du code EQ3/6 la dissolution dans de l'eau pure de verres synthétiques de compositions analogues aux vitraux médiévaux. Les résultats de la simulation montrent qu'à l'état stationnaire, il se produit une précipitation d'hydroxyapatite, effectivement observée lors des expériences de lixiviation menées sur ces verres synthétiques. La très faible cristallinité des phosphates de calcium rencontrés peut être expliquée par une sursaturation en solution due au faible taux de renouvellement du fluide dans la pellicule d'altération couplée à la très faible solubilité de l'hydroxyapatite. Des études consacrées à l'étude de la précipitation des phosphates de calcium en milieu aqueux (e.g. Eanes et al., 1965; Boskey et Posner, 1976) ont en effet montré qu'en cas de forte surstauration de la solution, bien que l'hydroxyapatite soit la phase

thermodynamiquement stable, il se produit une précipitation spontanée de phosphates de calcium amorphe (ACP). La nature de ces ACP n'est pas clairement établie et semble très sensible aux conditions de précipitation (pH, température, force ionique, taux de sursaturation...) ainsi qu'à la nature des éléments présents en solution et qui seront ou non incorporés dans la structure. La Figure 5-36 montre les champs de stabilité en fonction du pH de différents phosphates susceptibles de précipiter dans la pellicule d'altération des vitraux archéologiques. Il est intéressant de noter que la monetite ($CaHPO_4$) ou la brushite ($CaHPO_4.2H_2O$) (Brown, 1973) sont plus stables en en milieu acide que l'hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$). Cette dernière est par contre plus stable en milieux neutres à basiques.

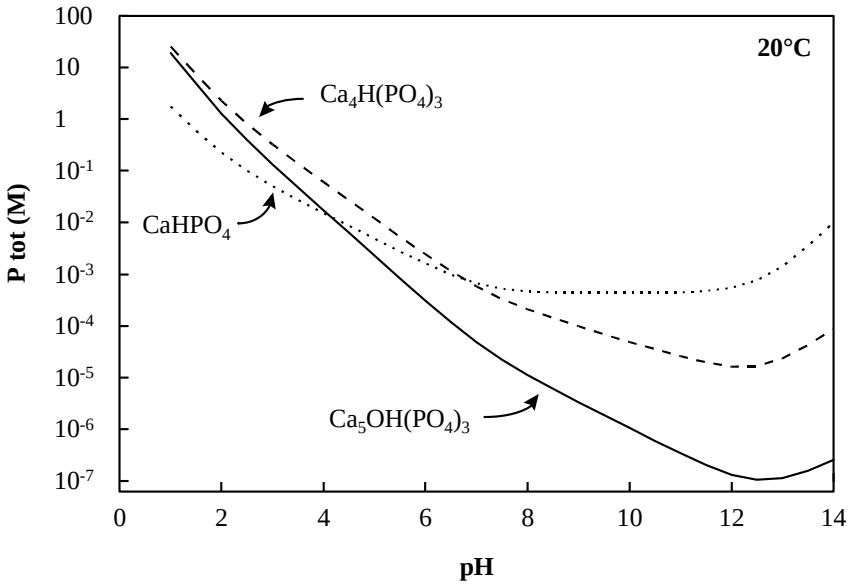


Figure 5-36: Diagrammes de solubilité du phosphore en équilibre avec différents phosphates de calcium à 20°C.

Si la nature des phosphates observés peut être comprise, l'explication de leur agencement à l'intérieur de la pellicule d'altération (phénomène de récurrence ou lamination) pose encore quelques problèmes. La formation de phosphates de calcium de type hydroxyapatite ou même brushite a été observée par de nombreux auteurs sur des verres de compositions différentes altérés dans le sol (Cox et Ford, 1993), par les agents atmosphériques (Perez Y Jorba et al., 1984; Perez Y Jorba et al., 1993), ou lixiviés expérimentalement (Ogino et Hench, 1980; Ehret et al., 1986). Certains auteurs (Ehret et al., 1986) considèrent que la formation récurrente de ces phosphates est due à des phénomènes d'anneaux de Liesegang (Henisch, 1988) correspondant à une interférence chimique entre un flux sortant d'ions

lixiviés et un flux entrant d'ions provenant de la solution. Cette interférence va produire la précipitation de phosphates à intervalles définis par le coefficient de diffusion de chaque espèce dans le milieu de précipitation, et par leurs concentrations respectives.

Ogino et Hench (1980) ont observé la formation d'hydroxyapatite à la surface d'un verre binaire SiO_2-Na_2O plongé dans une solution physiologique contenant du calcium et des ions phosphates. Ces auteurs ont mis en évidence que l'hydroxyapatite n'avait pas uniquement précipité à la surface du verre mais qu'elle était également fortement liée au réseau silicaté. Ils attribuent la formation de cette hydroxyapatite à des variations locales de pH à proximité des zones de précipitation. Les variations de pH seraient dues dans ce cas à la lixiviation du sodium. De nombreuses études (voir par exemple Panjian et al., 1994; Kokubo, 1990; Karlsson et al., 1989), notamment dans le milieu médical, ont mis en évidence une influence significative de la silice sur la précipitation de l'hydroxyapatite. Panjian et al. (1994) ont également confirmé le rôle important de la silice et plus particulièrement des groupements silanols (Si-OH) dans la nucléation d'apatite à la surface de silice sol-gel. Ils montrent également qu'il existe une liaison étroite entre l'apatite et la matrice siliceuse. Karlsson et al. (1989) proposent qu'un mécanisme de chélation entre silicate et phosphate est responsable de la formation de l'apatite. Kokubo (1990) pense que la lixiviation du verre provoque i) une mise en solution des ions calcium augmentant le degré de sursaturation de la solution, ii) la formation d'un gel de silice hydraté à la surface du verre fournissant des sites favorables à la nucléation de l'apatite. En tout état de cause, il semble que la présence de groupements silanols soit une étape indispensable à la nucléation de l'apatite. Ceci implique dans notre cas que la formation des phosphates de calcium dans la pellicule d'altération des vitraux archéologiques serait postérieure à la formation du gel de silice. La présence de précipitations récurrentes pourrait alors s'expliquer i) par la nécessité première de disposer de suffisamment de sites de nucléation (groupements Si-OH) pour obtenir la précipitation d'hydroxyapatite, ii) par une atteinte locale de la saturation en Ca et P de la solution circulant dans la porosité du gel, iii) par des variations locales de pH favorisant ou non la précipitation d'hydroxyapatite et iv) par le fait que le front d'altération avance de façon continue. Il est à noter que l'atteinte de la saturation de l'hydroxyapatite à l'intérieur du gel implique que la vitesse de diffusion de Ca et P dans le gel est inférieure au taux de lixiviation de ces éléments, ou bien que la solution est constamment saturée par rapport à cette phase mais que sa précipitation est dépendante de la présence d'un catalyseur en quantité suffisante (ce catalyseur pourrait être la concentration en groupements silanols).

En résumé, si la présence de phosphates de calcium peut aisément être expliquée d'un point de vue chimique, leur récurrence, visible à différentes échelles, reste encore mal comprise. Toutefois, cette récurrence n'est pas exclusivement liée à la présence de phosphates dans la mesure où les oxydes de manganèse peuvent produire également le même type de laminations. De même, des observations similaires ont été effectuées sur la pellicule d'altération d'une perle de verre silicaté-calcique du Mali (d'âge inconnu et non présentée ici) dans laquelle la lamination est liée à la formation récurrente d'oxydes de fer et de silicates hydratés. Enfin, Cox et Ford (1989) ont décrit une lamination liée à des silicates hydratés et à de la pyrite à l'intérieur de la pellicule d'altération de verres silico-calciques altérés en milieu marin. Ainsi, il semble que ces phénomènes de lamination soient caractéristiques de l'altération des verres silicatés enfouis, et à ce titre méritent d'être étudiés plus en détail.

5.6.2.2.L'altération des vitraux sur verrières

Afin de comprendre les mécanismes responsables de la corrosion des verres il convient de définir dans un premier temps les contraintes chimiques et mécaniques qui lui sont imposées. Dans le cas de l'altération des vitraux sur verrières, les différents paramètres à prendre compte sont: i) les contraintes mécaniques, ii) l'action des agents atmosphériques et iii) l'action des micro-organismes.

L'existence d'un réseau de micro-fractures dans les pellicules d'altération des vitraux sur verrières démontre le rôle important joué par les contraintes mécaniques sur l'altération de ces verres Libourel et al. (1994). Ces auteurs ont montré que les verres de vitraux soumis au poids des verrières et à la déformation de l'édifice sont comprimés verticalement et latéralement. Il s'en suit une extension résultante dirigée perpendiculairement à la surface du vitrail. La dilatation thermique ainsi que les changements de volume liés à l'altération induisent une différence importante de rhéologie entre le verre sain et la couche d'altération. La combinaison de ces différents facteurs conduit à l'ouverture de fractures parallèles à la surface, la compression favorisant la fermeture des fractures perpendiculaires. Ainsi, le réseau ouvert de fractures parallèles à la surface est propice à la précipitation de produits secondaires issus de la rencontre des cations lixiviés et des anions d'origine atmosphérique, tandis que le réseau perpendiculaire draine l'eau par capillarité jusqu'au verre sain. Ces mécanismes sont résumés dans la Figure 5-37.

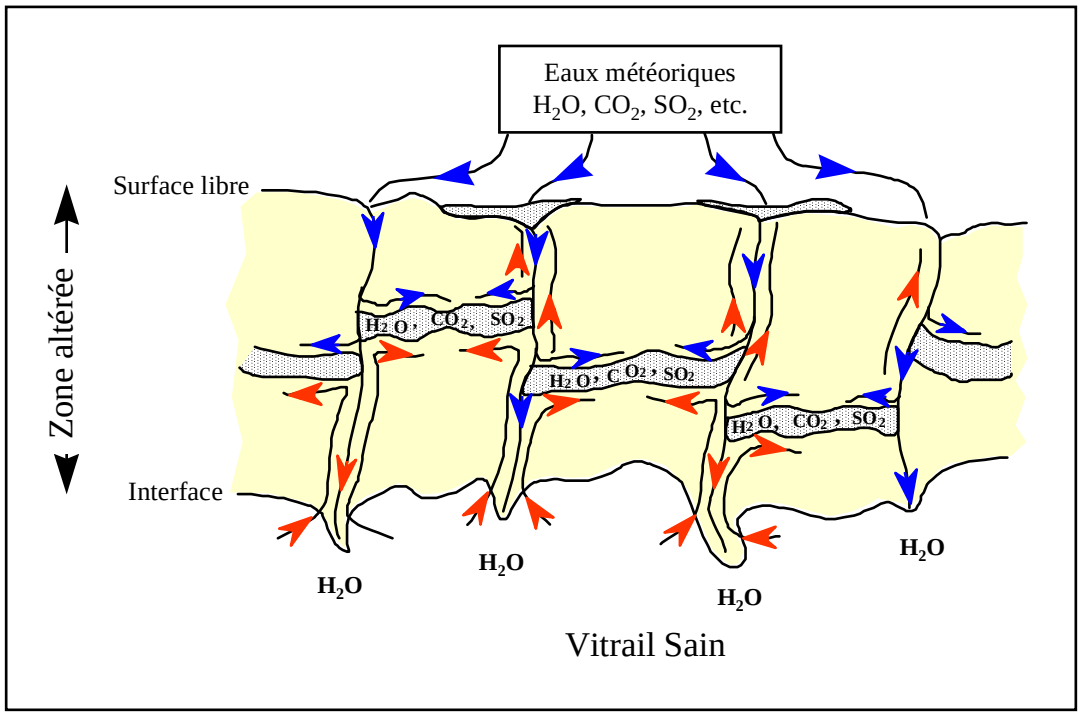


Figure 5-37: Modèle de la circulation des fluides dans un vitrail soumis à une altération météorique (Libourel et al., 1993). Les flèches bleues représentent le flux entrant des fluides, les flèches rouges le flux sortant des éléments lixiviés. Les fractures parallèles à l'interface, remplies de sulfates ou de carbonates précipités, agissent comme des pièges à carbone et à soufre. Seule l'eau diffuse dans le verre sain.

La structure et la composition chimique du gel de silice montrent que dans le cas d'une altération par les eaux météoriques ou les eaux de condensation, les réactions mises en jeu sont des réactions en partie semblables à celles décrites pour l'altération dans le sol. Dans un premier temps, l'eau réagit avec le verre selon la réaction 5-1 ou 5-2, échangeant ainsi ses ions hydroniums avec les éléments modificateurs du verre. Même si le pH des eaux de pluies préindustrielles n'a pas été précisément déterminé, il semble raisonnable de penser que l'altération des vitraux a toujours eu lieu à des pH faiblement acides à neutres (Millet et al., 1993). Les éléments échangés passent en solution où se trouvent des gaz atmosphériques dissous tels que SO_2 ou CO_2. Lorsque la solution est saturée en calcium, en carbonate et/ou en sulfate, le gypse et/ou la calcite précipitent. Dans des conditions d'acidité modérée, un sulfate double de calcium et de potassium, la syngénite, peut également précipiter. La syngénite est en effet un produit secondaire formé à partir de gypse et d'une solution riche en sulfate de potassium dissous. Son champ de stabilité est assez restreint et, dans des conditions fortement acides, elle se décompose pour former du gypse (Perez Y Jorba et al., 1993). De façon analogue aux vitraux archéologiques, carbone et soufre n'interviennent donc pas dans les

mécanismes d'altération à proprement parler mais contribuent à la formation des phases secondaires de la pellicule d'altération des vitraux sur verrières (Libourel et al., 1994).

Parallèlement aux réactions de lixiviation, il se produit des réactions d'hydrolyse du réseau silicaté selon la réaction Equation 5-3. L'observation en surface des verres montre certaines fois des figures de corrosion concentriques pénétrant dans le verre, très probablement liées à sa dissolution. Cependant, à ces phénomènes de dissolution et d'attaque chimique en général, viennent s'ajouter des phénomènes de destruction de la pellicule d'altération dus aux régimes thermiques subis par les verrières. Les successions de périodes de gel et de dégel vont en effet imposer des contraintes mécaniques importantes aux pellicules d'altération et favoriser la fracturation des verres fortement hydratés.

En plus des différents produits néoformés, les observations au MEB des surfaces altérées ont révélé la présence de micro-organismes sur les différents échantillons altérés sur verrières. Krumbein et al. (1993), Robert et Jaunet (1993) et Krawzyk-Bärsch et al. (1993), ont déterminé la nature de ces micro-organismes sur les échantillons de Tours et d'Oppenheim. Ils ont mis en évidence la présence de champignons (chlamydomonas), bactéries et algues. Il a été démontré par des expériences en laboratoire que l'influence de ces micro-organismes sur l'altération des verres est principalement mécanique et favorise la desquamation de la pellicule d'altération (Krumbein et al., 1996). Si ceux-ci peuvent également accélérer les processus chimiques de corrosion, ils ne sont pas responsables des mécanismes d'altération à proprement parler, mais peuvent contribuer par leur métabolisme à rendre les solutions altérantes plus agressives. Cependant, si les micro-organismes ne jouent pas un rôle prépondérant dans les mécanismes de lixiviation et de dissolution, ils influent incontestablement sur la cristallisation des phases secondaires.

Afin d'appréhender la contribution des micro-organismes aux néoformations minérales des vitraux sur verrières, des mesures préliminaires des isotopes du carbone et du soufre ont été réalisées (Barbey et al., 1996). L'analyse par diffraction des rayons X et par microsonde électronique a révélé la présence de calcite à l'intérieur de la pellicule d'altération des vitraux de Tours. Un échantillon de ce site (To3) a donc été attaqué à l'acide phosphorique afin d'extraire sous la forme CO_2 le carbone issu des carbonates (en accord avec la méthode décrite par McRea, 1950).

Deux extractions successives (3 heures et 1 mois) ont été réalisées de manière à séparer le carbone issu des différentes sources de carbonates (calcite et aragonite/carbonates de fer, manganèse, etc.). Les teneurs ont été mesurées manométriquement et la composition isotopique analysée par spectrométrie de masse à source gazeuse (VG 602D, CRPG-CNRS)

Les résultats, présentés dans le Tableau 5-11, indiquent que l'essentiel des carbonates néoformés (80%) correspondent au carbonate de calcium (calcite et/ou aragonite).

Echantillon:To3	$\partial^{13}C$	$\partial^{18}O$	% carbonates extraits
1ère extraction (25°C-3 heures)	-13,4 ± 0,1 ‰	18,5 ± 0.1 ‰	80%
2ème extraction (25°C-1 mois)	-26,6 ± 0,5 ‰	13,6 ± 0,5 ‰	20%

Tableau 5-11: Compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène des carbonates de la couche altérée d'un verre bleu de Tours (To 3). D'après Barbey et al., 1996.

Il apparaît de plus que les signatures isotopiques de carbone sont très différentes d'une extraction à l'autre, montrant l'influence de sources différentes de carbone. La Figure 5-38 compare les valeurs en $\partial^{13}C$ obtenues lors des deux extractions aux deux principales sources de carbone (C atmosphérique dissous dans l'eau de pluie et C organique; Craig, 1953). Il apparaît que le carbone extrait de la calcite (première extraction) serait issu d'un mélange égal des deux sources alors que le carbone des autres carbonates (deuxième extraction) aurait exclusivement une signature organique. Le carbone d'origine organique aurait finalement contribué pour environ 60% à la néoformation des carbonates, le reste provenant du CO_2 atmosphérique. Ces résultats, bien que préliminaires, montrent toutefois que les micro-organismes jouent un rôle prépondérant quant à la précipitation des phases secondaires présentes dans la pellicule d'altération des vitraux sur verrières.

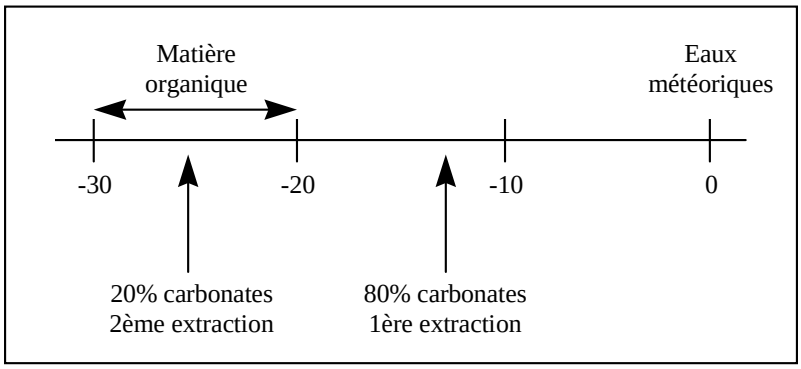


Figure 5-38: Variations isotopiques du carbone des carbonates néoformés dans la couche altérée du verre To3 de St Gatien de Tours comparées aux valeurs représentatives des eaux météoriques et de la matière organique, exprimées en ‰ (d'après Barbey et al., 1996).

De façon analogue au carbone, la signature isotopique de l'oxygène est différente d'une extraction à l'autre. Friedman et O'neil (1977) ont quantifié le fractionnement isotopique de l'oxygène entre une phase carbonatée et l'eau en fonction de la température. En supposant une composition isotopique moyenne des eaux météoriques de Tours voisine de $\partial^{18}O \approx -5$ ‰ (Yurtsever et Gat, 1981), la calcite aurait cristallisé aux alentours de 5°C alors que les autres carbonates donneraient des températures comprises entre 20 et 40°C. Malgré les approximations effectuées, les températures calculées sont plausibles au vu des amplitudes thermiques saisonnières que subissent les verrières.

Même si ces résultats doivent être confirmés (étude en cours), cette approche isotopique montre qu'il est possible de quantifier l'influence de la matière organique sur l'altération des verres et de préciser les températures de précipitation des phases néo-formées, paramètres indispensables à une meilleure compréhension des mécanismes d'altération des verres par les agents météoriques.

Les mécanismes de corrosion des vitraux sur verrières peuvent être, grâce aux apports de cette étude, décomposés en quatre étapes principales (Figure 5-39):

- L'eau en contact avec la surface du verre diffuse dans celui-ci à des endroits d'attaque préférentielle, provoquant sa lixiviation et la diffusion en sens inverse des éléments solubles (principalement les alcalins et les alcalino-terreux). Une dissolution partielle du réseau silicaté peut se produire parallèlement provoquant la formation de micro-cratères (piqûres) visibles en surface.

- Lorsque l'altération affecte un volume assez important, des contraintes liées à une rhéologie différente entre verre sain et verre altéré, couplées au poids de la verrière donnent naissance à un réseau de micro fractures radiaires. Celles-ci vont accélérer la corrosion du verre en favorisant la circulation de la solution altérante. Elle sont responsables des figures en doigt de gant visibles à l'interface verre sain-verre altéré.
- A partir d'une certaine profondeur d'altération, il se produit un recoupement de plusieurs fronts qui deviennent coalescents.
- Lorsque l'altération est suffisamment développée, tous les fronts se recoupent, conduisant à la formation d'une pellicule continue. Ce phénomène de concordance du front d'altération est analogue à celui décrit pour les vitraux archéologiques. De plus, les contraintes extérieures liées à des contraintes rhéologiques croissantes entretiennent le développement du réseau de micro fractures parallèles et perpendiculaires à la surface. La rencontre des cations lixiviés du verre avec les anions (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) amenés par la solution altérante va provoquer la précipitation de carbonates ou de sulfates à l'intérieur des fractures, et en particulier à l'intérieur de celles disposées parallèlement à la surface.

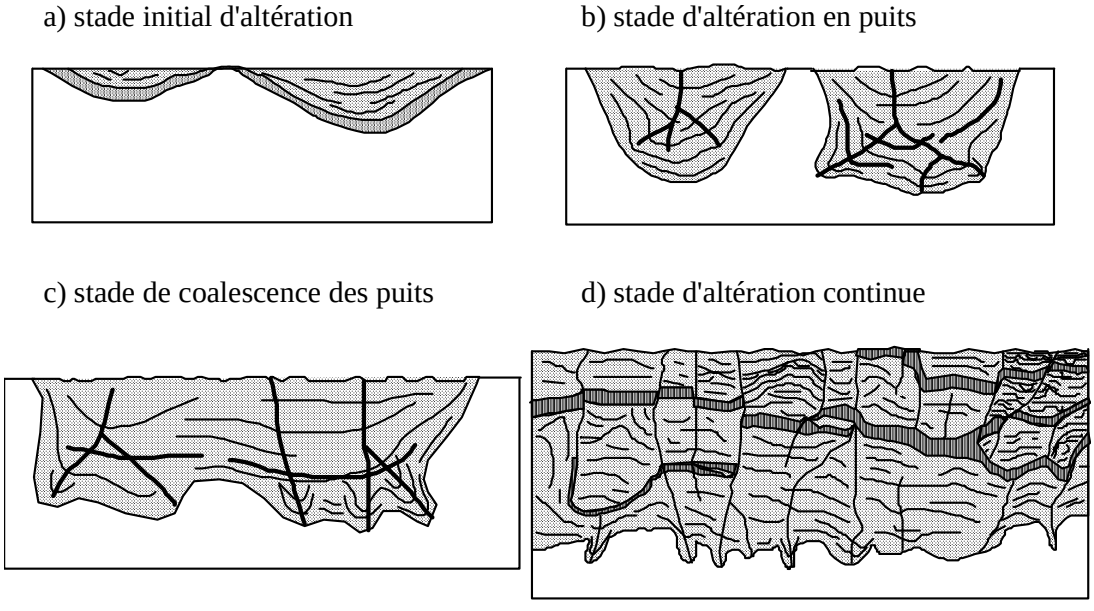


Figure 5-39: Schémas de développement de l'altération et de la micro-fracturation. Vitraux sur verrières.

5.6.3. Quantification de l'altération

L'étude de la corrosion des vitraux médiévaux, altérés sur verrières ou enfouis dans le sol, a permis d'accéder à la minéralogie de la pellicule d'altération et de déduire les principaux mécanismes responsables de sa formation. Une étape importante est maintenant de quantifier l'altération des vitraux médiévaux. Cette quantification peut être globale en s'attachant uniquement à la perte de masse par unité de surface et de temps, ou encore à l'avancement de l'altération représenté par le rapport entre l'épaisseur de la pellicule et le temps d'altération. Parallèlement à cette approche globale, une approche élémentaire doit être réalisée. Elle consiste à déterminer le taux de relâchement des éléments, et en particulier des éléments considérés comme polluants. Si le calcul du relâchement élémentaire est aisé dans un système fermé dans lequel tous les paramètres sont quantifiables, l'exercice devient plus difficile dans un système naturel pour lequel un grand nombre d'informations ne sont plus accessibles. Dans le cas de l'altération des vitraux médiévaux, l'analyse de la solution altérante est impossible. Le calcul du relâchement doit donc être déduit des analyses comparées du verre sain et du verre altéré. Cependant un bilan de masse ne pourra être réalisé qu'à la condition de connaître précisément les densités respectives du verre sain et du verre altéré, les variations volumiques liées à l'altération et la contribution de la solution altérante à la composition des phases néoformées. Concernant les variations volumiques, l'hypothèse sera faite que les verres dont la surface initiale est visible ont été altérés à volume constant. Dans le cas des vitraux archéologiques, un grand nombre d'échantillons ont une surface homogène en partie recouverte de grisailles, attestant de la conservation de la surface initiale. En ce qui concerne les vitraux sur verrières, seuls quelques échantillons (To2, To4, To6, Op4, Me) qui ont conservé leur surface initiale pourront être utilisés pour effectuer un bilan de masse. Quant à la détermination des densités, une mesure directe imposerait de débarrasser les verres de leur pellicule d'altération. La densité des verres sains a donc ont été déterminée à partir des compositions obtenues par ICP-AES ou sonde électronique en utilisant les modèles de la littérature.

5.6.3.1.Calculs de densités

Le calcul des densités des verres sains est basé sur le modèle de Lange et Carmichael (1987) à partir de la mesure du volume molaire des différents constituants du verre (Tableau 5-12). Les densités des pellicules d'altération posent un problème supplémentaire inhérent à leur très forte hydratation. La densité du gel de silice, composant la majeure partie de la couche altérée, a été évaluée par Cooper et Cox (1994) à 38% de la densité du verre initial (i.e. non altéré) sur des verres archéologiques de composition similaire des verres potassiques de cette étude et ayant subi une altération analogue. Ces auteurs montrent en outre que cette valeur est en accord avec des mesures de densité effectuées sur des xerogels. Il a de plus été établi que la couche d'altération des vitraux archéologiques est composée principalement d'un gel de silice hydraté, de phosphates de calcium de type hydroxyapatite et d'oxydes de manganèse de type hausmannite ou manganite. Ainsi, la densité de la pellicule d'altération peut être calculée de la façon suivante:

$$d^{va} = X_{Si} \times 0{,}38 \times d^{vs} + X_{Ph} \times d^{Ph} + X_{Mn} \times d^{Mn}$$

Equation 5-6

où:

d^{va} est la densité du verre altéré en g/cm^3
d^{vs} est la densité du verre sain en g/cm^3
d^{Ph} est la densité du phosphate de calcium en g/cm^3
d^{Mn} est la densité de l'oxyde de manganèse en g/cm^3
X_{Si} est la fraction massique de gel de silice hydraté du verre altéré
X_{Ph} est la fraction massique de phosphate de calcium du verre altéré
X_{Mn} est la fraction massique d'oxyde de manganèse du verre altéré

Pour le calcul, les phases considérées sont l'hydroxyapatite de densité 3,08 g/cm^3 et l'hausmannite de densité 4,86 g/cm^3. Par ailleurs, la fraction massique des différentes phases constituant le verre altéré ont été déterminées par bilan de masse, connaissant la composition globale du verre altéré et des différentes phases (voir infra). Les densités obtenues pour le verre altéré des vitraux archéologiques varient de 1 à 1,45 g/cm^3, sans différence significative entre les verres sodiques et les verres potassiques compte tenu des approximations effectuées. Parallèlement à ce raisonnement, le calcul de la densité du verre altéré peut être effectué en considérant que certains éléments sont immobiles lors des processus d'altération comme nous le verrons ultérieurement. Ainsi, l'hypothèse que le titane n'est pas relâché lors de l'altération

dans le sol conduit à des valeurs de densité comprises entre 1,1 et 1,3 g/cm^3, en bon accord avec le calcul précédent. Enfin, les expériences de lixiviation (voir chapitre 6) ont permis de valider une densité proche de 1,2 g/cm^3 en comparant le relâchement des éléments majeurs déduit de la composition du verre altéré avec les concentrations en ces éléments effectivement mesurées dans le lixiviat. Au vu des imprécisions de calcul et afin d'obtenir des taux de relâchement maximaux, une densité moyenne de la pellicule d'altération de 1,1 g/cm^3 sera considérée pour l'ensemble des verres archéologiques.

Pour cette étude, l'altération des vitraux a été quantifiée à travers plusieurs paramètres: l'avancée de l'altération, la perte de masse totale par unité de surface (NL_t) et la vitesse de dissolution totale par unité de surface (V_t). Le relâchement des différents éléments peut également être quantifié en termes de pertes de masses élémentaires normalisées (NL_i) et de vitesses élémentaires de dissolution (v_i). Ces grandeurs sont définies à travers les équations suivantes:

$$NL_i = \frac{e}{X_i^{vs}}\left(X_i^{vs}.d^{vs} - X_i^{va}.d^{va}\right)$$

Equation 5-7

$$v_i = \frac{NL_i}{t}$$

Equation 5-8

$$NL_t = \sum_i X_i^{vs}.NL_i$$

Equation 5-9

$$V_t = \sum_i X_i^{vs}.v_i$$

Equation 5-10

où:

NL_i est la perte de masse normalisée de l'élément *i* exprimée en g/m^2
NL_t est la perte de masse normalisée totale du verre exprimée en g/m^2
v_i est la vitesse de dissolution normalisée de l'élément *i* exprimée en g/m^2/j
V_t est la vitesse de dissolution normalisée totale du verre exprimée en g/m^2/j

X_i^{vs} est la fraction massique de l'élément *i* dans le verre sain
X_i^{va} est la fraction massique de l'élément *i* dans le verre altéré
d^{vs} est la densité du verre sain en g/m^3
d^{va} est la densité du verre altéré en g/m^3
e est l'épaisseur de la pellicule d'altération en m
t est le temps d'altération en jours

L'influence de la composition chimique sur l'altérabilité d'un verre peut être appréhendée en confrontant les paramètres caractérisant son altération (avancée de l'altération ou taux de relâchement) à un facteur qui quantifiera soit sa propension à s'hydrater (ΔG_{hyd}), soit son degré de polymérisation (NBO/T) (Tableau 5-12).

Echantillons	NBO/T	ΔG_{hyd}(kcal/mol)	Densité (g/cm^3)
DV	1,26	-15,8	2,45
DB	1,24	-17,2	2,45
DR	1,29	-17,7	2,46
DI	1,30	-18,0	2,47
RVJ	0,81	-8,2	2,41
RIa	0,68	-6,7	2,40
RBa	0,59	-5,1	2,41
RIc	0,67	-6,3	2,35
RV	1,12	-13,1	2,49
RId	0,95	-11,3	2,40
RVF	1,01	-10,9	2,45
Vienne	0,66	-6,5	2,36
SVV	1,17	-15,5	2,55
SVR	1,13	-15,2	2,47
SVJ	1,28	-16,6	2,56
SVI	1,02	-14,4	2,44
To2	1,26	-16,6	2,38
To4	1,22	-16,2	2,42
To6	1,42	-18,2	2,39
Op4	1,60	-20,7	2,43
Me	1,53	-20,2	2,46
Ch	0,63	-6,0	2,32

Tableau 5-12: Energie libre standard d'hydratation (ΔG_{hyd}), degré de polymérisation (NBO/T) et densité du verre sain des principaux échantillons de verres archéologiques et sur verrières. Sites archéologiques de Digne, Rouen, Vienne et Marseille. Vitraux sur verrières de Tours, Oppenheim, Meissen et Chartres.

5.6.3.2.Dépendance de l'avancée de l'altération à la composition chimique du verre

5.6.3.2.1.Verres archéologiques

La Figure 5-40 représente le logarithme décimal de l'avancée de l'altération (Tableau 5-10) en fonction de l'énergie libre standard d'hydratation pour les verres archéologiques de Digne, Rouen, Marseille et Vienne. Il apparaît globalement que plus l'énergie d'hydratation est négative, plus l'avancée de l'altération est importante. Ainsi, les verres potassiques s'altèrent de 10 à 100 fois plus rapidement que les verres sodiques, selon les sites considérés. Cependant, bien qu'il existe une corrélation globale entre l'énergie d'hydratation et l'avancée de l'altération, les différents sites étudiés ne semblent pas obéir à une seule et unique loi linéaire. En effet, la droite de régression calculée sur les verres de Rouen montre que pour un même site, la vitesse de corrosion est une fonction linéaire de l'énergie libre d'hydratation. La superposition des données relatives à d'autres sites (Marseille, Digne et Vienne) révèle par contre qu'il existe des différences plus ou moins marquées selon les échantillons et les conditions d'altération. Ainsi, les échantillons de Marseille s'éloignent largement de la corrélation et présentent des vitesses d'altération bien inférieures à celles prévues par la régression linéaire. Une tendance similaire mais cependant moins marquée est également observée pour les échantillons de Digne. Ces différences peuvent être attribuées au modèle utilisé (voir chapitre 4) et/ou aux différentes conditions d'altération (les conditions d'humidité des sols ne sont vraisemblablement pas identiques d'un site à un autre). Afin de vérifier ces hypothèses, l'avancée de l'altération a été reportée en fonction du degré de polymérisation du verre (NBO/T). L'utilisation d'un paramètre caractérisant la structure peut être justifié en considérant que l'attaque du réseau vitreux par l'eau sera d'autant plus difficile que les éléments seront fortement liés au réseau, i.e. que la polymérisation sera élevée.

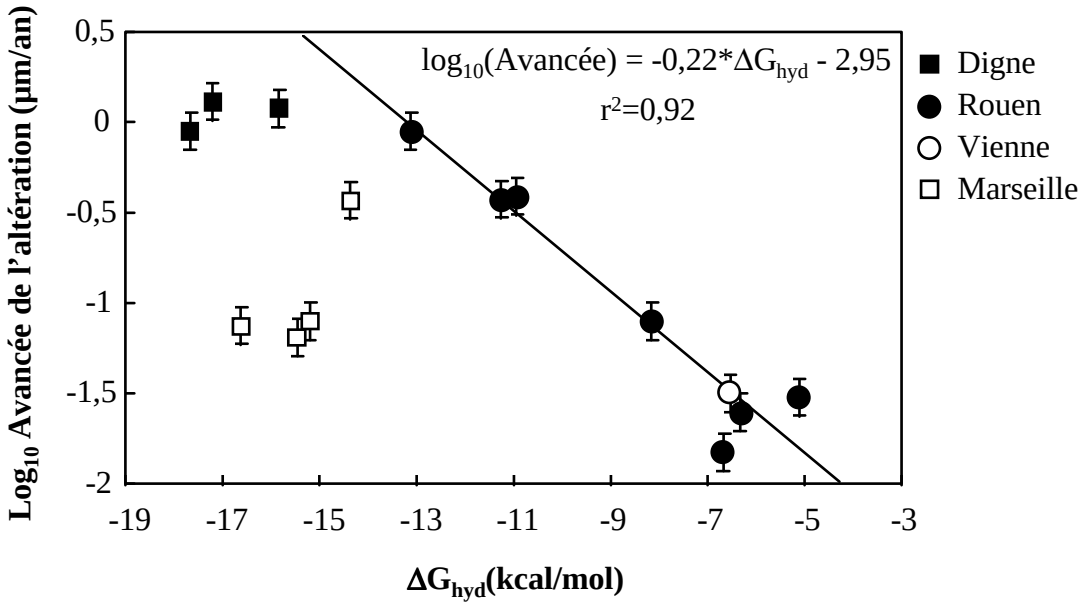


Figure 5-40: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction de l'énergie libre d'hydratation calculée à 25°C, pour les verres archéologiques de Digne Rouen, Marseille et Vienne. La régression linéaire a été calculée sur les verres de Rouen.

La Figure 5-41 représente l'avancée de l'altération mesurée sur les principaux verres archéologiques en fonction du nombre d'oxygènes non pontants donc du degré de polymérisation du verre. Il apparaît que plus le verre est polymérisé (NBO/T faible), moins il est altérable. Il est intéressant de noter que si la majorité des échantillons de Marseille (SVV, SVR et SVJ) se situe bien en dessous de la corrélation calculée à partir des verres de Rouen, l'échantillon SVI, ainsi que les échantillons de Digne et Vienne ne s'en éloignent pas trop. Les échantillons SVV, SVR et SVJ de Marseille ont vraisemblablement subi des conditions d'altération sensiblement différentes de celles des autres échantillons. Etant donné que les conditions d'enfouissement ne sont pas précisément connues, il est tout à fait plausible de considérer que tous les verres n'ont pas été soumis aux mêmes conditions d'altération. Certains échantillons ont pu être enfouis à l'abri d'une construction et par conséquent être protégés des principales sources d'humidité.

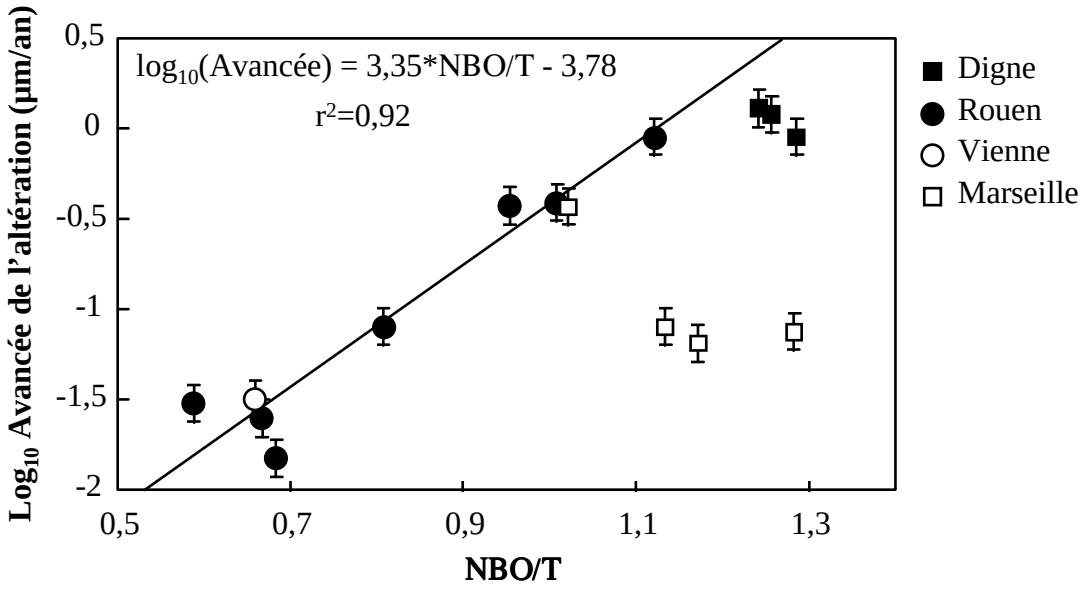


Figure 5-41: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des verres archéologiques de Digne Rouen, Marseille et Vienne. La régression linéaire a été calculée sur les verres de Rouen.

Afin de confirmer ou d'infirmer les tendances observées sur nos échantillons, des données obtenues sur d'autres verres archéologiques ont été ajoutées. Les verres en question proviennent de cinq sites archéologiques de Grande-Bretagne. Ce sont des vitraux médiévaux silico-calciques et riches en alcalins enfouis pendant une période moyenne de 400 à 1640 ans. Leurs caractéristiques ont été décrites par Cox et Ford (1993). Dans la Figure 5-42, les différents sites sont nommés WRX, SA, SC, RA et EP. Les verres du sites WRX sont à fondant sodique tandis que les autres sont majoritairement potassiques. La Figure 5-42 qui représente l'avancée de l'altération en fonction du NBO/T, montre que les verres sodiques ainsi que les verres potassiques dont le NBO/T est inférieur à 1,2 se situent à proximité de la corrélation calculée à partir des verres de Rouen. Les verres sodiques, qui sont indéniablement les plus stables, s'altèrent à des vitesses comprises entre 3.10^{-3} et 3.10^{-2} µm/an. Quant aux verres potassiques de NBO/T supérieur à 1,2, (Digne, RA et SC), ils présentent une avancée de l'altération moyenne de $1,3 \pm 0,4$ µm/an quel que soit leur degré de polymérisation.. L'altérabilité du verre, fortement dépendante de sa composition pour des NBO/T compris entre 0,5 et 1,2, décrit un comportement asymptotique pour NBO/T > 1,2. Cette valeur limite (~1,3 µm/an) peut être attribuée soit à la dissolution partielle du verre (l'altération ne s'effectue pas à volume constant), soit à l'absence de dépendance du taux d'altération à la polymérisation

globale du verre au delà d'un certain NBO/T, soit à un changement de contrôle de la cinétique globale d'altération (entrée en jeu d'un nouveau processus lent dont la cinétique est égale pour chacun des verres de NBO/T>1,2). La première hypothèse semble peu probable étant donné que la surface initiale du verre peut être identifiée dans la plupart des échantillons. La seconde hypothèse ne peut être vérifiée qu'à condition de comparer les taux de dissolution effectifs des verres en question, par exemple à l'aide d'expériences de lixiviation sur des verres de composition analogue. Quant au processus limitant, il est admis qu'à partir d'une certaine épaisseur de la pellicule d'altération (voir chapitre 4), la vitesse d'altération peut être contrôlée par la diffusion des espèces à l'intérieur de celle-ci. La pellicule d'altération atteignant plusieurs centaines de micromètres, peut être considérée comme un médium poreux de gel de silice hydraté dont les caractéristiques sont voisines d'un échantillon à l'autre. Ainsi, une diffusion constante des espèces dans ce médium pourrait expliquer des vitesses d'altération proches quel que soit le verre.

En résumé, la composition chimique des verres étudiés influence fortement leur altérabilité. Il apparaît en effet que les verres faiblement siliceux et riches en alcalins (faible polymérisation), s'altèrent de façon beaucoup plus importante que les verres plus polymérisés, riches en silice (verres sodiques). Ces résultats suggèrent également le rôle important de la diffusion des espèces à l'intérieur du verre altéré sur la cinétique globale d'altération.

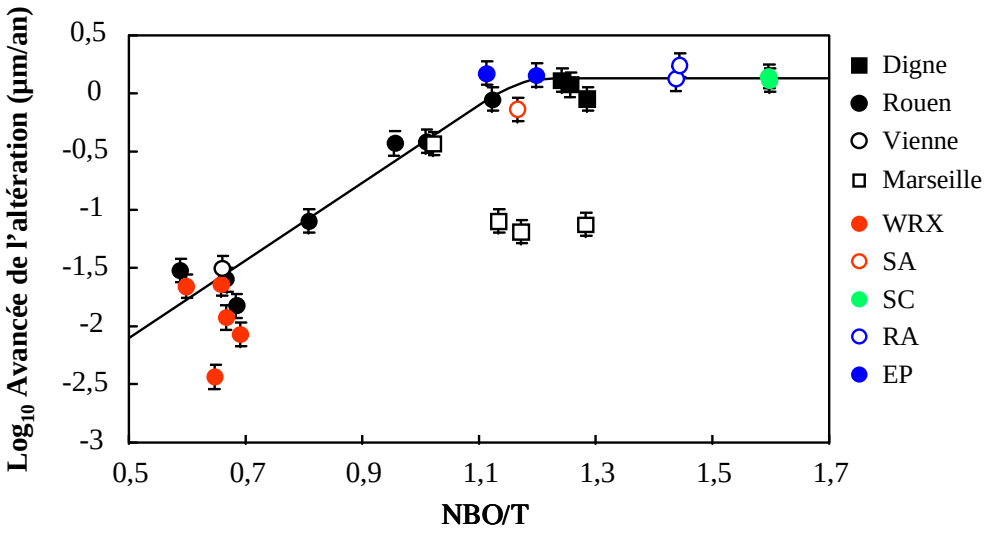


Figure 5-42: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des verres archéologiques de Digne, Rouen, Marseille et Vienne (symboles carrés). Des verres archéologiques anglais enfouis depuis 400 à 1640 ans (Cox et Ford, 1993) sont reportés pour comparaison (symboles ronds en couleur).

5.6.3.2.2.Vitraux sur verrières

Un traitement analogue à celui effectué pour les verres archéologiques a été appliqué aux vitraux altérés sur verrières. Les verres étudiés appartiennent à la famille des vitraux potassiques. L'avancée moyenne de l'altération de deux échantillons de Tours, un d'Oppenheim et un de Meissen a été reportée en fonction du degré de polymérisation du verre (Figure 5-43). Il apparaît que le comportement décrit pour les verres archéologiques peu polymérisés s'applique aux vitraux sur verrières. En effet, l'ensemble de ces vitraux, de NBO/T compris entre 1,2 et 1,6, présente une vitesse d'altération comparable située autour de 0,2 µm/an, peu dépendante de l'altérabilité du verre. La fracturation qui accélère les cinétiques d'altération en drainant l'eau jusqu'à l'interface verre sain-verre altéré, peut difficilement constituer l'étape limitante de l'altération. Le contrôle de la cinétique globale d'altération de ces verres peu polymérisés peut, par conséquent, être attribué aux mécanismes de diffusion des espèces à l'intérieur du gel de silice. Cependant, seule l'étude de l'altération de verres de composition différente permettra de confirmer ces hypothèses.

Les verres sodiques sur verrières (e.g. verres de la cathédrale de Chartres), de par leur très faible corrosion, n'ont pas fait l'objet de cette étude. Cependant, si l'on considère que les tendances observées sur les verres archéologiques sont applicables aux vitraux sur verrières, il est possible de calculer le taux de corrosion de ce type de verre altéré par les eaux météoriques. L'avancée de l'altération d'un verre bleu de Chartres a été calculée en appliquant aux vitraux sur verrières la corrélation observée sur les verres de Rouen (Figure 5-43). Le modèle utilisé prévoit une vitesse d'altération d'environ 3.10^{-3} µm/an, ce qui, en 700 ans, produirait une pellicule d'altération de l'ordre de 2 µm, épaisseur plausible au vu de l'état actuel de ce type de verre.

Il est important de rappeler ici que, bien que fracturés, les vitraux sur verrières s'altèrent moins rapidement que les verres archéologiques, toutes choses égales par ailleurs. Ce phénomène, précédemment expliqué, est attribué aux différences de temps de contact du verre avec les agents altérants. Ce résultat important montre qu'à composition égale, l'altération d'un verre est fortement dépendante des conditions d'altération.

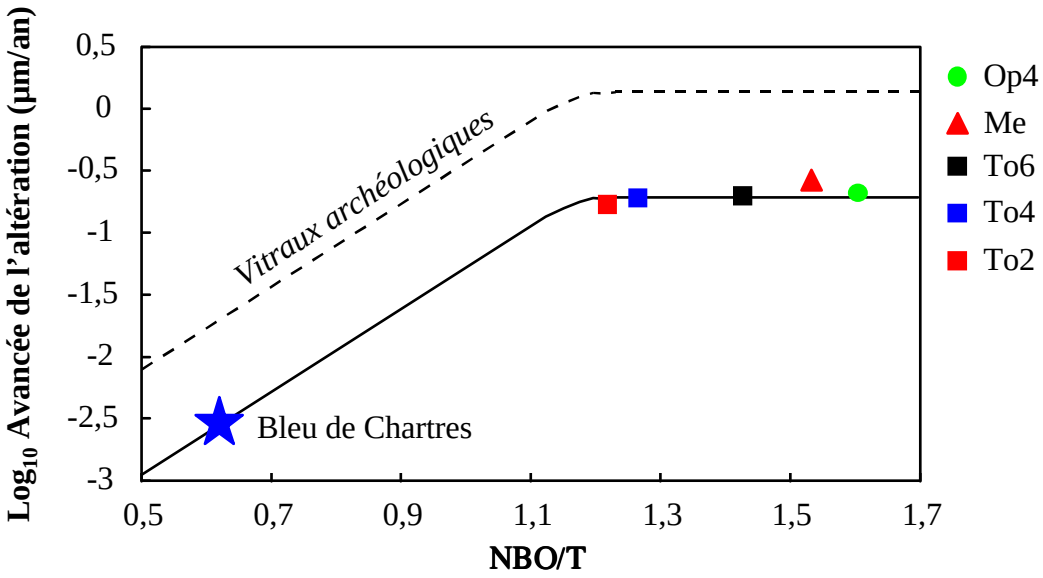


Figure 5-43: Avancée moyenne de l'altération exprimée en logarithme décimal de micromètres par an, en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des vitraux sur verrières de Tours (symboles carrés), Oppenheim (symbole rond) et Meissen (symbole triangulaire). La tendance observée sur les verres archéologiques est tracée en pointillés. L'avancée de l'altération calculée pour le verre bleu de Chartres est représentée par l'étoile bleue.

5.6.3.3.Taux de relâchement et composition chimique

Les verres archéologiques, mieux caractérisés que les vitraux altérés sur verrières, ont permis de déterminer des taux de relâchement moyens, exprimés sous forme de pertes de masse normalisées (Equation 5-7 et Equation 5-9) et de vitesses de dissolution normalisées (Equation 5-8 et Equation 5-10).

Le Tableau 5-13 regroupe les vitesses de dissolution élémentaires normalisées calculées pour des verres archéologiques de Digne, Marseille, Rouen et Vienne. Pour des raisons de lisibilité, les vitesses élémentaires sont rapportées à la vitesse de dissolution de l'alcalin le plus abondant dans le verre sain, i.e. K pour les verres potassiques et Na pour les verres sodiques. Ce rapport de vitesses permet en effet de comparer la vitesse de dissolution de chaque élément par rapport à un des éléments les plus lixiviables du verre. Ainsi, plus le rapport est près de zéro, moins l'élément a été relâché. Les valeurs supérieures à 1 indiquent les éléments plus mobiles que l'alcalin pris pour référence. Les valeurs négatives montrent un enrichissement de

l'élément dans le verre altéré. Cet enrichissement peut être dû à un apport provenant du milieu extérieur, à la prise en compte des produits de surface (grisailles ou sol) dans le cas d'une analyse par ICP, ou bien à une imprécision du calcul lié au choix de la densité du verre altéré. Les valeurs négatives proches de 0 peuvent généralement être attribuées à l'imprécision du modèle. Au contraire, les valeurs très négatives indiquent un apport du milieu extérieur. Le cas du plomb dans les échantillons RId et RVF, de l'antimoine et de l'étain dans l'échantillon RId sont à rapprocher des compositions des grisailles qui n'ont pas été retirées avant l'analyse de la pellicule d'altération. Il est à noter de plus que les valeurs absolues des vitesses de dissolution de l'alcalin de référence, exprimées en $g/m^2/j$, sont données dans les premières lignes du Tableau 5-13. Les vitesses de dissolution totales sont reportées en fin de tableau pour chaque échantillon.

Les analyses du verre altéré, réalisées à la sonde électronique pour l'ensemble des échantillons présentés, ont été certaines fois dupliquées par ICP-AES et ICP-MS. Dans ce cas, les résultats obtenus par ces deux méthodes analytiques sont présentés dans le Tableau 5-13. Dans la plupart des cas, les valeurs obtenues sont en bon accord. Cependant, certains éléments, tels que le manganèse ou le fer, montrent parfois des différences importantes selon le type d'analyse effectué. Ces différences s'expliquent par le fait que les analyses par sonde électronique sont ponctuelles et correspondent à la moyenne des analyses réalisées le long d'un profil perpendiculaire au verre altéré. Les phases riches en manganèse, réparties de façon hétérogène à proximité de la surface, ne sont donc pas systématiquement prises en compte à la hauteur de leur concentration totale dans le verre altéré. Il peut également s'ajouter à ce phénomène des problèmes de contamination des produits de surface (sols et grisailles) lors des analyses par ICP. Le titane se trouvant en très faibles concentrations, les différences observées sur cet élément peuvent être attribuées à la précision analytique de la sonde électronique. Une comparaison entre les données acquises à partir des différentes méthodes analytiques dans le cas de l'échantillon DV est reportée dans la Figure 5-44.

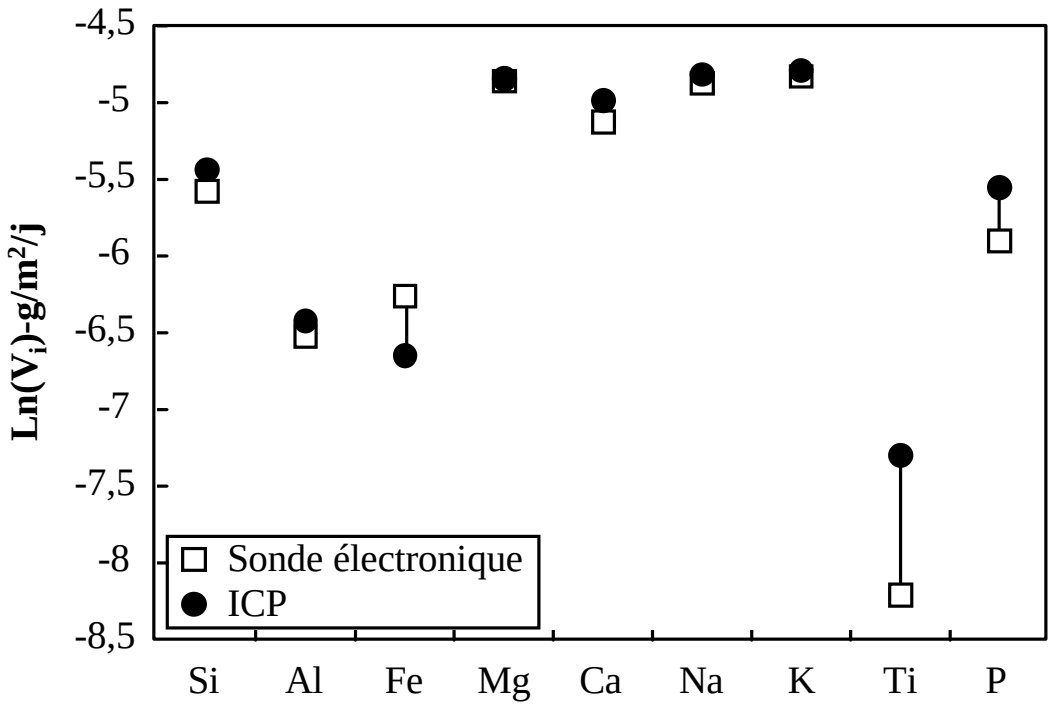


Figure 5-44: Comparaison des vitesses élémentaires de dissolution calculées à partir de données sonde électronique (carrés blancs) et ICP-AES_ICP-MS (ronds noirs) sur l'échantillon DV de Digne.

	DR	DB		DV		SVJ		SVI	RVF		RId		RV	RBa	Vienne
$v_{alcalin}$	SE	SE	ICP	SE	ICP	SE	ICP	SE	SE	ICP	SE	ICP	SE	SE	SE
K	$6,7.10^{-3}$	$8,9.10^{-3}$	$8,9.10^{-3}$	$8,0.10^{-3}$	$8,3.10^{-3}$	$4,9.10^{-4}$	$4,3.10^{-4}$	$2,0.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	$2,6.10^{-3}$	$2,2.10^{-3}$	$2,2.10^{-3}$	$5,4.10^{-3}$	-	-
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$1,7.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$
$v_i/v_{alcalin}$															
Si	0,47	0,44	0,49	0,47	0,52	0,51	0,64	0,59	0,67	0,69	0,47	0,54	0,48	0,75	0,72
Al	0,08	0,04	0,31	0,18	0,20	0,28	0,43	0,27	**-0,40**	**-0,24**	**-0,09**	0,05	0,16	**-0,04**	-0,35
Fe	0,08	**-0,05**	0,14	0,24	0,16	0,30	0,39	0,24	0,34	**-1,51**	**-0,13**	**-0,58**	**-0,23**	0,36	0,87
Mn	0,15	0,50	**-0,18**	0,94	**-0,17**	0,82	0,62	**-1,26**	1,03	0,15	-1,79	0,08	0,40	0,98	0,96
Mg	0,96	0,96	0,95	0,97	0,95	0,76	0,76	0,98	1,03	0,93	1,00	0,99	1,00	0,98	0,89
Ca	0,63	0,82	0,84	0,74	0,82	0,84	0,86	0,93	0,87	0,73	0,87	0,87	0,93	0,78	0,83
Na	0,93	0,82	1,02	0,96	0,97	0,98	0,80	1,10	0,83	0,96	0,99	1,01	0,97	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,72	0,82
Ti	0,01	**-0,16**	0,15	0,03	0,08	0,17	0,22	**-0,09**	**-0,59**	0,02	**-0,19**	0,07	**-0,49**	0,45	0,93
P	0,25	0,63	0,76	0,34	0,47	0,49	0,66	0,71	0,38	0,42	0,70	0,63	0,61	**-4,32**	0,99
As			0,13		0,71		0,82			0,85		**-0,61**			
Ba			0,74	1,02	0,70	1,03	0,89		1,05	0,82	0,42	0,66			
Ce			0,06		**-0,04**		0,40			0,05		0,01			
Co			**-0,34**		**-0,08**		0,41			0,07		0,08			1,01
Cr			0,33		0,12		0,53			0,29		0,21			
Cs			1,02		0,50		0,67			0,60		1,02			
Cu	**-1,16**		**-0,18**	0,43	0,05	0,46	0,54		0,91	0,82		**-0,02**	0,53	1,00	
Dy			0,46		0,34		0,47			0,06		0,37			
Er			**-0,10**		0,16		0,43			**-0,34**		0,30			
Eu			0,42		0,48		0,58			0,30		0,49			
Ga			0,12		0,05		0,48			**-0,77**		0,15			
Gd			0,09		0,33		0,52			**-0,32**		0,20			
Hf			0,18		0,34		0,42			**-0,01**		0,20			
Ho			**-0,01**		0,32		0,40			0,15		0,04			
La			0,07		**-0,23**		0,39			0,05		0,08			
Lu			**-0,15**		0,40		0,58			0,40		0,13			
Nb			0,13		0,20		0,41			0,02		0,06			
Nd			0,18		0,01		0,45			**-0,07**		0,02			
Ni			0,09		0,35		0,59			0,86		0,19			
Pb	0,33		**-1,81**	0,29	0,14		0,22		**-0,11**	**-8,48**		**-43,3**		0,65	0,24
Pr			**-0,02**		0,05		0,41			**-0,04**		0,00			
Rb			0,98		0,99		0,95			0,91		0,96			
Sb			0,88		0,58		0,20			0,50		**-15,3**			
Sm			**-0,08**		0,11		0,53			**-0,32**		0,05			
Sn			**-0,69**		0,58		0,39		1,05	0,03		**-3,29**			
Sr			**-0,48**		**-0,06**		0,77			0,55		0,50			
Tb			0,22		0,40		0,44			**-0,36**		0,02			
Th			0,02		0,14		0,27			0,00		0,02			
Tm			**-0,02**		0,27		0,39			**-0,47**		0,38			
V			0,68		0,35		0,76			**-0,30**		0,35			
Y			0,25		0,25		0,41			**-0,01**		0,02			
Yb			**-0,04**		0,43		0,54			0,31		**-0,13**			
Zn			**-0,52**	0,22	0,16	0,53	0,51			0,81		0,27			
Zr			0,12		0,30		0,39			**-0,06**		0,05			
V_t	$4,3.10^{-3}$	$5,7.10^{-3}$	$6,0.10^{-3}$	$5,2.10^{-3}$	$5,4.10^{-3}$	$3,3.10^{-4}$	$3,3.10^{-4}$	$1,4.10^{-3}$	$1,9.10^{-3}$	$1,7.10^{-3}$	$1,4.10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$	$3,8.10^{-3}$	$1,3.10^{-4}$	$1,8.10^{-4}$

Tableau 5-13: Vitesses de dissolution élémentaires (v_i), rapports de congruence par rapport à l'alcalin le plus abondant (v_i/v_{Na} ou v_i/v_K selon que le verre est sodique ou potassique) et vitesses totales de dissolution (V_t). Les vitesses sont normalisées (Equation 5-8) et exprimées en $g/m^2/j$. Les données présentées ont été calculées à partir d'analyses à la sonde électronique (SE) ou par ICP-AES et ICP-MS (ICP). Les données en gras correspondent à un enrichissement de l'élément dans le verre altéré par rapport au verre sain provenant vraisemblablement d'une contribution du milieu extérieur.

Les vitesses de dissolution élémentaires reportées dans le Tableau 5-13 montrent que, parmi les éléments majeurs, potassium et sodium sont les éléments les plus mobiles. Ces alcalins, fortement lixiviés et peu ou pas réincorporés dans les produits d'altération secondaires peuvent, dans notre cas, être considérés comme des éléments marqueurs de la dissolution du verre *sensu stricto*[3]. Il apparaît cependant que les vitesses sont différentes d'un verre à l'autre.

Afin de vérifier si ces différences pouvaient être reliées à la nature du verre, les vitesses de dissolution du potassium ont été reportées en fonction du degré de polymérisation du verre (NBO/T) (Figure 5-45).

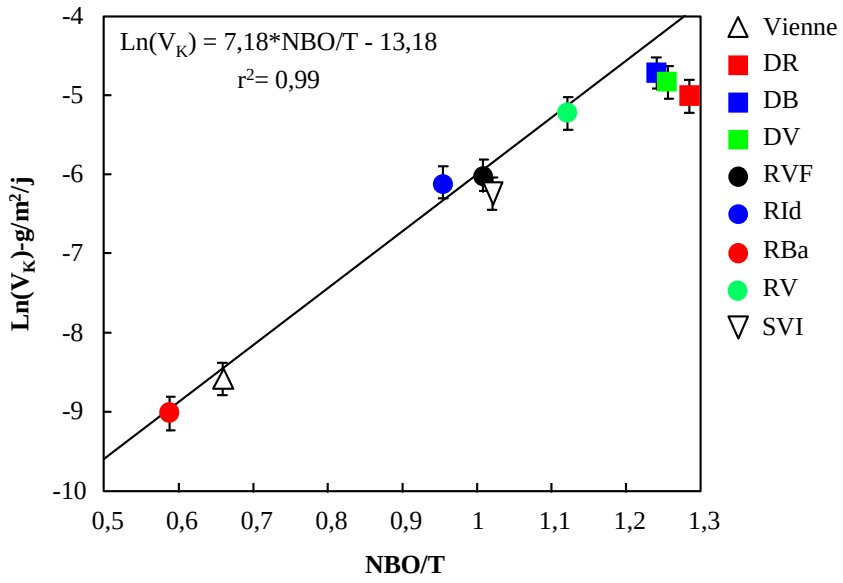


Figure 5-45: Logarithme népérien de la vitesse de dissolution normalisée du potassium, exprimée en g/m²/j, en fonction du degré de polymérisation du verre (NBO/T). Verres archéologiques de Digne (symboles carrés), Rouen (symboles ronds), Marseille et Vienne (symboles triangulaires). La corrélation a été calculée sur les verres de Rouen.

Les remarques effectuées à propos de l'avancée de l'altération semblent également valables pour les vitesses de dissolution. En effet, plus un verre est polymérisé, plus sa vitesse de dissolution est importante. Ainsi, les verres sodiques les plus polymérisés présentent des vitesses de dissolution de l'ordre de 2.10^{-4} g/m²/j tandis que les verres potassiques les plus altérables ont des vitesses de dissolution de l'ordre de 8.10^{-3} g/m²/j, i.e. 40 fois plus rapides

[3] Les termes "vitesse de dissolution" utilisés par la suite correspondront par conséquent aux vitesses calculées à partir des éléments mobiles (Na ou K). La vitesse de dissolution est donc à différencier de la vitesse totale de dissolution calculée à partir du bilan de masse total de l'altération.

que celles des verres sodiques. Il est également intéressant de noter que l'influence de la pellicule d'altération sur la vitesse de dissolution est ici aussi visible à travers les échantillons de Digne. La corrélation calculée à partir des verres de Rouen prévoit en effet une vitesse de $7{,}5.10^{-3}$ à $1{,}3.10^{-2}$ g/m^2/j pour un NBO/T égal à celui des vitraux de Digne. Cette vitesse est supérieure à celle déduite effectivement de ces derniers, laissant supposer qu'il existe une vitesse limite de dissolution des verres potassiques située entre $6{,}7.10^{-3}$ et $8{,}9.10^{-3}$ g/m^2/j (vitesse donnée par les échantillons de Digne) qui peut être liée à l'importance de la pellicule d'altération (voir supra).

Outre sodium et potassium, les autres alcalins ainsi qu'une partie des alcalino-terreux sont fortement lixiviés. Ceci peut être observé à travers les rapports de congruence calculés à partir du potassium (v_i/v_K, Figure 5-46). Le premier fait remarquable est la bonne concordance des rapports de congruence calculés à partir des échantillons provenant de trois sites différents. Il semble par conséquent que les tendances observées soient caractéristiques d'une altération dans le sol et peu dépendantes du site considéré.

Les éléments étudiés peuvent être classés en différentes familles en fonction de leur mobilité. Ainsi, Rb, Cs, Ca, Mg et Ba ont, en moyenne pour les verres potassiques, des vitesses de dissolution proches de celle du potassium (~75 à 95% de v_K). Parmi ces éléments, les alcalins et les alcalino-terreux montrent une mobilité fonction de leur rayon ionique: Na>Rb>Cs et Mg>Ca>Ba>Sr. Il est à noter cependant que le Sr est beaucoup moins appauvri que les autres alcalino-terreux, et ce, principalement dans les verres de Digne (Tableau 5-13). Ce comportement particulier du strontium pourrait être attribué à une contribution de sols carbonatés (Turekian et Kulp, 1956).

Par ailleurs les éléments fortement chargés (3 et 4+) sont généralement peu mobiles (<20% de v_K). C'est le cas des terres rares, de l'aluminium, du gallium, de l'yttrium et du chrome pour les éléments trivalents; du titane, du thorium, de l'hafnium et du zirconium pour les tétravalents. Toutefois, certains éléments pentavalents tels que As ou P, et tétravalents tels que Si ont une mobilité supérieure, comprise entre 20 et 60% de celle du potassium. Le silicium, principal formateur de réseau, présente un comportement intéressant puisqu'il se relâche en moyenne moitié moins que le potassium alors que les autres formateurs de réseau, tels que Al, Ti, Zr ou Fe présentent une mobilité toujours inférieure à 30% de celle du potassium.

En moyenne, l'ensemble des éléments de transition et des métaux lourds sont peu mobiles. Ces résultats montrent cependant que Ni, V, Cr et Zn font partie des plus mobiles

d'entre eux (15 à 40% de la mobilité de K). Par contre, Mn, Fe, Co, Sn, Sb et Pb sont souvent sur-enrichis dans la pellicule d'altération traduisant une contribution du milieu extérieur. Parmi ces éléments, le plomb, l'antimoine et l'étain présentent les sur-enrichissements les plus importants (voir Tableau 5-13, verre RId) marquant très vraisemblablement l'influence des grisailles et/ou du plomb de sertissage. Cette contribution est liée soit à une contamination lors de l'analyse (résidus de grisailles ou de plombs à la surface de l'échantillon), soit à la libération de ces éléments lors de l'altération des plombs et des grisailles et à leur transport à l'intérieur même de la pellicule d'altération du verre.

Concernant les verres sodiques, ce traitement de données est plus difficile à réaliser dans la mesure où les analyses effectuées à la sonde électronique ne sont pas de qualité suffisante. Seul l'aluminium semble montrer sans ambiguïté un comportement voisin de celui décrit pour les verres potassiques.

En conclusion, cette normalisation indique clairement que le silicium, principal formateur de réseau des verres étudiés, est relâché en quantités significatives. Au contraire, le titane, le zirconium, l'aluminium, le thorium et les terres rares sont très peu mobilisables lors d'une altération dans le sol, et peuvent, à ce titre, être considérés comme des invariants de ce type d'altération.

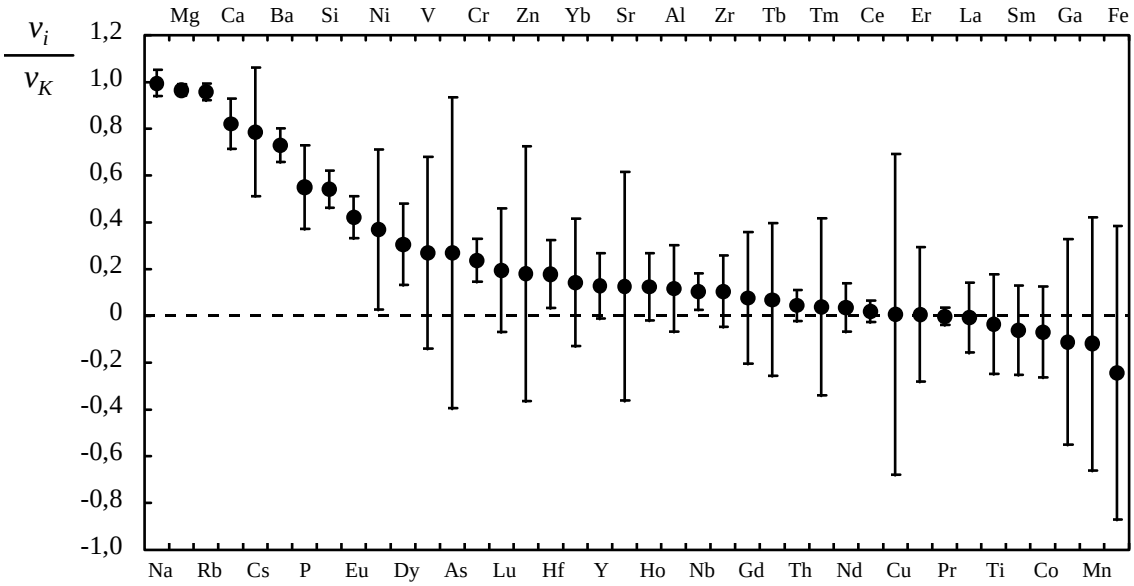


Figure 5-46: Vitesses de dissolution élémentaires normalisées rapportées à la vitesse de dissolution normalisée du potassium ($v_i/v_K \equiv$ rapport de congruence par rapport au potassium). Les valeurs correspondent à la moyenne effectuée sur les vitraux potassiques DR, DB, DV, SVI, RVF, RId et RV. Les barres d'erreur correspondent à la variabilité des rapports enregistrée sur ces échantillons.

Le Tableau 5-13 montre que, bien qu'il existe des comportements généraux selon les familles chimiques, les vitesses de dissolution élémentaires peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur au sein même d'une famille. Ainsi, des éléments tels que Si, Al, Fe, Ti, Ga, Zr, La et Th de charge 3 ou 4+ peuvent jouer en partie un rôle de formateurs de réseau. Leurs vitesses de dissolution sont pourtant très différentes. Afin de vérifier si le comportement observé peut être rapporté à une grandeur les caractérisant, les vitesses de dissolution ont été reportées en fonction des rayons ioniques (Figure 5-47).

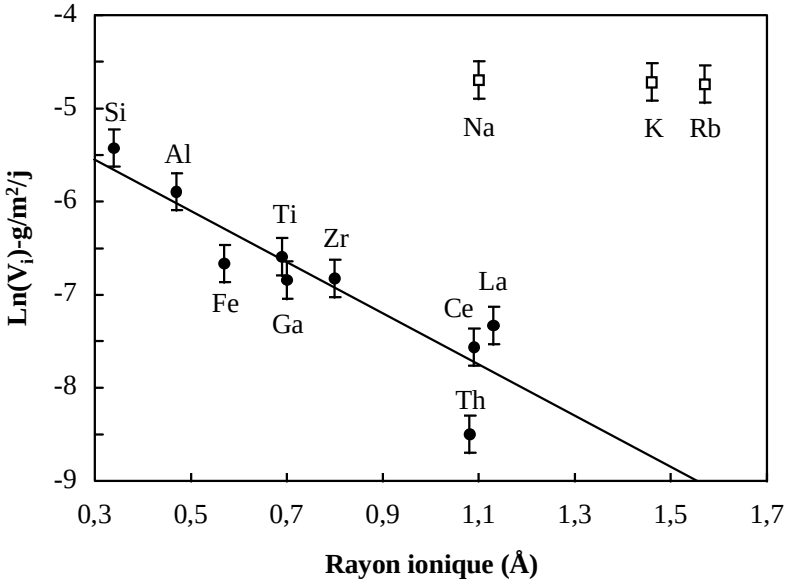


Figure 5-47: Logarithme népérien de la vitesse élémentaire normalisée exprimée en g/m^2/j en fonction du rayon ionique des éléments Si^{4+}(IV), Al^{3+}(IV), Fe^{3+}(IV), Ti^{4+}(IV), Zr^{4+}(VI), Th^{4+}(VI), La^{3+}(VI), Ce^{3+}(VI), Gd^{3+}(VI). Les principaux éléments alcalins sont reportés pour comparaison. Echantillon DB de Digne.

Bien que la corrélation observée sur le verre DB de Digne soit à interpréter avec beaucoup de précautions, il apparaît que plus le rayon ionique augmente, moins les vitesses élémentaires de dissolution sont importantes. Ceci peut être attribué aux mécanismes de dissolution, et/ou aux mécanismes de formation des phases secondaires. En effet, les éléments sont d'autant plus facilement dissous que les liaisons métal-oxygène sont aisément hydrolysées. La capacité d'hydrolyse est directement liée à la force des liaisons métal-oxygène ainsi qu'à la nature des éléments voisins de l'élément en question. Ainsi, il a été démontré (e.g. Casey et Bunker, 1990; Xiao et Lasaga, 1994) que la présence d'éléments compensateurs de charge subissant une réaction d'échange ionique favorise l'hydrolyse des liaisons pontantes Al-O par rapport aux liaisons Si-O. De plus, des réactions de condensation *in situ* ont été

proposées comme étant tout du moins en partie responsables de la formation de la pellicule d'altération (e.g. Bunker et al., 1984; Westrich et al., 1989). Il découle de cette hypothèse que les éléments passent en solution dans un premier temps et doivent ensuite être désolvatés avant d'être réincorporés dans la structure du gel. Cette réincorporation s'effectuera donc d'autant plus facilement que les molécules d'eau seront peu liées à l'élément, i.e. en première approximation que l'élément sera de rayon ionique important. Ces deux effets combinés peuvent expliquer au moins partiellement les comportements observés en fonction du rayon ionique.

Les comportements observés pour l'ensemble des éléments sont le résultat de deux phénomènes principaux: la dissolution du verre à proprement parler et la formation de produits d'altération secondaires. La vitesse de dissolution totale du verre (V_t) tient compte de ces deux processus et se différencie en cela de la vitesse de dissolution maximale calculée à partir des éléments les plus lixiviables. C'est pourquoi les vitesses totales de dissolution (Tableau 5-13), correspondant en fait à la perte de masse par unité de surface et de temps, sont inférieures aux vitesses de dissolution des alcalins. La Figure 5-48 montre que la vitesse totale de dissolution, contrôlée par le départ des espèces majeures, i.e. Si, Ca, K et Na, est également dépendante du degré de polymérisation du verre. Il apparaît que les verres sodiques les mieux polymérisés ont une vitesse de dissolution totale d'environ $1{,}3.10^{-4}$ g/m^2/j tandis que les verres potassiques ont une vitesse limite comprise entre $4{,}3.10^{-3}$ et 6.10^{-3} g/m^2/j.

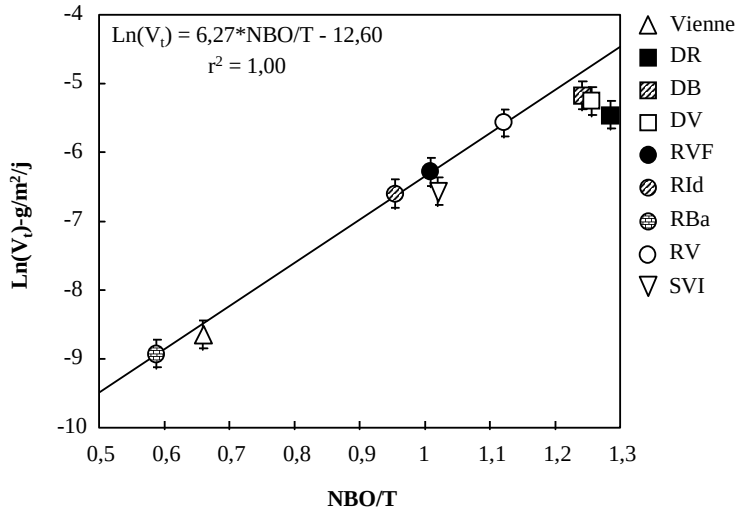


Figure 5-48: Logarithme népérien de la vitesse de dissolution totale exprimée en g/m^2/j, en fonction du degré de polymérisation du verre (NBO/T). Verres archéologiques de Digne (symboles carrés), Rouen (symboles ronds), Marseille et Vienne (symboles triangulaires). Les verres sodiques pour lesquels la vitesse est minimale, sont les verres les plus polymérisés (NBO/T faible). La corrélation a été calculée sur les verres de Rouen.

5.6.3.4.Détermination de la composition chimique des phases et des coefficients de partage des éléments

Les pellicules d'altération des verres archéologiques étudiés sont composées de trois phases principales, en proportions variables selon les échantillons. Ces phases ont été précédemment définies comme étant un gel de silice hydraté, un phosphate de calcium et un oxyde de manganèse. Il a de plus été établi que les éléments ne se comportent pas tous de la même manière face à l'altération, en fonction d'une part de leur rôle dans le réseau silicaté, et d'autre part de leur réincorporation dans les phases néoformées. Cependant, les phases secondaires d'altération ne sont que peu ou pas cristallisées et leur petite taille ne permet pas de les individualiser et donc de mener une analyse quantitative précise. La détermination de la répartition des éléments en traces dans ces différentes phases doit, par conséquent, passer par un traitement des analyses réalisées à la sonde électronique, à la sonde ionique et par ICP-AES et ICP-MS. En considérant que chaque point d'analyse réalisé dans le verre altéré moyenne la composition de trois phases en proportions variables, on peut écrire pour chaque élément:

$$C^i_{total} = X_{Ph}.C^i_{Ph} + X_{Si}.C^i_{Si} + X_{Mn}.C^i_{Mn}$$

Equation 5-11

où:

C^i_{total} est la concentration totale en l'élément *i* au point d'analyse
X_{Ph} est la proportion de phosphate au point d'analyse
C^i_{Ph} est la concentration de l'élément *i* dans le phosphate
X_{Si} est la proportion de gel de silice au point d'analyse
C^i_{Si} est la concentration de l'élément *i* dans le gel de silice
X_{Mn} est la proportion d'oxyde de manganèse au point d'analyse
C^i_{Mn} est la concentration de l'élément *i* dans l'oxyde de manganèse

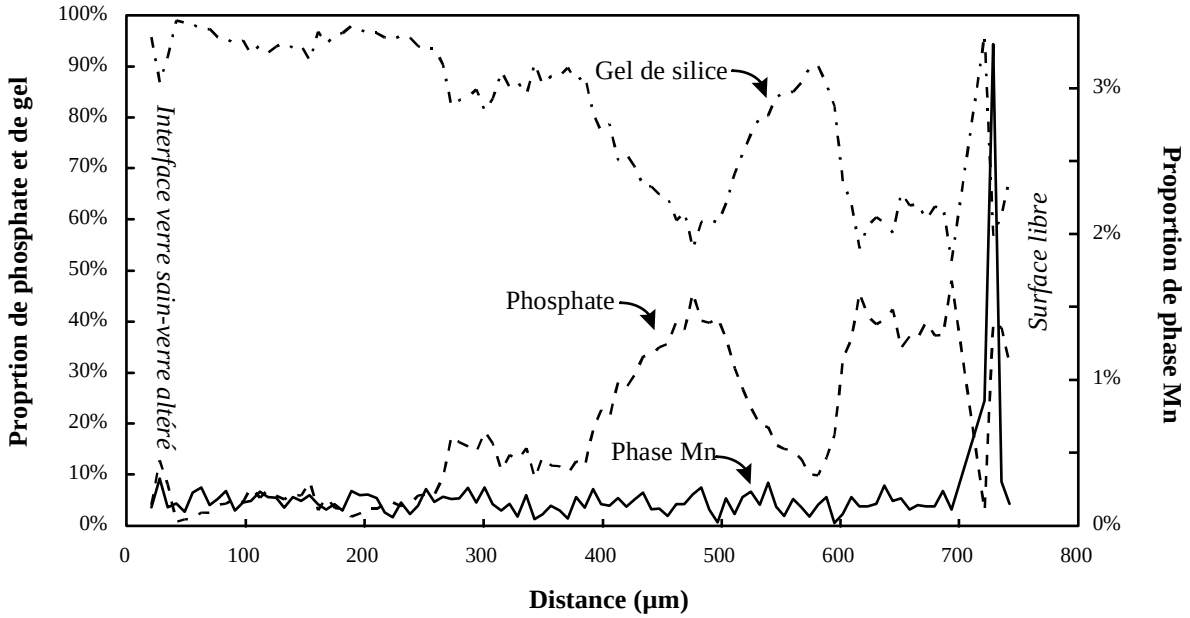


Figure 5-49: Evolution des proportions modales des phases constituant la pellicule d'altération du verre de Digne DV. Le calcul des proportions a été effectué à partir des analyses à la sonde électronique.

En faisant l'approximation que la proportion de chaque phase en un point d'analyse est donnée par la quantité relative des éléments les plus abondants de cette phase, à savoir Si pour le gel de silice, Ca et P pour le phosphate (rapport atomique Ca/P=1,8) et Mn pour l'oxyde de manganèse, la détermination des proportions modales en chaque point devient possible. A titre d'exemple, les proportions modales de ces phases sont visibles dans la Figure 5-49. La résolution du système peut alors être effectuée par un calcul matriciel simple pour l'ensemble des éléments et des points d'analyse. Le bouclage des compositions chimiques de chaque phase renseigne sur la validité des hypothèses avancées. Le calcul a été réalisé sur quelques échantillons de Digne (DB, DV et DR) et Rouen (RV, RVF et RId). Le Tableau 5-14 résume les compositions de chaque phase calculées sur une base anhydre.

	DV			DB			DR		
Ox. %	Si gel	Phosphate	phase Mn	Si gel	Phosphate	phase Mn	Si gel	Phosphate	phase Mn
SiO_2	86,8	tr.	tr.	85,9	tr.	tr.	89,1	tr.	tr.
Al_2O_3	3,3	2,2	2,1	6,7	5,0	tr.	3,8	1,2	2,9
Fe_2O_3	1,3	0,9	2,0	2,5	3,2	tr.	1,5	0,6	1,5
MnO_2	tr.	0,1	71,9	tr.	0,75	82,8	tr.	tr.	81,9
MgO	0,8	tr.	3,6	0,5	1,5	tr.	0,7	0,5	0,2
CaO	2,4	52,7	4,7	0,9	46,5	8,8	2,7	57,1	3,2
Na_2O	0,1	0,6	0,1	0,6	0,5	tr.	0,2	0,2	0,4
K_2O	0,5	0,9	0,5	1,6	0,5	tr.	0,4	0,1	0,9
TiO_2	0,4	0,3	1,2	0,5	0,6	tr.	0,5	0,3	0,4
P_2O_5	0,2	36,7	tr.	tr.	38,6	tr.	0,2	38,3	tr.
ppm									
S	tr.	8100	1000	tr.	1800	tr.	tr.	1400	2000
Ba	tr.	1000	7200	tr.	1500	18800	tr.	tr.	30700
Co	tr.	tr.	2200	0	1800	30700	tr.	tr.	2700
Cu	36700	44800	85800	1100	2800	25000	3000	6300	42200
Ni	tr.	tr.	1400	tr.	0	4800	l.d.	l.d.	l.d.
Pb	3000	7600	42000	tr.	3700	3600	1300	4700	5000
Sn	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	tr.	tr.	2500
Zn	1800	3800	tr.	2400	16100	tr.	l.d.	l.d.	l.d.

	RVF			RId		
Ox. %	Si gel	Phosphate	phase Mn	Si gel	Phosphate	phase Mn
SiO_2	77,3	tr.	tr.	87,5	tr.	tr.
Al_2O_3	11,7	tr.	4,6	5,9	3,6	tr.
Fe_2O_3	1,1	15,2	tr.	0,6	21,1	tr.
MnO_2	tr.	0,7	64,5	0,7	tr.	84,5
MgO	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	tr.
CaO	3,4	14,1	6,0	3,4	17,2	7,4
Na_2O	1,1	0,2	tr.	0,2	tr.	tr.
K_2O	1,7	0,3	0,1	0,7	1,0	0,2
TiO_2	0,4	4,9	tr.	0,3	6,3	tr.
P_2O_5	tr.	28,7	tr.	0,2	30,1	tr.
ppm						
S	tr.	2800	tr.	tr.	2400	tr.
Ba	tr.	5700	1300	1100	tr.	19100
Co	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cu	20008	tr.	242100	tr.	tr.	5500
Ni	l.d.	l.d.	l.d.	tr.	tr.	2800
Pb	tr.	327700	tr.	tr.	201200	46900
Sn	8200	25300	tr.	l.d.	l.d.	l.d.
Zn	l.d.	l.d.	l.d.	tr.	tr.	4600

Tableau 5-14: Récapitulatif des compositions des phases principales constituant la pellicule d'altération des échantillons DV, DB et DR de Digne et RVF et RId de Rouen. Le calcul a été effectué à partir des analyses à la sonde électronique. A ce titre, les valeurs sont à considérer comme des ordres de grandeur. La mention tr. signifie que l'élément est à l'état de traces. l.d. signifie que les concentrations n'ont pas pu être déterminées par sonde électronique.

D'une manière générale et pour l'ensemble des échantillons, le gel de silice se compose principalement de Si (77,3 à 87,5%); Al (3,3 à 6,7% avec une valeur atypique à 11,7%), Fe (0,6 à 2,5%) et Ca (0,7 à 3,4%) et se trouve très appauvri en éléments alcalins et en magnésium. Les éléments en traces sont majoritairement Cu, Pb et Zn.

La phase phosphatée est assez différente d'un site à l'autre. Dans les échantillons de Digne, outre Ca et P, des quantités assez importantes d'aluminium semblent participer au phosphate (de 1,2 à 5,2%). Parmi les éléments en traces, le soufre, le cuivre, le plomb et parfois le baryum atteignent plusieurs milliers de ppm à plusieurs pour-cent. En ce qui concerne les échantillons de Rouen, la phase phosphatée contient des quantités importantes de fer (15 à 20%) et de plomb (20 à 30%). Le soufre est également présent à hauteur de quelques milliers de ppm.

L'oxyde de manganèse est, quels que soient l'échantillon et le site, la phase qui concentre le plus les métaux lourds les éléments de transition. Les teneurs en ces éléments peuvent atteindre plusieurs pour-cent selon les cas.

La Figure 5-50 résume, dans un diagramme triangulaire, la répartition de quelques éléments à travers ces trois phases.

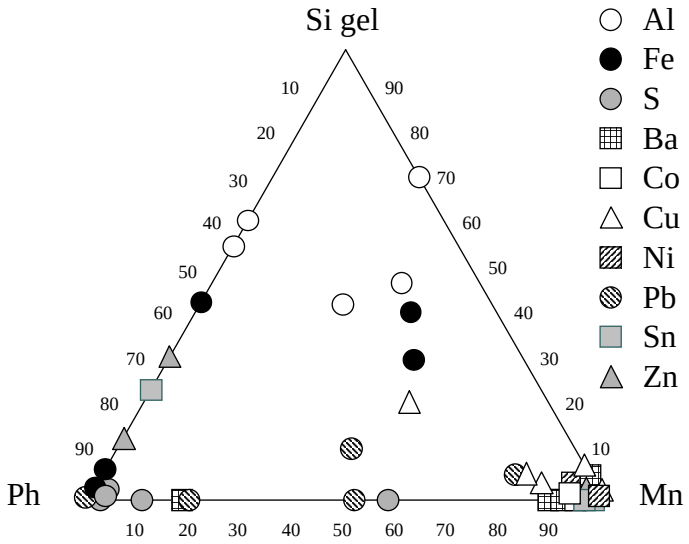


Figure 5-50: Diagramme ternaire représentant la répartition de quelques éléments parmi les trois principales phases constituant la pellicule d'altération: le gel de silice (Si gel), le phosphate de calcium (Ph) et l'oxyde de manganèse (Mn). Les échantillons représentés sont DB, DV, DR, RVF et RId.

S'il existe des cas particuliers relatifs à chaque échantillon (réels ou liés aux approximations du mode de calcul), il est tout de même possible de dégager quelques

comportements généraux. Ainsi, il apparaît que Ni, Ba, Co, Cu et, dans une moindre mesure Sn, sont principalement concentrés dans la phase de manganèse. Le zinc, bien que parfois majoritaire dans cette phase, semble principalement partagé entre le phosphate et le gel de silice. Le plomb est quant à lui partagé entre le phosphate et la phase de manganèse. Le fer, bien que participant au phosphate des échantillons de Rouen, est globalement partagé dans les trois phases. Le soufre appartient essentiellement au phosphate.

Les compositions calculées des trois principales phases formant les pellicules d'altération permettent également de calculer des coefficients de partage des différents éléments. Ces coefficients de partage sont définis par:

$$D^i_{A-B} = \frac{C^i_A}{C^i_B}$$

Equation 5-12

où:

D^i_{A-B} est le coefficient de partage de l'élément *i* entre la phase *A* et la phase *B*
C^i_A est la concentration massique de l'élément *i* dans la phase *A*
C^i_B est la concentration massique de l'élément *i* dans la phase *B*

Ils sont reportés dans le Tableau 5-15 pour les principaux éléments en traces et pour certains verres archéologiques de Digne (DV, DB et DR) et Rouen (RVF et RId). Lorsque les éléments sont entièrement partagés dans une phase, le nom de celle-ci est reporté à la place du coefficient de partage. Les observations effectuées à partir du diagramme ternaire (Figure 5-50) sont quantifiées par les coefficients de partage indiqués dans ce tableau. Les valeurs élevées des coefficients de partage des éléments présentés témoignent de leur forte affinité cristallochimique pour la phase de manganèse (Ba, Co, Cu, Ni, Pb et Sn) et/ou le phosphate (S et Pb). Par conséquent, la faible mobilité de ces éléments précédemment décrite (Figure 5-46) correspond en fait à leur réincorporation dans les produits précipités après leur mise en solution plutôt qu'à une réelle passivité face à la dissolution.

L'utilisation de la sonde ionique permet également de documenter le partage d'éléments à l'état de traces difficilement quantifiables à la sonde électronique. Ainsi, le coefficient de partage du carbone et de l'arsenic ont également été calculés sur le verre vert de Digne. Il apparaît sur la Figure 5-51 que carbone et arsenic sont corrélés positivement avec la proportion de phosphate de la pellicule altérée. Ainsi, ces deux éléments sont fortement partagés dans la phase phosphate de calcium avec des coefficients de partage très supérieurs à

1 ($D^{As}_{Ph\text{-}Si}$ ≈16 et $D^{C}_{Ph\text{-}Si}$ ≈5). Un profil sur deux terres rares (La et Ce) a été réalisé à la sonde ionique montrant un comportement atypique de ces éléments (voir Figure 5-14). Toutefois, malgré l'absence d'analyse du manganèse dans ce profil, des corrélations positives entre Cu, Pb (éléments fortement partagés dans l'oxyde de manganèse) et La, Ce, ainsi que le sur-enrichissement de ces terres rares à proximité de la surface, suggèrent une possible affinité de ces éléments pour l'oxyde de manganèse. Ces tendances devront bien entendu être confirmées par des analyses complémentaires.

Il est à noter que les affinités élémentaires décrites sont en bon accord avec les données cristallochimiques de la littérature pour les oxydes de manganèse (Wedepohl, 1978) et les phosphates de type hydroxyapatite, par le biais de substitutions simples ou couplées (Carpena et Lacout, 1997; Nriagu et Moore, 1984). A titre d'exemple, des substitutions du type Ca/Pb, Ca/Ba, AsO_4^{3-}/PO_4^{3-} ou SO_4^{2-}/PO_4^{3-} peuvent être observées dans les phosphates.

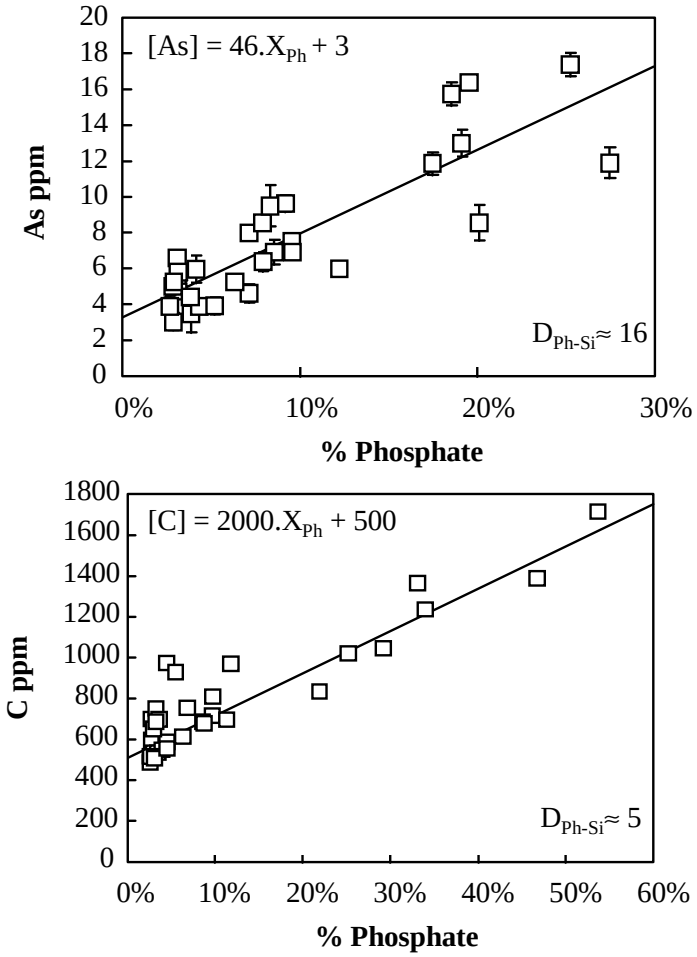


Figure 5-51: Teneurs en arsenic et carbone de la pellicule altérée du verre vert de Digne (DV) en fonction de la proportion de phosphate de calcium.

	DV			DB			DR		
	D_{Ph-Si}	D_{Mn-Si}	D_{Mn-Ph}	D_{Ph-Si}	D_{Mn-Si}	D_{Mn-Ph}	D_{Ph-Si}	D_{Mn-Si}	D_{Mn-Ph}
S			0,1	Ph	Ph	Ph			1,4
Ba			7,2			12,6	Mn	Mn	Mn
Co	Mn	Mn	Mn			18,3	Mn	Mn	Mn
Cu	1,2	2,3	1,9	2,5	21,8	8,9	2,1	14,1	6,7
Ni	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn			
Pb	2,5	14,0	5,5			1	3,6	3,8	1,1
Sn							Mn	Mn	Mn
Zn	2,1			6,6					

	RVF			RId		
	D_{Ph-Si}	D_{Mn-Si}	D_{Mn-Ph}	D_{Ph-Si}	D_{Mn-Si}	D_{Mn-Ph}
S	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
Ba			0,2		17,4	
Co						
Cu		12,1		Mn	Mn	Mn
Ni				Mn	Mn	Mn
Pb	Ph	Ph	Ph			0,2
Sn	3,1					
Zn				Mn	Mn	Mn

Tableau 5-15: Récapitulatif des coefficients de partage mesurés entre le gel de silice (Si), la phase phosphatée (Ph) et l'oxyde de manganèse (Mn). Echantillons DV, DB et DR de Digne et RVF et RId de Rouen. Les mentions Mn ou Ph signifient que l'élément est entièrement partagé dans le phosphate ou l'oxyde de manganèse.

La validité des calculs effectués peut être en partie testée en effectuant l'opération inverse à partir des compositions chimiques des phases et de leurs proportions, et en comparant les valeurs obtenues aux compositions globales des pellicules d'altération déterminées par ICP-AES et ICP-MS. Les proportions calculées pour les verres DV et DB de Digne et RVF et RId de Rouen sont résumées dans le Tableau 5-16. La composition globale de la pellicule d'altération est ensuite calculée à partir de la composition chimique des trois phases et de leur fraction précédemment déterminée. Le Tableau 5-17 présente les compositions chimiques calculées et réelles des pellicules d'altération des échantillons DB, DV, RVF et RId. D'une manière générale, la composition calculée de la pellicule d'altération est en bon accord avec la composition réelle, aussi bien pour les éléments majeurs que pour les éléments en traces.

Outre cela, le Tableau 5-16 permet d'appréhender la composition minéralogique des pellicules d'altération des vitraux archéologiques potassiques. Il apparaît clairement que la phase majoritaire est le gel de silice (80 à 90%), tandis que le phosphate et l'oxyde de manganèse varient de 7,5 à 17% et de 2,5 à 4,5% respectivement. Ceci montre que la rétention d'un certain nombre d'éléments potentiellement polluants (e.g. As, Pb, Ni ou Zn) est assurée par des phases minoritaires.

%phase	Si gel	Phosphate	Oxyde de Mn
DV	80,2	16,4	3,4
DB	87,0	8,6	4,4
RVF	80,1	16,6	3,3
RId	90,1	7,4	2,5

Tableau 5-16: Proportion des phases principales constituant la pellicule d'altération des échantillons DV et DB de Digne, RVF et RId de Rouen.

	DV		DB		RVF		RId	
Ox.%	ICP	Calculé	ICP	Calculé	ICP	Calculé	ICP	Calculé
SiO_2	70,6	69,6	73,4	75,8	57,0	61,9	77,0	78,8
Al_2O_3	3,7	3,1	5,2	6,3	7,8	9,5	6,0	5,6
Fe_2O_3	1,6	1,3	2,8	2,5	3,9	3,4	2,6	2,1
MnO_2	2,9	2,4	3,7	3,8	2,3	2,2	2,1	2,7
MgO	0,9	0,8	1,0	0,6	1,5	0,3	0,4	0,2
CaO	8,0	10,7	7,8	4,6	11,2	5,3	5,6	4,5
Na_2O	0,1	0,2	0,0	0,6	0,3	0,9	0,1	0,2
K_2O	0,4	0,6	1,0	1,4	1,5	1,4	0,9	0,7
TiO_2	0,5	0,4	0,4	0,5	1,0	1,1	0,7	0,7
P_2O_5	6,1	6,2	3,1	3,0	5,0	4,8	2,7	2,4
ppm								
Ba	932	406	1039	966	1109	988	1353	1461
Co	84	74	1288	1498	27	0	29	0
Cu	40893	39676	4264	2306	14842	24015	400	135
Ni	41	47	115	209	23	0	98	69
Pb	4645	5063	4182	1320	61612	54348	17044	16114
Sn	1547	0	234	0	7472	10765	107	0
Zn	1733	2068	5148	3372	189	0	450	113

Tableau 5-17: Comparaison entre la composition de la pellicule d'altération déduite de la composition des différentes phases la constituant, et la composition réelle mesurée par ICP-AES et ICP-MS. Deux échantillons de Digne (DV et DB) et de Rouen (RVF et RId) sont présentés.

5.6.3.5. Quantification de la diffusion de l'hydrogène et dépendance à la composition chimique

Les profils chimiques présentés dans le chapitre 5.4.3.6 ont montré que l'hydrogène pénètre à l'intérieur du verre sain, au-delà de l'interface visible entre verre sain et verre altéré. Une observation précise de ces profils réalisés à la sonde ionique révèle également que la profondeur de pénétration de l'hydrogène est fortement dépendante des échantillons analysés et des modes d'altération. Ainsi les vitraux sur verrières présentent une hydratation moins étendue que les verres archéologiques (80µm contre plusieurs centaines de micromètres). De même, parmi les verres archéologiques, l'hydrogène diffuse moins profondément dans les verres sodiques que dans les verres potassiques (50µm contre plusieurs centaines de micromètres).

Les profils de concentration obtenus à l'intérieur du verre sain des vitraux archéologiques peuvent être modélisés en considérant que l'hydratation a atteint un régime permanent et que le coefficient de diffusion de l'eau est constant et indépendant de toute réaction chimique. Ces hypothèses conduisent à l'équation de diffusion suivante en régime permanent et pour un milieu semi-infini (voir chapitre 4):

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

Equation 4-21

La vitesse d'avancée de l'interface verre sain - verre altéré (a) est calculée en considérant une avancée linéaire en fonction du temps et correspond par conséquent au rapport de l'épaisseur de la pellicule d'altération sur le temps d'enfouissement.

Il est intéressant de remarquer que l'hypothèse d'un échange ionique est difficilement modélisable dans ce cas. Les variations en éléments mobiles (alcalins ou alcalino-terreux) dans le verre sain ne sont en effet pas quantifiables et restent dans les incertitudes de l'analyse. Il est évident qu'une hydratation de quelques milliers de ppm n'induira pas de changement important quant à la teneur des éléments échangés se trouvant en fortes concentrations dans le verre sain. De plus, les analyses effectuées par sonde ionique ne prévalent en aucun cas de la spéciation de l'hydrogène (H_2O moléculaire, H_3O^+, H^+, groupement silanols Si-OH, etc.) dans le verre sain ou le verre altéré. Par conséquent, la stoechiométrie des réactions d'hydratation ne peut être déterminée, empêchant d'établir un modèle diffusionnel rigoureux. Dans notre

cas, on considère qu'il existe une simple diffusion de l'hydrogène liée à un gradient de concentration et que celle-ci n'est liée à aucune réaction chimique. Il est bien entendu que ces hypothèses impliquent une modélisation qui reste éloignée de la réalité. Elle peut cependant permettre de mettre en évidence l'influence de certains paramètres tels que la composition chimique du verre.

La modélisation des profils de concentration en hydrogène dans le verre sain est résumée dans la Figure 5-52 pour trois verres potassiques: deux de Digne (DB et DV), un de Rouen (RVF) ainsi que pour un verre sodique de Rouen (RBa). Les coefficients de diffusion calculés à partir de ce modèle sont variables selon le verre considéré. Ainsi, pour les verres présentés, D_H varie de $1{,}2.10^{-13}$ cm^2/s pour les verres les moins polymérisés, i.e. potassiques, à $9{,}9.10^{-17}$ cm^2/s pour le verre sodique, donc le plus polymérisé (Tableau 5-18).

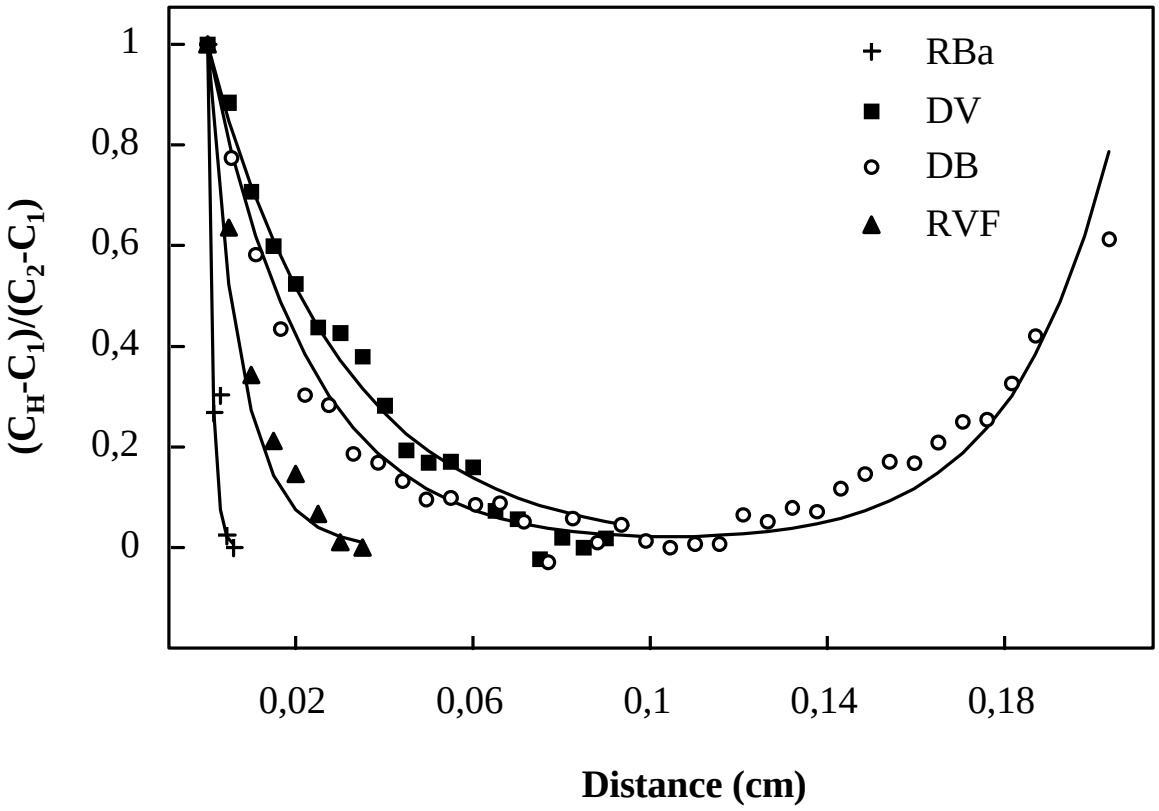


Figure 5-52: Concentrations normalisées en hydrogène reportées en fonction de la distance à partir de l'interface verre sain - verre altéré. Les courbes en trait plein correspondent aux analyses effectuées à la sonde ionique dans la zone de diffusion. Les échantillons analysés sont des vitraux archéologiques potassiques provenant des sites de Digne (DB et DV) et Rouen (RVF). Les courbes en trait plein correspondent au calcul des concentrations en hydrogène d'après l'équation 5-8. Les coefficient d'auto-diffusion sont résumés dans le Tableau 5-18.

Echantillon	DV	DB	RVF	RBa
a (cm/s)	$3{,}96.10^{-12}$	$4{,}36.10^{-12}$	$1{,}30.10^{-12}$	$8{,}65.10^{-14}$
C_1 (mol/cm^3)	$5{,}41.10^{-4}$	$4{,}40.10^{-4}$	$7{,}58.10^{-4}$	$1{,}28.10^{-4}$
C_2 (mol/cm^3)	$6{,}90.10^{-4}$	$5{,}75.10^{-4}$	$2{,}04.10^{-3}$	$2{,}63.10^{-4}$
D (cm^2/s)	$1{,}2.10^{-13}$	$1{,}0.10^{-13}$	$1{,}0.10^{-14}$	$9{,}9.10^{-17}$

Tableau 5-18: Paramètres utilisés pour la modélisation des profils en hydrogène réalisés dans le verre sain des vitraux DV, DB, RVF et RBa. "a" correspond à la vitesse d'avancée de l'interface verre sain - verre altéré, "C_1" à la concentration en hydrogène minimale du verre sain, "C_2" à la concentration maximale et "D" au coefficient d'auto-diffusion de l'hydrogène.

Bien que ces valeurs soient très dépendantes du modèle utilisé et des conditions aux limites (voir chapitre 4), il apparaît que le degré de polymérisation du verre influence très fortement son hydratation (3 ordres de grandeur dans le cas des verres étudiés).

La Figure 5-53 représente le logarithme décimal du coefficient d'auto-diffusion de l'hydrogène en fonction du degré de polymérisation des quatre verres archéologiques considérés (RVF, RBa, DB et DV). La corrélation positive observée montre que le coefficient d'auto-diffusion de l'hydrogène peut être directement relié au degré de polymérisation du verre par la relation suivante:

$$Log(D_H) = 4{,}60 \times \frac{NBO}{T} - 18{,}69$$

Equation 5-13

où D_H est exprimé en cm^2/s.

Cette relation montre que, dans le cadre des hypothèses effectuées, le coefficient de diffusion de l'hydrogène est fortement dépendant du degré de polymérisation global du verre. Bien que cette dépendance soit à confirmer par des mesures complémentaires, il semble donc possible de quantifier la vitesse de diffusion de l'hydrogène à partir de la composition globale du verre considéré. Cette relation doit cependant être utilisée avec précaution sachant que i) sa validité n'a pas été testée sur une gamme de composition suffisamment grande, que ii) le modèle est fortement dépendant du mode de calcul de NBO/T, donc du rôle de chaque

élément envisagé dans la structure du verre, et que iii) les verres étudiés n'ont subi qu'un seul type d'altération et qu'ils ont été constamment en contact avec les agents altérants. Il apparaît de plus que pour un verre entièrement polymérisé (NBO/T=0), l'équation prévoit un coefficient de diffusion unique ($D_H^{min} \approx 2.10^{-19}$ cm^2/s) quelle que soit la composition chimique du verre.

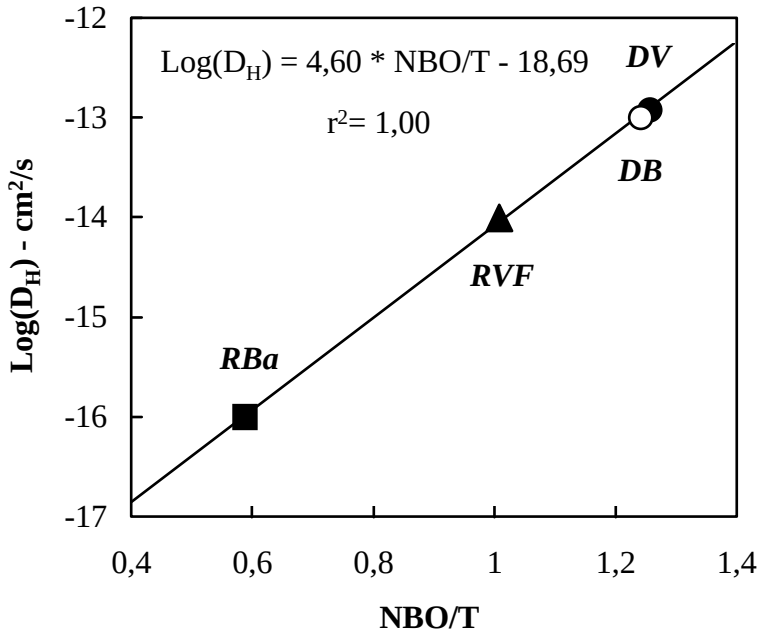


Figure 5-53: Logarithme décimal du coefficient d'auto-diffusion de l'hydrogène en fonction du degré de polymérisation du verre. Vitraux archéologiques de Rouen (RVF et RBa) et Digne (DB et DV). L'erreur commise sur la détermination de D_H est inférieure à la taille du point.

L'origine de l'hydrogène à l'intérieur des pellicules d'altération a été discutée par de nombreux auteurs (e.g. Haller, 1963; Doremus, 1975; Petit et al., 1989; Smets et Lommen, 1981; Bunker, 1994) et fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses études. Trois hypothèses principales sont envisagées. D'une part, l'hydrogène, généralement associé à la présence d'eau, ne pénètre qu'à la condition qu'une réaction d'échange ionique se produise. Ceci se traduit par un appauvrissement des ions mobiles (e.g; alcalins, alcalino-terreux) et par la formation de groupements silanols par hydrolyse des liaisons métal-oxygène dans la pellicule hydratée. La deuxième hypothèse suppose que l'eau peut pénétrer à l'intérieur du verre par simple diffusion, sans réaction initiale et massive d'échange ionique (voir Petit et al., 1989).

La troisième hypothèse considère que l'eau provient, du moins en partie, de réactions de polycondensation principalement des groupements Si-O-H provoquant la libération de molécules d'eau selon la réaction:

$$\equiv Si - O - H + H - O - Si \equiv \leftrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O$$

Bunker (1994) considère que pour les verres complexes, trois réactions simultanées se produisent: 1) une hydratation du verre due à la pénétration de molécules d'eau, 2) une hydrolyse des liaisons métal-oxygène, et 3) une réaction d'échange ionique.

Dans l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible d'opter pour l'une ou l'autre des hypothèses énoncées précédemment. Seules des études spectroscopiques plus poussées (IR, EXAFS, ...) pourraient permettre de lever l'ambiguïté en déterminant la ou les spéciations de l'hydrogène dans le verre sain hydraté ainsi que dans la pellicule d'altération. Il est cependant intéressant de remarquer qu'un verre apparemment sain peut déjà être fortement hydraté, donc altéré, sans qu'aucune baisse significative en éléments mobiles ne soit visible.

5.7. Conclusions sur l'altération des vitraux médiévaux

Les vitraux médiévaux étudiés sont des verres silico-calciques et alcalins. Selon la nature des fondants utilisés, trois familles chimiques principales peuvent être distinguées: la famille de verres potasso-calciques (Rouen, Digne, Marseille, Tours et Evreux), la famille des verres calco-potassiques (Oppenheim et Meissen) et la famille des verres sodiques (Rouen et Vienne). L'utilisation de produits bruts non raffinés pour la confection des verres ainsi que l'ajout d'oxydes d'éléments de transition pour la coloration procure aux vitraux la propriété de contenir de quantités relativement importantes d'éléments de transition, de métaux lourds et dans une moindre mesure de terres rares (lanthanides et actinides).

Les vitraux médiévaux étudiés ont subi trois modes d'altération selon qu'ils ont été exposés aux agents météoriques (vitraux sur verrières) ou qu'ils sont restés enfouis dans le sol (vitraux archéologiques). Le premier mode d'altération et le moins sévère concerne les faces internes des vitraux sur verrières. Il est dû aux eaux de condensation et est caractérisé par la présence de piqûres éparses à la surface du verre. En section, la pellicule d'altération apparaît comme étant un gel de silice hydraté traversé par un réseau de micro-fractures radiaires

drainant les agents altérants jusqu'à l'interface verre sain-verre altéré. Ce type d'altération est responsable de la formation d'une couche de corrosion ne dépassant pas quelques dizaines de micromètres. Concernant les faces externes des vitraux sur verrières, une pellicule d'altération se développe provoquant l'opacification du vitrail. Cette pellicule est également constituée d'un gel de silice hydraté dont l'épaisseur varie de 50 à 250 µm. Les contraintes mécaniques liées au poids de la verrière ainsi que les différences de rhéologie entre verre sain et verre altéré sont responsables de la fracturation du gel. Deux réseaux de micro-fractures peuvent être distingués. Le premier est perpendiculaire à la surface du verre et dépourvu de produits précipités. La présence d'une lamination centrée sur ces fractures atteste de leur contrôle sur l'avancée de l'altération. Le second réseau de fracturations, parallèle à la surface du verre, est souvent rempli de produits secondaires (carbonates ou sulfates) rendant le verre opaque à la lumière. Les vitraux archéologiques ont subi l'action des eaux de porosité et des acides humiques. Leur pellicule d'altération est épaisse et peut atteindre plus de 1mm pour les verres potassiques. Contrairement aux vitraux altérés sur verrières, la pellicule d'altération des vitraux archéologiques est quasiment dépourvue de fractures, indiquant que seuls des mécanismes diffusionnels sont responsables de l'acheminement des agents altérants jusqu'au verre sain. La pellicule des vitraux enfouis est également caractérisée par l'alternance régulière de deux phases de composition chimique différente: un gel de silice hydratée et une phase de type hydroxyapatite ($Ca_5OH(PO_4)_3$). Une troisième phase a également été mise en évidence à proximité de la surface libre ou des rares micro-fractures présentes dans la couche altérée. Il s'agit d'une phase lourde riche en manganèse de type manganite (γ-MnOOH) ou hausmannite (Mn_3O_4). Il est à noter que le caractère amorphe ou faiblement cristallisé de ces phases ne facilite pas une description minéralogique précise.

La caractérisation chimique des pellicules d'altération par ICP-AES, ICP-MS, sonde électronique et sonde ionique a permis la mise en évidence de comportements généraux des éléments. Ainsi, par rapport au verre sain, les éléments formateurs (e.g. Si, Al, Fe, Ti) de réseau ont tendance à s'enrichir dans la pellicule d'altération tandis que les éléments considérés comme modificateurs de réseau s'y appauvrissent. Parmi ces derniers, les alcalins semblent être les éléments les plus mobiles, les éléments alcalino-terreux étant en partie réincorporés dans les produits secondaires. Les éléments de transition ainsi que les métaux lourds montrent un comportement différent selon le mode d'altération. Dans le cas des vitraux archéologiques ils sont globalement enrichis dans la couche de corrosion. Un enrichissement significatif de la plupart de ces éléments est observé à l'intérieur des phases riches en

manganèse. Certains éléments tels que le plomb ou l'arsenic sont également présents en quantités relativement importantes dans la phase phosphatée. Lors d'une altération par les eaux météoriques, les éléments de transition autres que les formateurs de réseau ainsi que les métaux lourds se trouvent globalement appauvris dans la pellicule d'altération, soulignant le rôle important des phases phosphate et manganèse dans le cas d'une altération dans le sol. L'étude des éléments volatils (H, C et S) a montré que l'eau, en quantités importantes dans la pellicule d'altération, présente des concentrations maximum à l'interface verre sain-verre altéré, tandis que, au même endroit, carbone et soufre se trouvent à des concentrations comparables à celles du verre sain. Par contre, ces éléments (C et S) s'enrichissent de façon considérable au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface libre, démontrant un apport important de l'environnement extérieur. L'analyse de l'hydrogène a également révélé que l'eau et/ou ses ions pénètrent à l'intérieur du verre sain, au-delà de l'interface visible entre verre sain et verre altéré. L'ensemble de ces observations montre à l'évidence que l'eau et ses ions sont responsables de l'altération des verres enfouis ou sur verrières, carbone et soufre n'intervenant que de façon secondaire en accentuant le caractère acide de la solution.

L'influence de la composition chimique du verre de départ peut également être appréhendée à travers le comportement des éléments dans la pellicule d'altération. Le comportement des éléments alcalins et alcalino-terreux dans la pellicule des verres sodiques est comparable à celui rencontré dans la pellicule des verres potassiques. Par contre, excepté l'aluminium, les éléments considérés comme étant formateurs de réseau (Si, Ti et Fe) ne montrent pas d'enrichissement significatif dans la pellicule des verres sodiques altérés pourtant dans les mêmes conditions que les verres potassiques.

Le comportement des éléments à l'altération est donc fortement influencé par la minéralogie de la couche de corrosion. Quels que soient le mode d'altération et la composition du verre, la phase majoritaire est un gel de silice amorphe et fortement hydraté, quasi dépourvu d'éléments alcalins. Lors d'une altération dans le sol, ce gel forme des figures récurrentes avec une seconde phase phosphatée et calcique de type hydroxyapatite. Une troisième phase, postérieure aux deux précédentes, est riche en manganèse ainsi qu'en éléments de transition et en métaux lourds. Pour une altération par les eaux de condensation, la pellicule d'altération est quasi uniquement constituée d'un gel de silice. Pour une altération par les eaux météoriques, des produits secondaires cristallisés apparaissent en plus à l'intérieur des micro-fractures. Ces phases ont été identifiées comme étant des carbonates ou des sulfates principalement de calcium (calcite, gypse ou syngénite). L'ensemble de ces phases incorpore

des quantités plus ou moins importantes d'éléments considérés comme polluants (éléments de transition, métaux lourds, actinides ou lanthanides). Le partage entre les différentes phases de certains éléments considérés comme polluants a été déterminé dans le cas des vitraux archéologiques potassiques. Il apparaît que les éléments de transition et les métaux lourds sont en concentrations importantes dans la phase de manganèse. Plomb, arsenic et zinc peuvent également être présents dans la phase phosphatée. Le gel de silice, composé d'environ 80 pds% de SiO_2 (calculé sur une base anhydre), incorpore majoritairement l'aluminium, le fer et parfois une partie du cuivre, du zinc et du plomb. Les terres rares légères (La, Ce) et le thorium semblent également être incorporés dans le gel de silice.

Grâce aux analyses globales de la pellicule d'altération et du verre sain, un bilan de masse a pu être établi pour chaque élément constituant les verres archéologiques sodiques ou potassiques. D'une manière générale les alcalins (Na, K, Rb et Cs) présentent les taux de relâchement les plus importants avec des teneurs résiduelles dans le verre altéré variant de 0 à 20% de leur teneur initiale. Les alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr et Ba) se comportent de façon similaire aux alcalins mais sont plus facilement réincorporés dans les produits de corrosion: par exemple, le calcium est piégé par la phase phosphatée et le gel de silice, le baryum par la phase phosphatée et la phase de manganèse. Le silicium est également relâché de façon importante (de 50 à 70% de sa teneur initiale), tandis que l'aluminium peut être considéré comme quasiment immobile. Les éléments de transition, les métaux lourds, les actinides et les lanthanides, fortement réincorporés dans les produits secondaires, sont relâchés à moins de 30% de leur quantité initiale, certains d'entre eux étant même entièrement réincorporés.

La mesure des épaisseurs des pellicules d'altération a montré que la durabilité des verres est fonction i) du degré de polymérisation du verre et ii) des conditions d'altération. Il a en effet été montré que les verres potassiques altérés sur verrières présentent une avancée de l'altération d'environ 0,2µm/an tandis que celle des vitraux archéologiques se situe autour de $1,3 \pm 0,4$ µm/an. La dépendance au degré de polymérisation peut être appréhendée par l'intermédiaire des vitraux sodiques qui, en condition d'enfouissement, ont une avancée de l'ordre de 0,01 à 0,04 µm/an. Ces verres sodiques, beaucoup plus polymérisés que les verres potassiques, s'altèrent beaucoup plus lentement que ces derniers.

La dépendance de l'avancée de l'altération au degré de polymérisation pour les mêmes conditions d'altération peut être traduite par une relation linéaire:

$$Log_{10}(\mu m / an) = 3{,}35 \times \frac{NBO}{T} - 3{,}78 \text{ pour } 0{,}6 \leq \text{NBO/T} \leq 1{,}2.$$

Lorsque NBO/T>1,2, l'avancée de l'altération atteint une valeur limite de ~1,3 µm/an vraisemblablement liée à l'épaisseur importante de la pellicule d'altération impliquant un contrôle diffusionnel de la cinétique d'altération.

Les vitesses maximales de dissolution peuvent être calculées à partir des éléments fortement mobiles tels que le sodium ou le potassium. Ces vitesses sont également fonction du degré de polymérisation du verre. Les verres sodiques très polymérisés ont une vitesse de dissolution d'environ 2.10^{-4} g/m^2/j, tandis que les verres potassiques moins polymérisés ont une vitesse de dissolution de l'ordre de 8.10^{-3} g/m^2/j, i.e. ~40 fois plus rapide que celle des verres sodiques. Une relation linéaire avec le degré de polymérisation a également pu être établie:

$$Ln(V_K) = 7{,}18 \times \frac{NBO}{T} - 13{,}18 \text{ pour } 0{,}6 \leq \text{NBO/T} \leq 1{,}2$$

où V_K est la vitesse de dissolution normalisée du potassium exprimée en g/m^2/j.

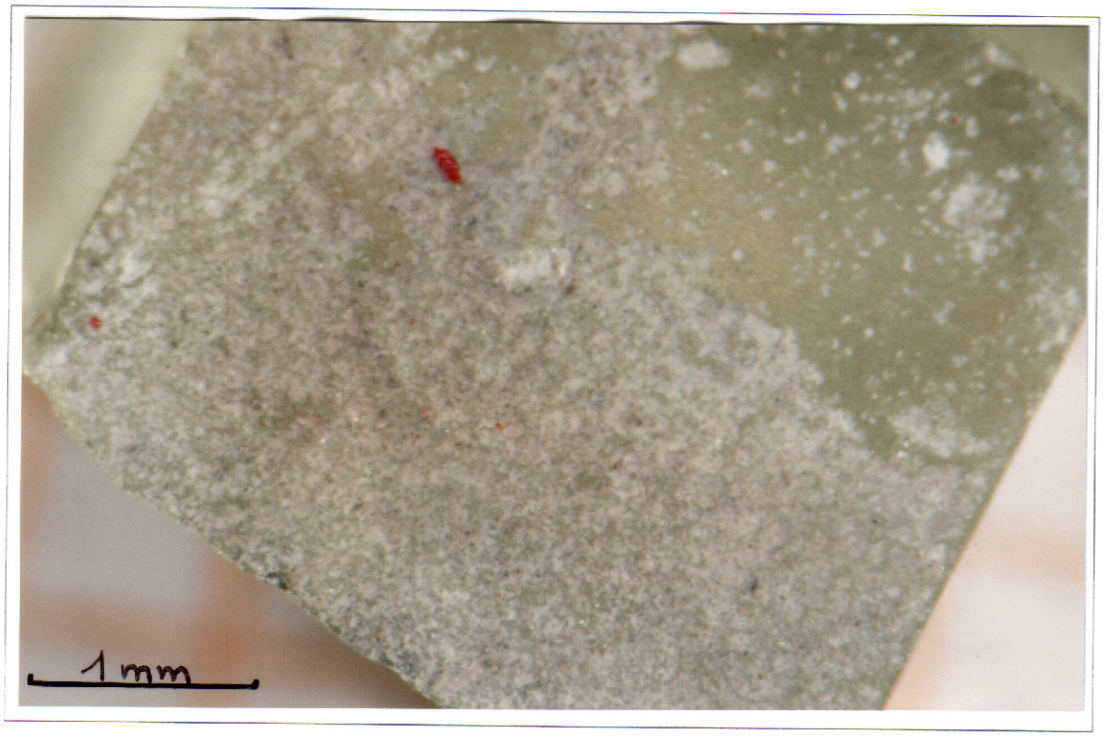
Pour NBO/T>1,2, les vitesses semblent encore une fois atteindre une valeur limite située entre $6{,}7.10^{-3}$ et $8{,}9.10^{-3}$ g/m^2/j.

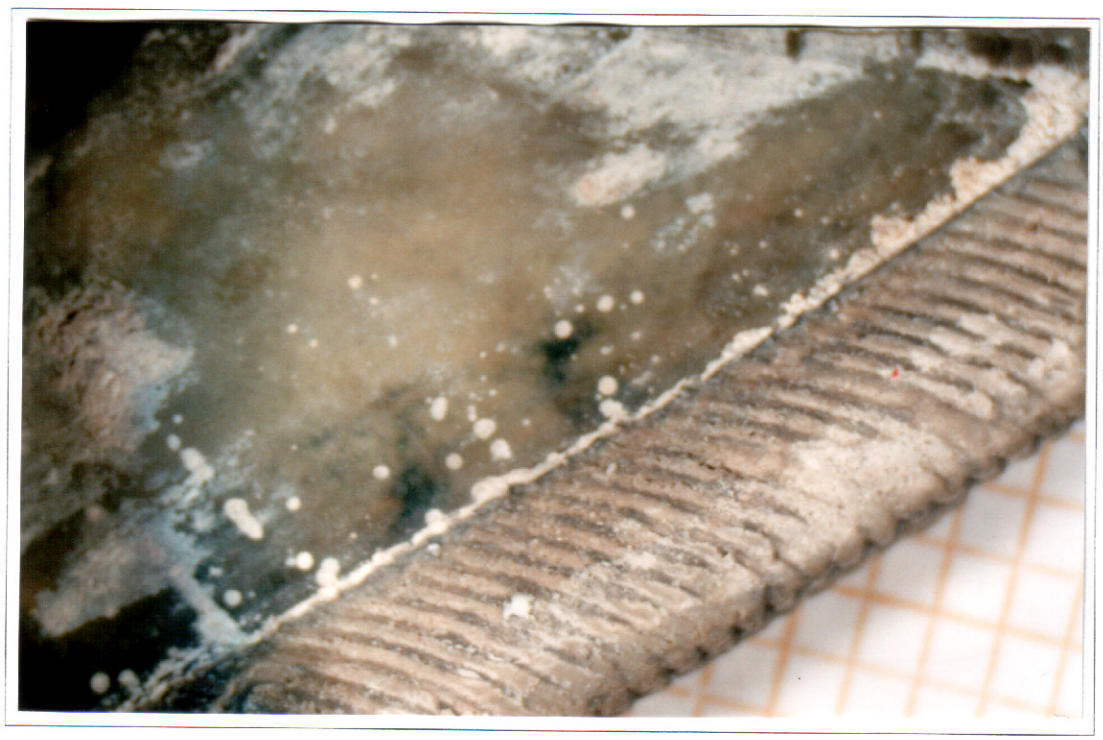
En conclusion, l'altération de verres silico-calciques et alcalins est fortement dépendante des conditions d'altération et du degré de polymérisation du verre. L'étude des pellicules d'altération a révélé que celle-ci incorporent des quantités importantes d'éléments extraits du verre sain, en particulier les éléments considérés comme polluants. La minéralogie de ces pellicules joue donc un rôle important quant au comportement à long terme des verres. Il a de plus été montré que la présence de phosphore dans le verre sain favorise la précipitation de phases secondaires de type hydroxyapatite qui ont la propriété de piéger certains éléments polluants tels que le plomb ou l'arsenic. Enfin, la présence d'une épaisse pellicule d'altération pourrait freiner la cinétique globale d'altération des verres en jouant un rôle de barrière diffusionnelle.

Planches photographiques relatives à l'altération des vitraux médiévaux

Photographie 5-1: Observation à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre incolore d'Oppenheim (Op1). Noter la présence à la surface de puits de corrosion et d'une pellicule grise provoquant l'opacification du verre.

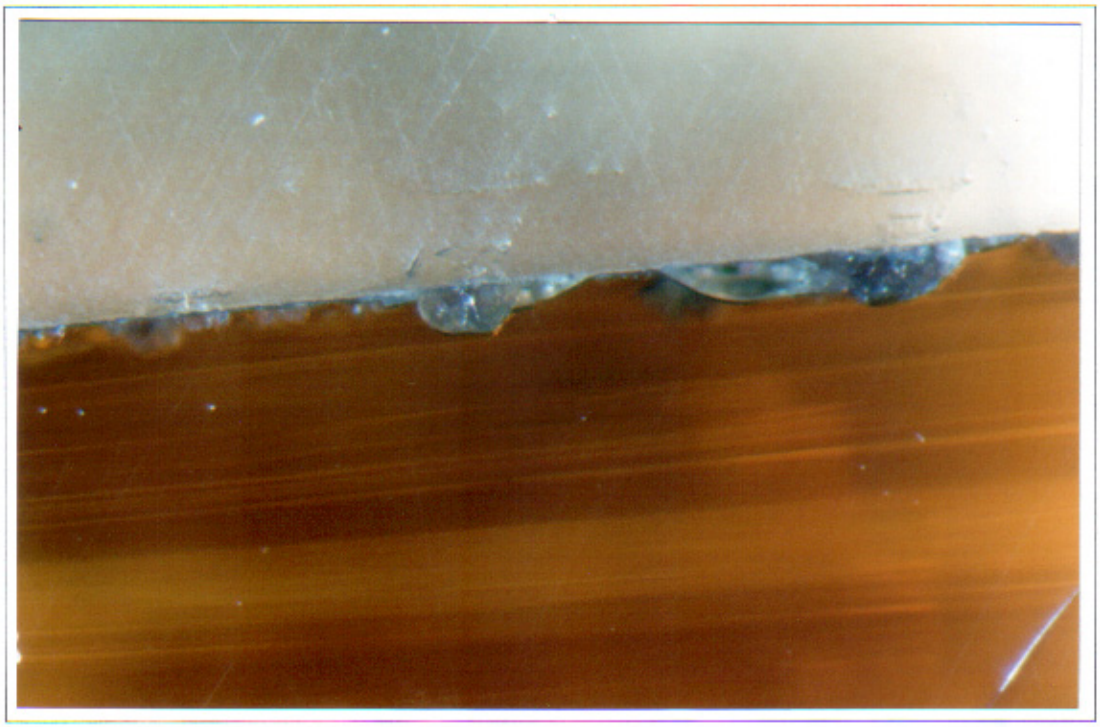
Photographie 5-2: Observation à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre incolore d'Oppenheim (Op1). Noter la présence du plomb de sertissage à la base du fragment ainsi que la présence de puits de corrosion dispersés sur la surface du verre. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm.

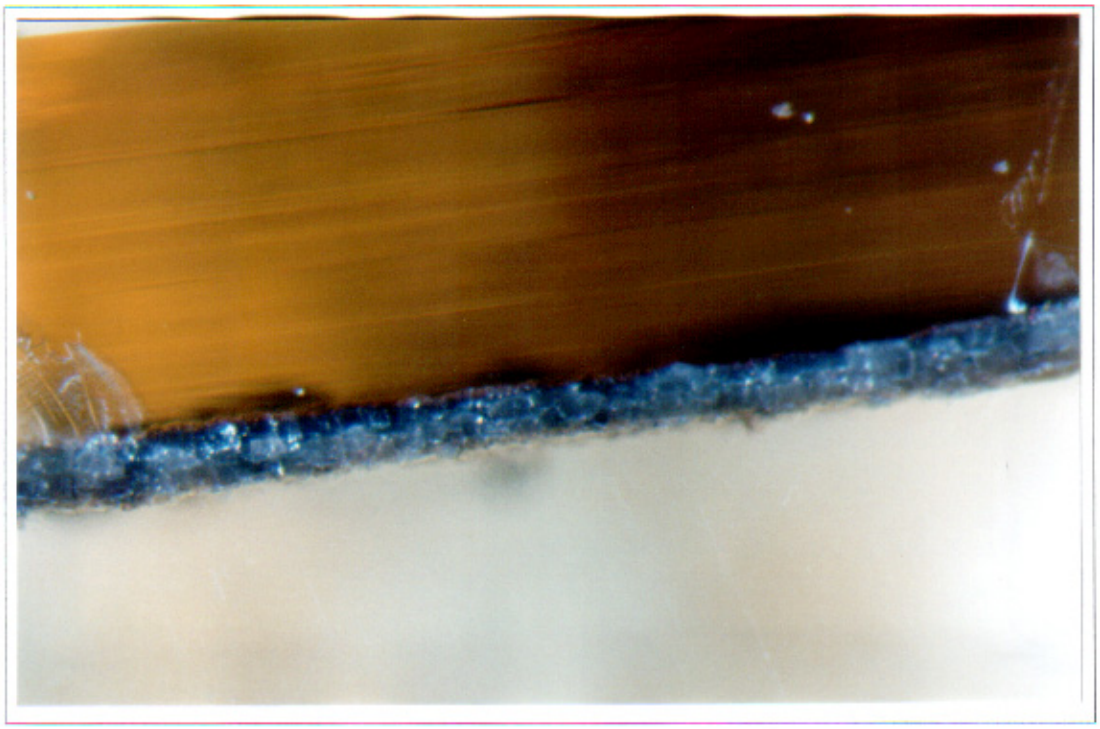

1 mm



Photographie 5-3: Observation à la loupe binoculaire d'une section réalisée sur un verre orange de Tours (To6). Détail de la pellicule d'altération développée sur la face interne du vitrail soumise aux eaux de condensation. Noter la présence de piqûres éparses à la surface du verre. Noter également l'aspect lenticulaire de la pellicule d'altération encore dépourvue de fracturation.

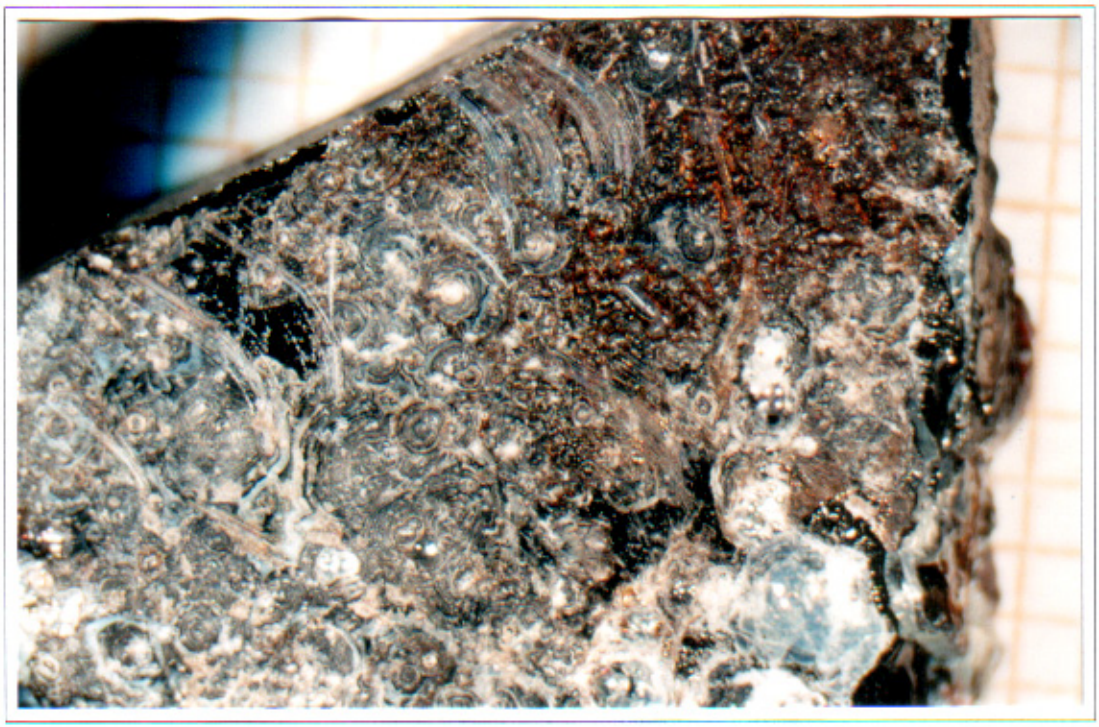
Photographie 5-4: Observation à la loupe binoculaire d'une section réalisée sur un verre orange de Tours (To6). Détail de la pellicule d'altération développée sur la face externe du vitrail soumise aux agents atmosphériques et provoquant l'opacification du verre. Noter l'étendue de l'altération comparée à celle observée sur la face interne.

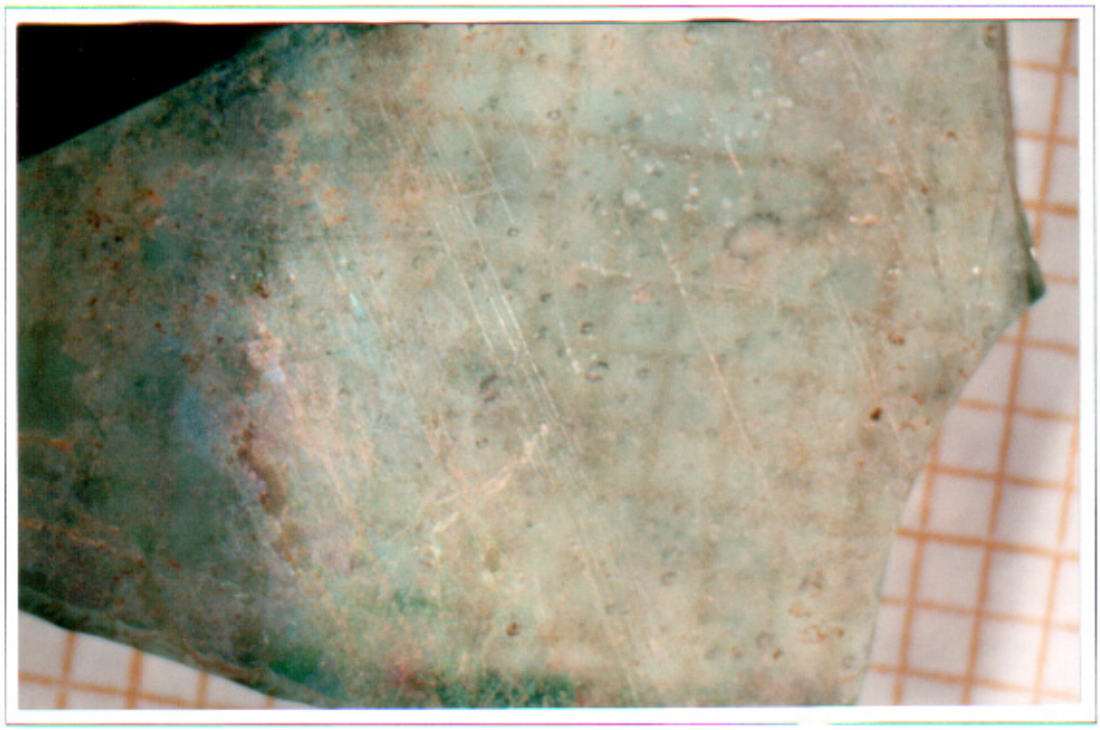




Photographie 5-5: Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Noter la complète opacification du verre et la présence de puits de corrosion. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm.

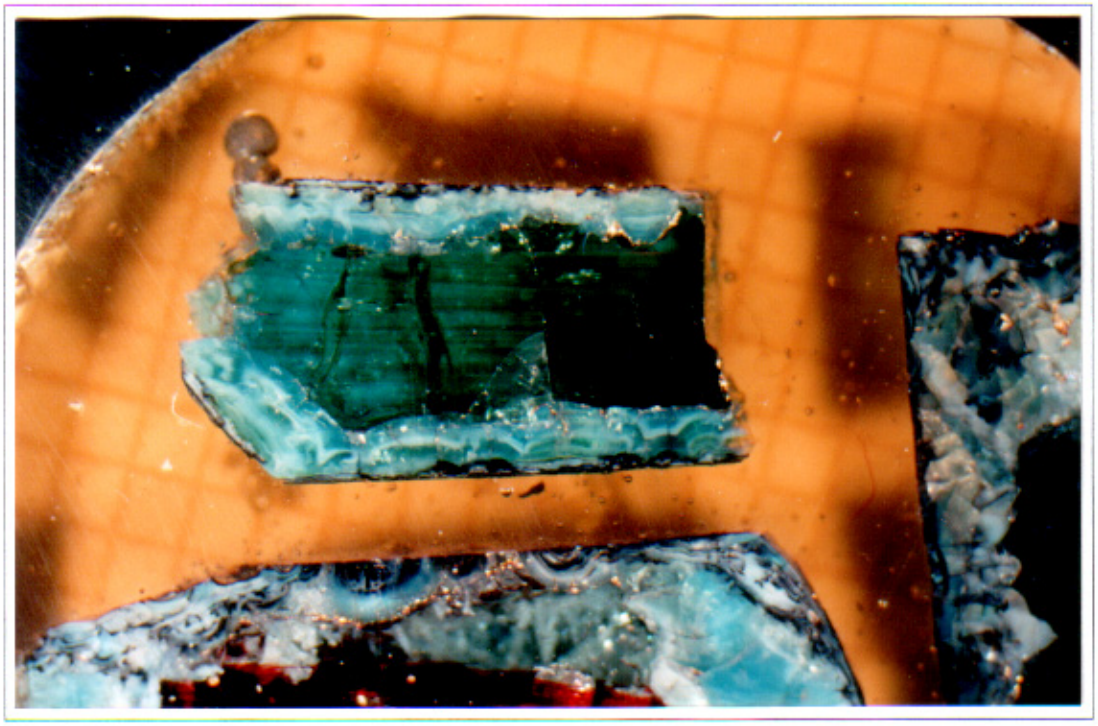
Photographie 5-6: Vue à la loupe binoculaire de l'état de surface d'un verre archéologique sodique incolore de Rouen (RIb). Noter la présence d'une fine couche de corrosion donnant naissance à des phénomènes d'irisation. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm.

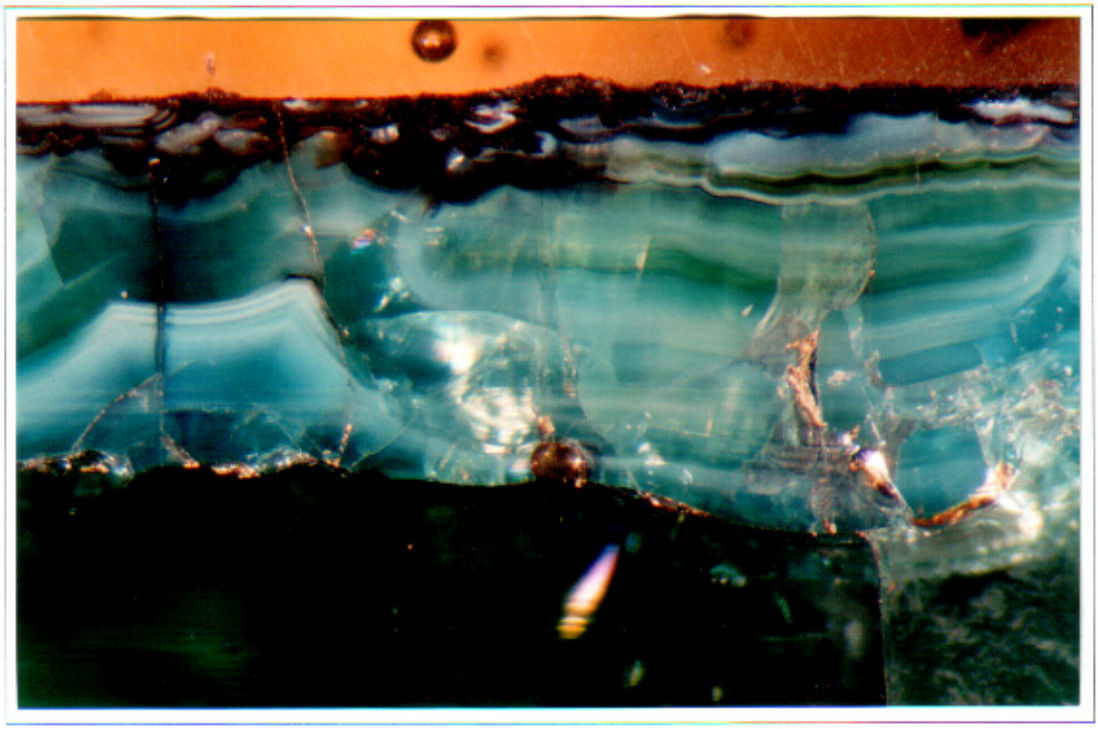




Photographie 5-7: Vue en section d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Noter la présence d'une épaisse pellicule d'altération (»1mm) d'aspect laiteux et entourant le fragment. La pellicule d'altération d'un verre rouge (DR en bas du cliché) et d'un verre bleu (DB à droite du cliché) de Digne est également visible sur ce cliché. Les carrés en arrière plan du cliché ont une dimension de 1mm×1mm. Les parties dorées visibles sur les différents échantillons sont des reliquats de la métallisation à l'or effectuée pour les analyses SIMS.

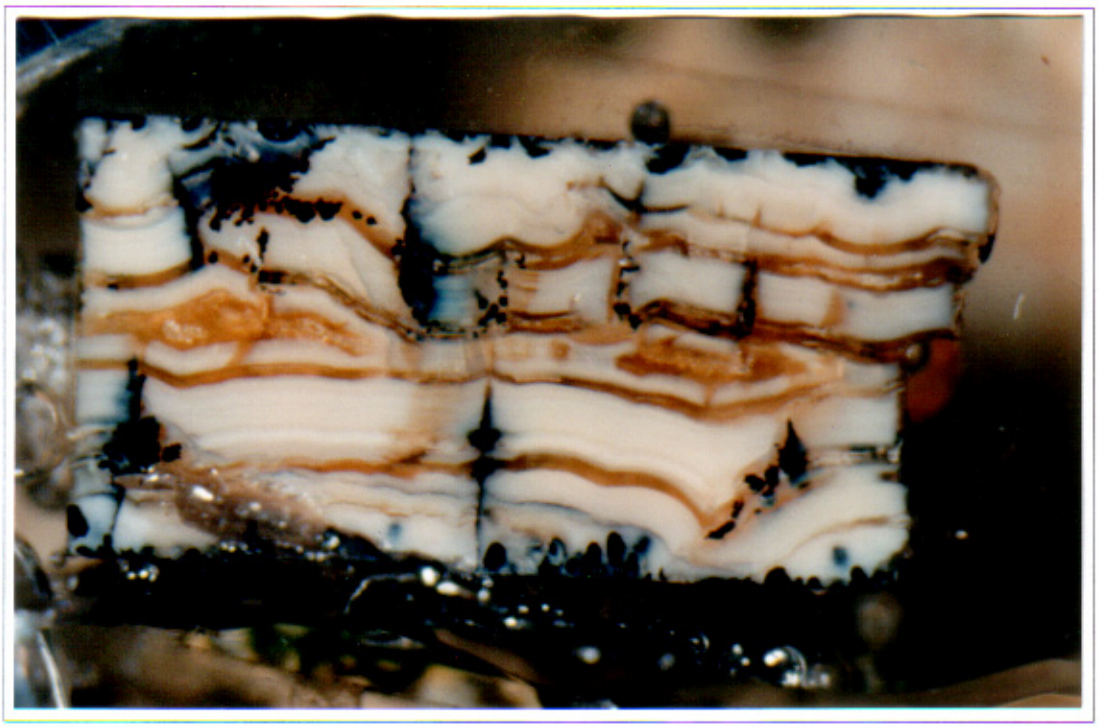
Photographie 5-8: Vue en section d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Détail de la pellicule d'altération. Noter la présence d'une lamination sub-parallèle à la surface ainsi que la présence de produits noirs localisés à proximité de celle-ci. Les fractures observées ont essentiellement été acquises lors de la confection de l'échantillon. Les parties dorées visibles sur les différents échantillons sont des reliquats de la métallisation à l'or effectuée pour les analyses SIMS.

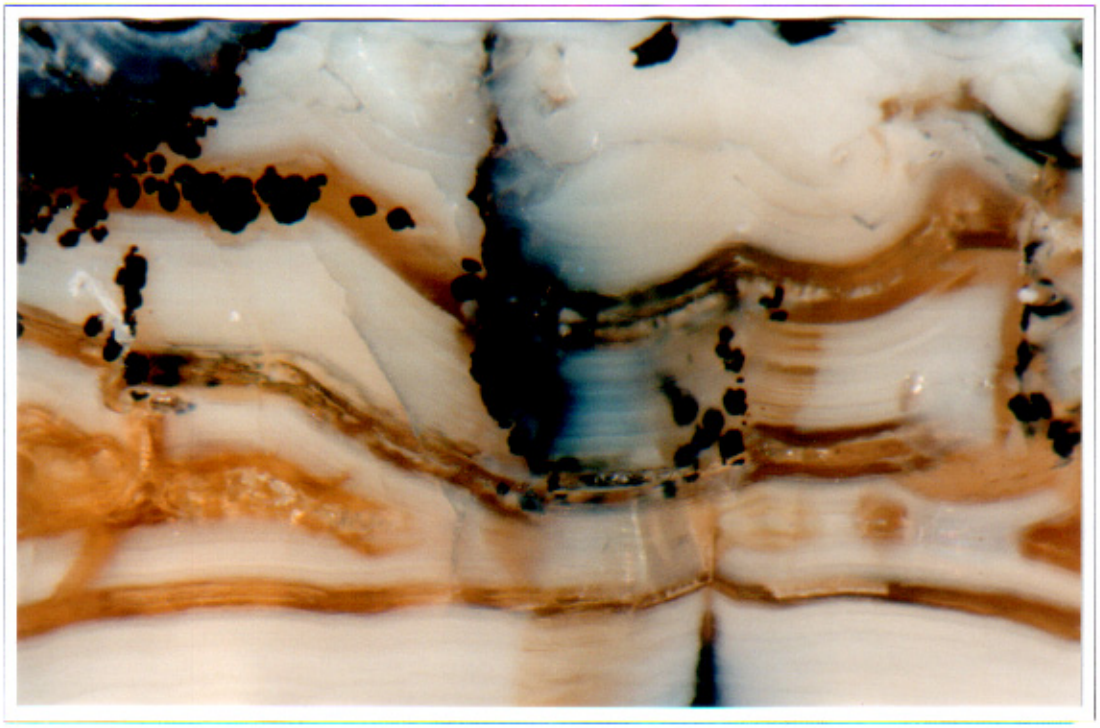




Photographie 5-9: Vue globale et en section d'un verre archéologique potassique de Rouen (RA) entièrement altéré. Noter la présence d'une lamination sub-parallèle à la surface ainsi que la présence de produits noirs localisés à proximité de celle-ci et à l'intérieur des quelques rares micro-fractures. Noter également la présence d'un reliquat de verre sain orange au centre du verre.

Photographie 5-10: Vue en section d'un verre archéologique potassique de Rouen (RA) entièrement altéré. Détail de la pellicule d'altération. Noter l'organisation dendritique des produits noirs localisés à proximité de la surface et des quelques rares micro-fractures.



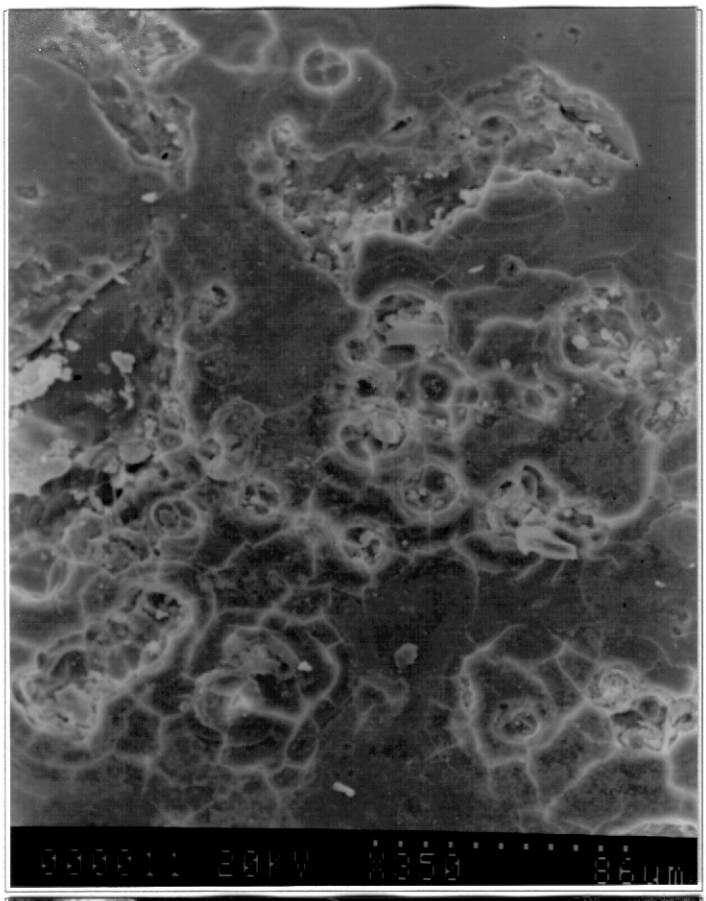


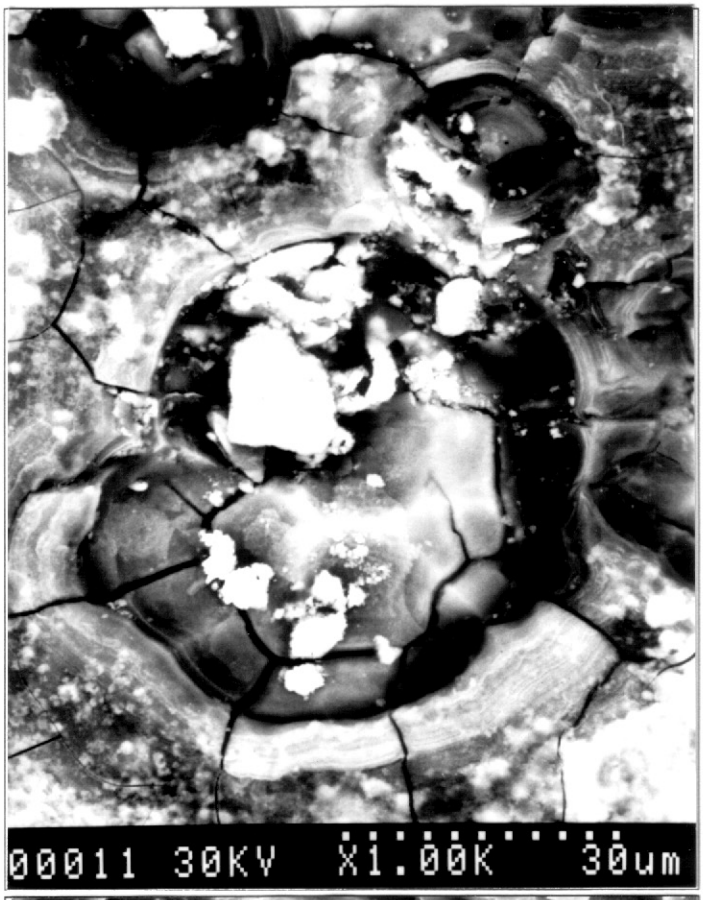
Photographie 5-11: Vue de surface d'un verre orange de Tours (To6) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Noter la présence de micro-cratères dispersés à la surface. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 350.

Photographie 5-12: Vue de surface d'un verre bleu d'Oppenheim (Op3) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 20.

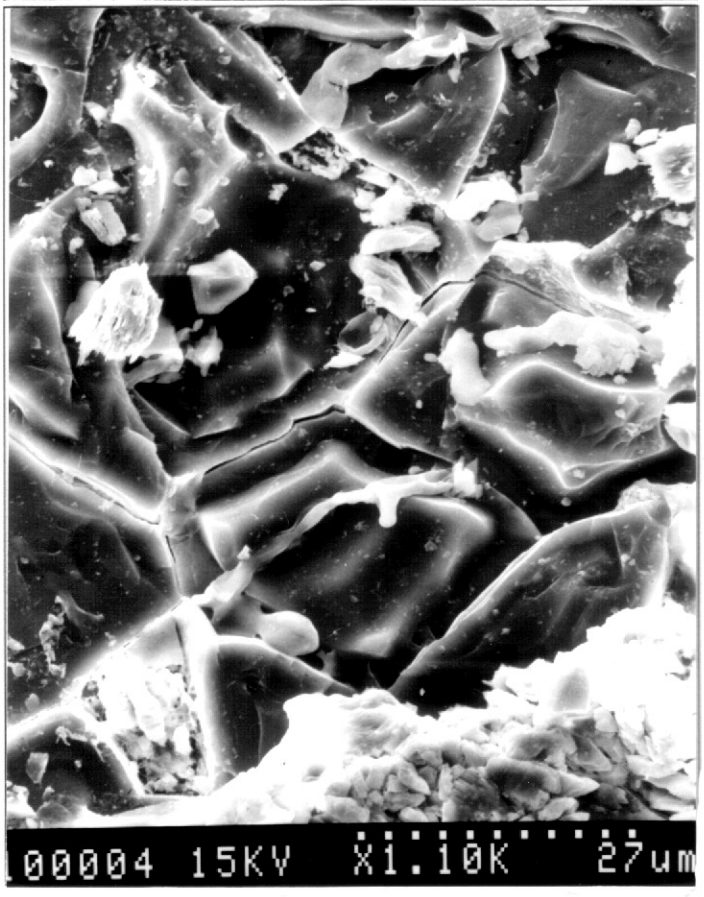
Photographie 5-13: Vue de surface d'un verre orange de Tours (To6) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Noter la présence de micro-cratères s'organisant de façon concentrique, dévoilant une lamination. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 000.

Photographie 5-14: Vue de surface d'un verre orange de Tours (To6) montrant la pellicule d'altération issue de l'attaque par les agents atmosphériques de la face externe du vitrail. Noter la présence d'un réseau polygonal de micro-fractures affectant la pellicule d'altération. Noter également la présence de micro-organismes. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 100.




00011 30KV X1.00K 30um


000018 15KV X20.0 1.50mm

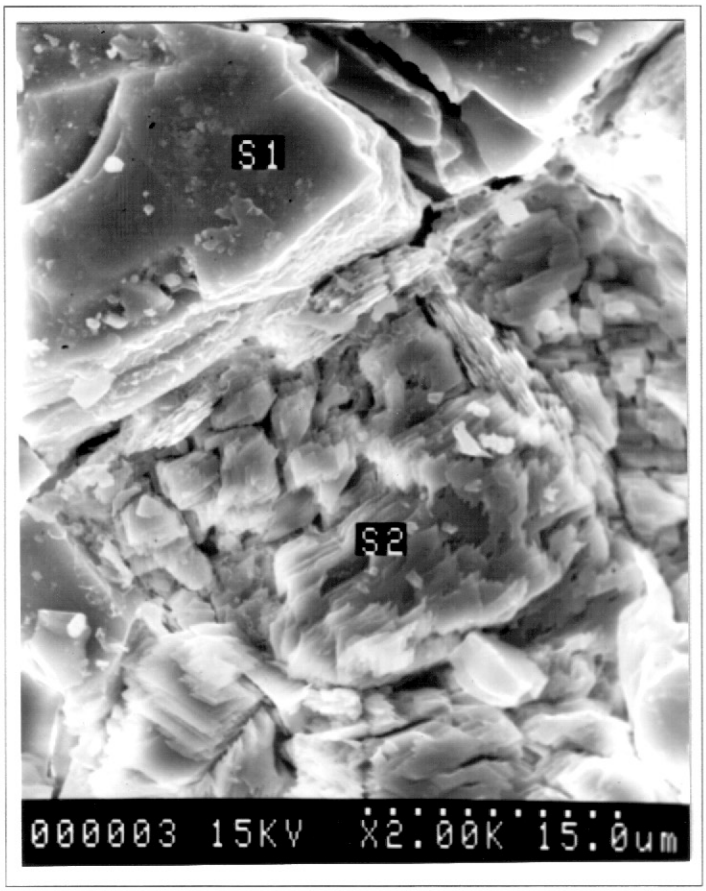

00004 15KV X1.10K 27um

Photographie 5-15: Vue à fort grossissement des produits d'altération présents à la surface d'un verre orange de Tours (To6). S1) correspond à un gel hydraté riche en silice et S2) marque la présence de cristaux de gypse (CaSO4.2H2O). Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 000.

Photographie 5-16: Vue en détail de cristaux de gypse (CaSO4.2H2O) formés à la surface d'un verre orange de Tours (To6). Noter la structure en feuillets caractéristique du gypse. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 3 000.

Photographie 5-17: Vue en détail de cristaux de calcite (CaCO3) formés à la surface d'un verre bleu d'Oppenheim (Op3). Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 000.

Photographie 5-18: Vue en détail de cristaux de syngénite (K2Ca(SO4)2-H2O) formés à la surface d'un verre vert de Meissen (Me). Noter la structure tabulaire des cristaux de syngénite. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 800.


S1
S2
000003 15KV X2.00K 15.0um


000011 15KV X2.00K 15.0um


00009 15KV X3.00K 10.0um

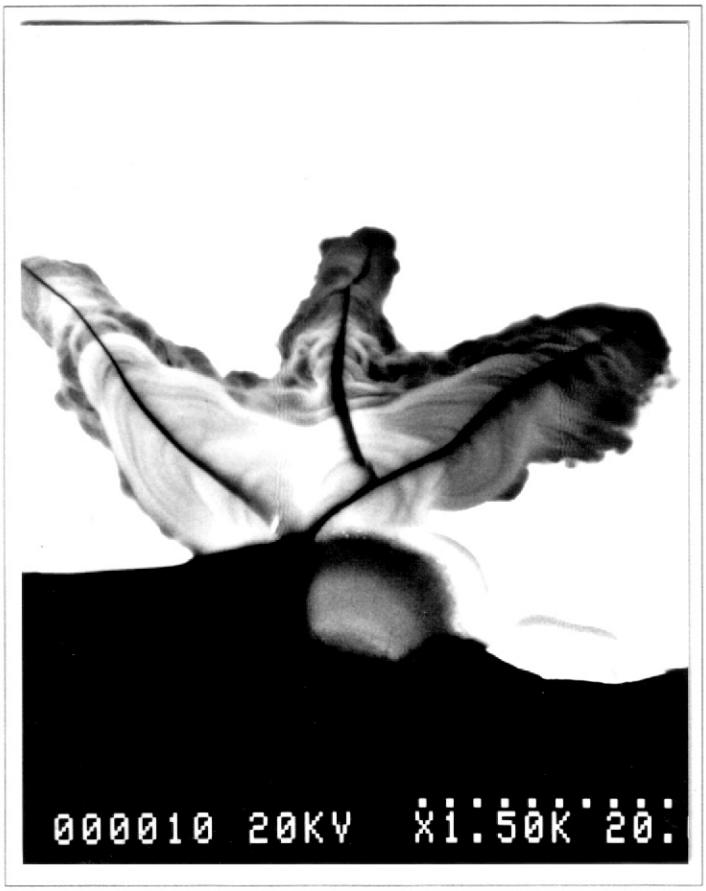

0007 15KV X800 38um

Photographie 5-19: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face interne du vitrail soumise aux eaux de condensation. Le verre sain apparaît en blanc. Noter la présence de fractures radiaires et de lamines centrées sur celles-ci. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 500.

Photographie 5-20: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face interne du vitrail soumise aux eaux de condensation. Le verre sain apparaît en blanc. L'altération est à un stade plus avancé que celui observé sur la Photographie 5-19. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 400.

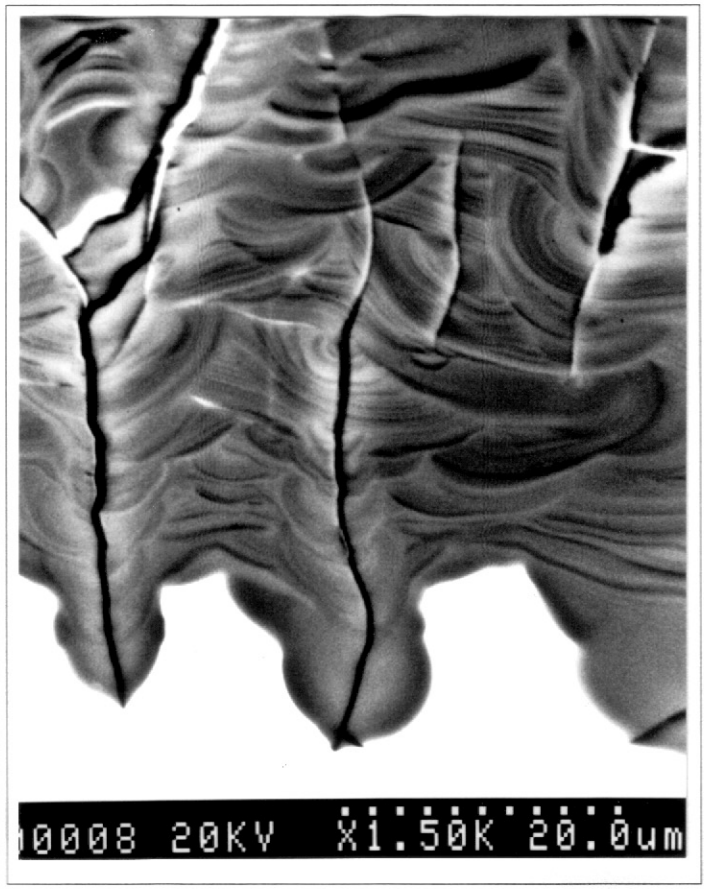
Photographie 5-21: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face externe du vitrail soumise aux agents atmosphériques. Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence de deux réseaux de micro-fractures: le premier, parallèle à la surface, est très ouvert et contient des produits précipités de type gypse ou calcite. Le second, perpendiculaire à la surface, est quasiment dépourvu de matière. Noter l'étendue de la pellicule d'altération par comparaison aux faces internes soumises aux eaux de condensation. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 500.

Photographie 5-22: Vue en section de l'altération d'un verre orange de Tours (To6). Face externe du vitrail soumise aux agents atmosphériques. Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Détail du réseau de fractures perpendiculaires à la surface. Noter le contrôle de la fracturation sur l'avancée de l'altération ainsi que la lamination centrée sur ces fractures et attestant de phénomènes diffusionnels. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 500.


000010 20KV X1.50K 20.


0031 15KV X500 60um


000017 15KV X400 75um

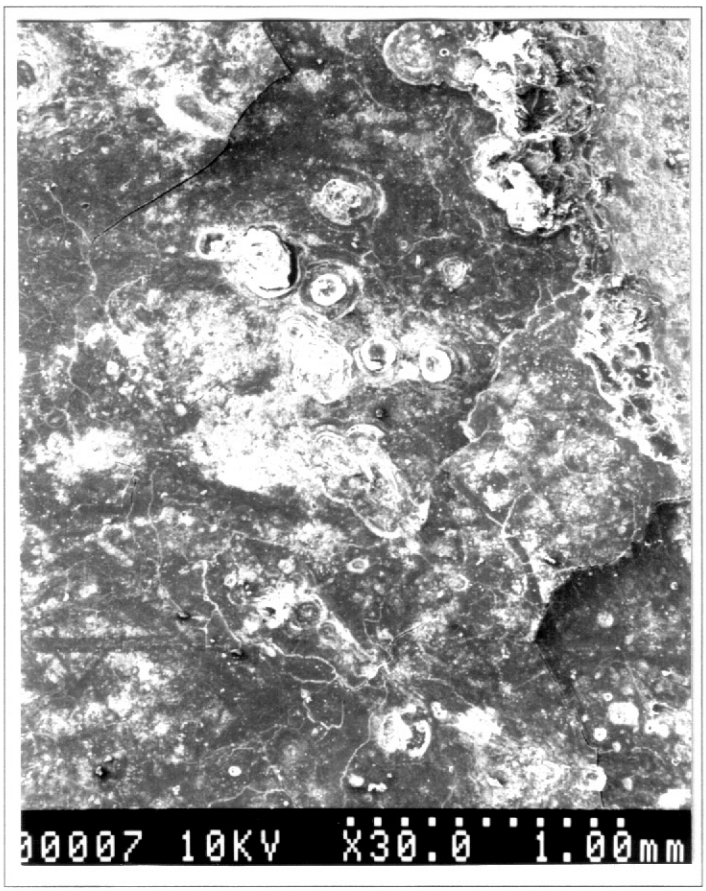

0008 20KV X1.50K 20.0um

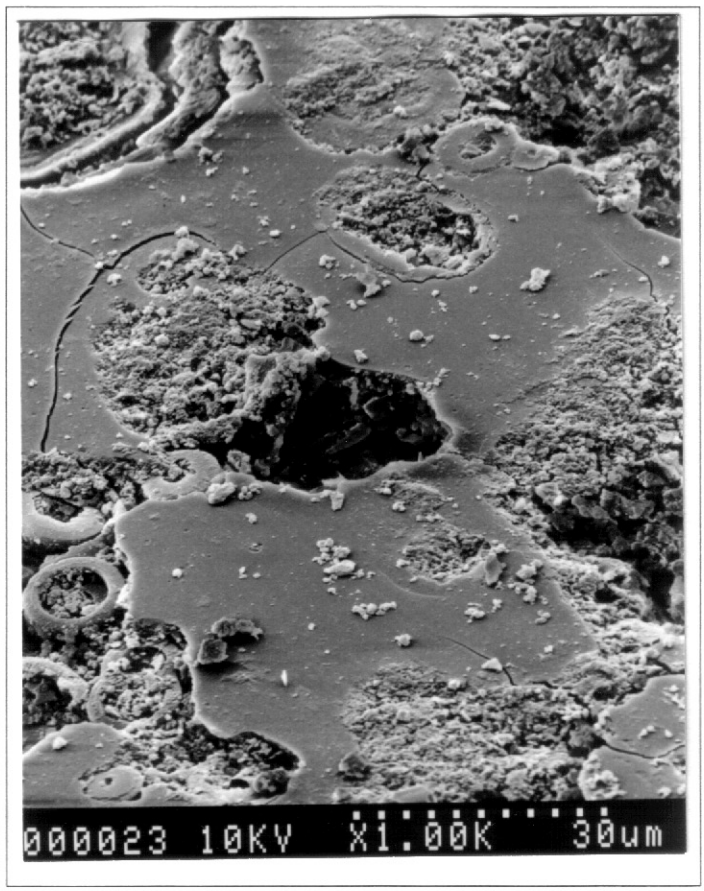
Photographie 5-23: Vue de surface d'un verre archéologique potassique rouge de Digne (DR). Noter la présence d'une pellicule d'altération homogène mais présentant quelques cratères dispersés à la surface. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 30.

Photographie 5-24: Vue de surface d'un verre archéologique potassique rouge de Digne (DR). Détail de la pellicule d'altération. Noter l'organisation de la pellicule d'altération sous la forme d'une alternance de feuillets micrométriques. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 100.

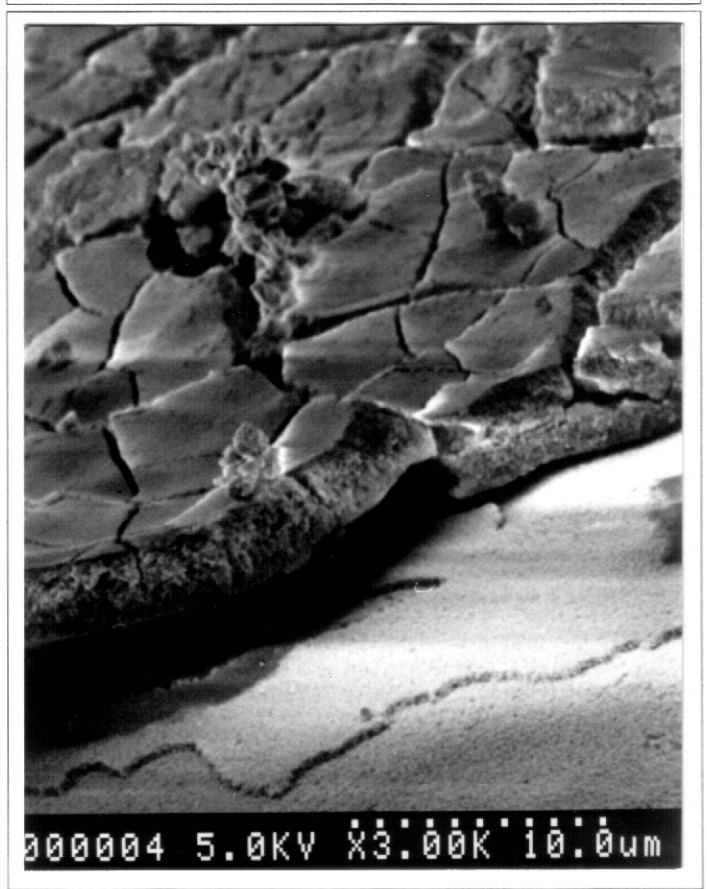
Photographie 5-25: Vue de surface d'un verre archéologique sodique bleu pâle de Rouen (RBa). Noter la présence d'une pellicule d'altération étendue sur toute la surface et parsemée de micro-puits de corrosion. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 000.

Photographie 5-26: Vue de surface d'un verre archéologique sodique incolore de Rouen (RIa). Noter la présence d'une fine pellicule d'altération fracturée. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 3 000.


00007 10KV X30.0 1.00mm


000023 10KV X1.00K 30um


00006 10KV X1.10K 27um

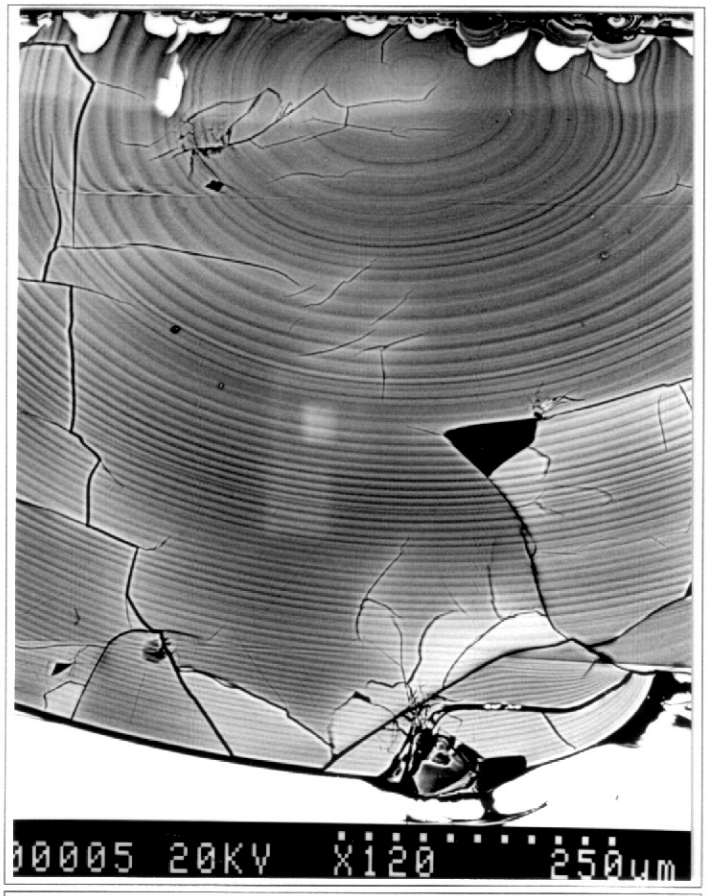

000004 5.0KV X3.00K 10.0um

Photographie 5-27: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique rouge de Digne (DR). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter i) l'importance de l'épaisseur de la pellicule d'altération par comparaison à celle des verres soumis aux agents atmosphériques, ii) l'absence de fracturation dans la pellicule d'altération (les fractures visibles ont été acquises lors de la confection de la section polie), iii) la présence d'une lamination concentrique autour du point d'attaque ainsi que iv) la présence à la surface de phases lourdes concentrant particulièrement le manganèse. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 120.

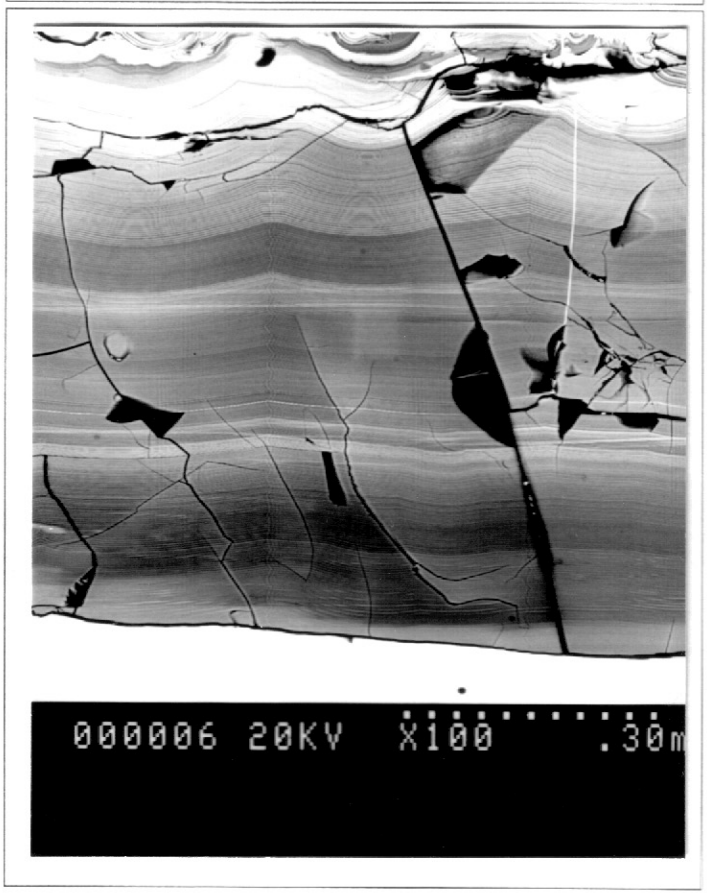
Photographie 5-28: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la régularité de l'altération composée de lamines sub-parallèles à la surface et de rythmicités différentes. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 100.

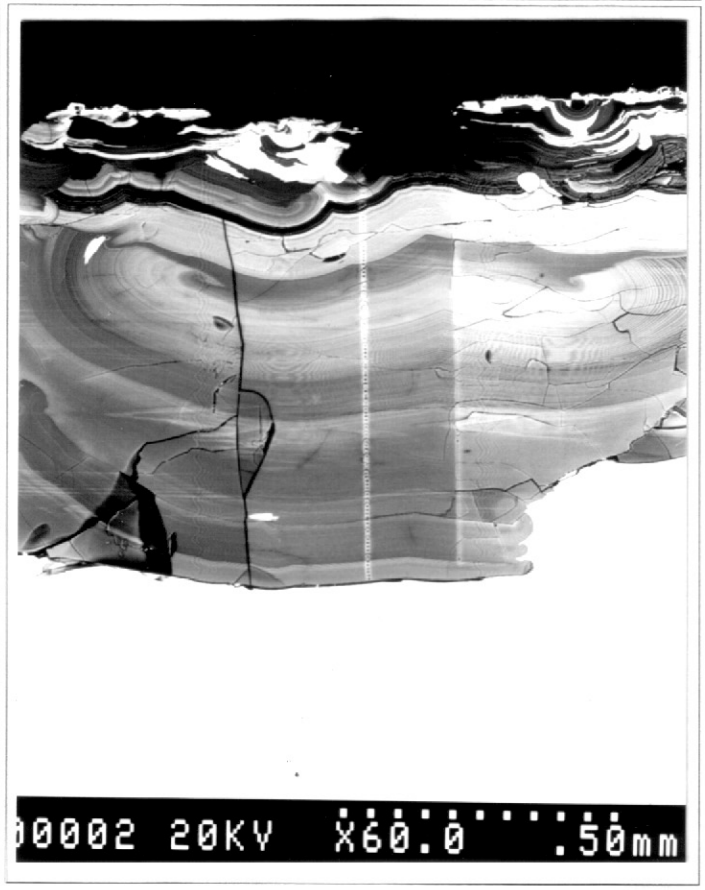
Photographie 5-29: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence d'un nombre important de fronts d'altération interférant entre eux et donnant naissance à des figures de discordance. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 120.

Photographie 5-30: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence des traces laissées par le faisceau de la sonde électronique indiquant la manière dont les profils chimiques ont été réalisés. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 60.


00005 20KV X120 250µm


00024 20KV X120 250µm


000006 20KV X100 .30m

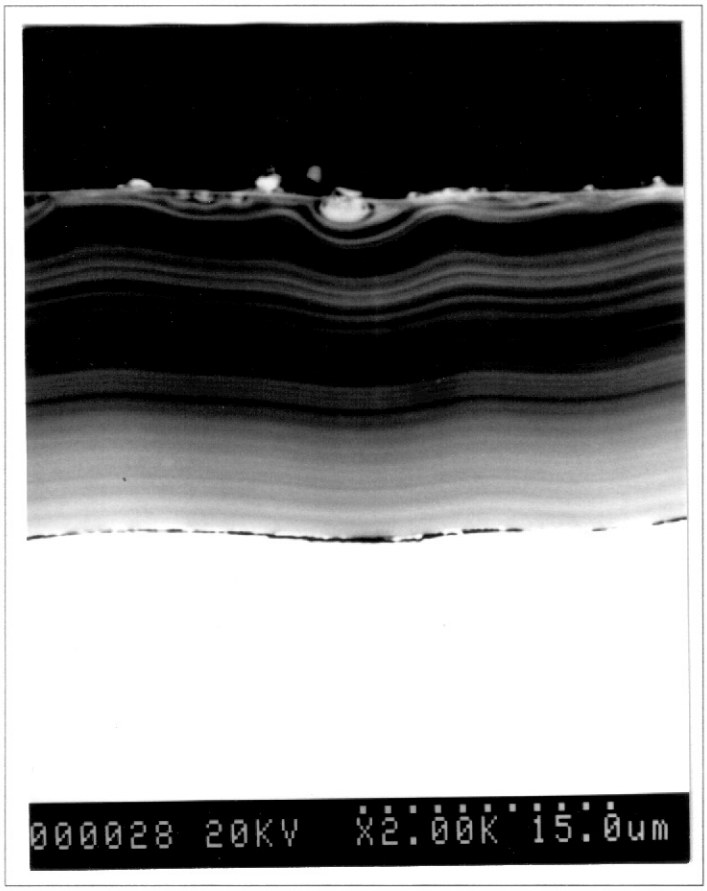

00002 20KV X60.0 .50mm

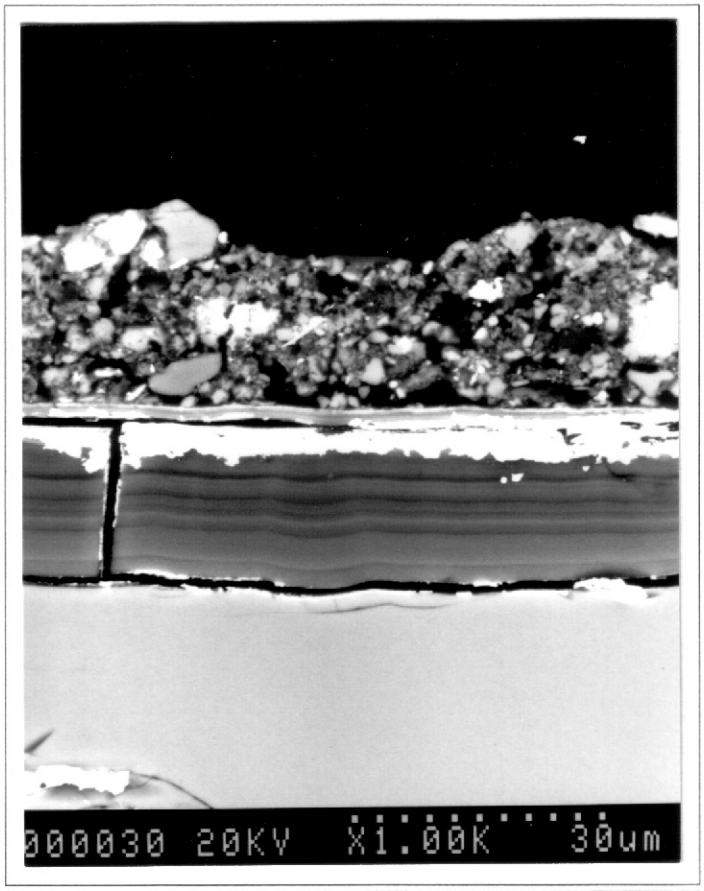
Photographie 5-31: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique sodique bleu pâle de Rouen (RBa). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter i) la présence de lamines sub-parallèles à la surface et ii) l'absence de fracturation Noter également la similitude de la pellicule d'altération avec celle observée sur les vitraux archéologiques potassiques. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 000.

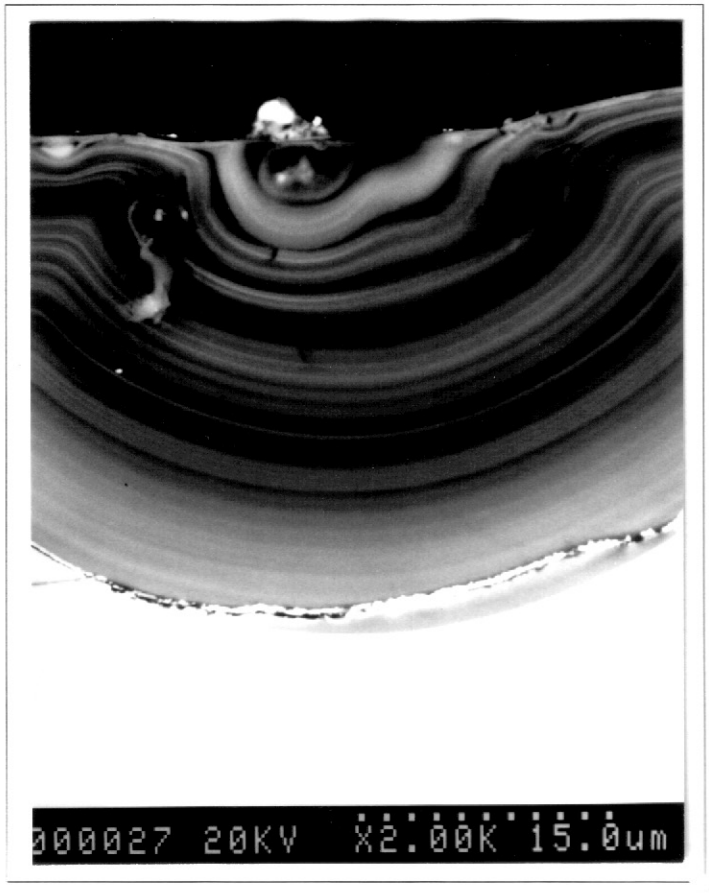
Photographie 5-32: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique sodique bleu pâle de Rouen (RBa). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence d'une lamination concentrique autour du point d'attaque. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 000.

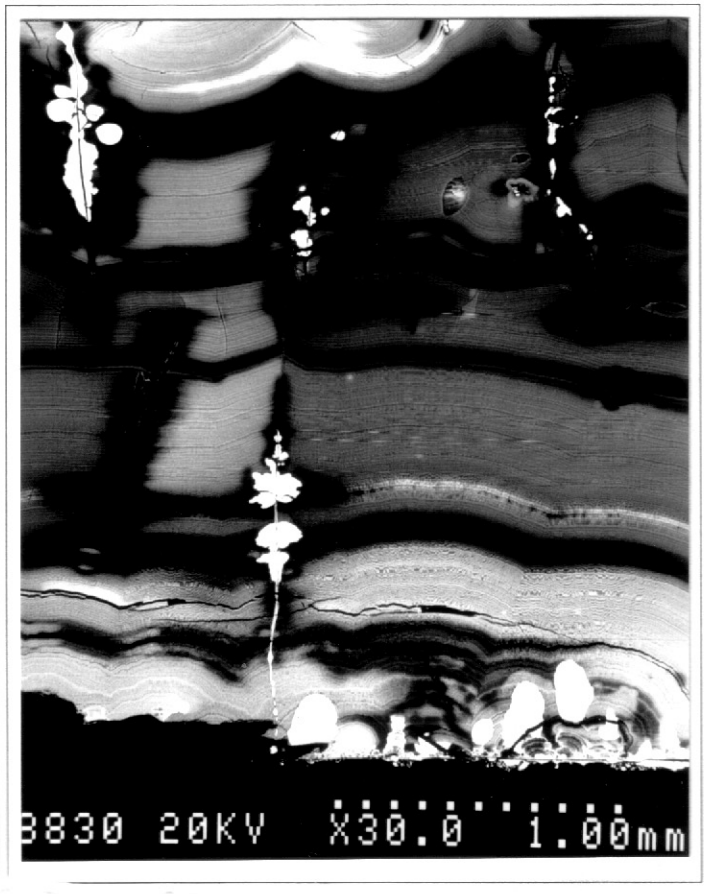
Photographie 5-33: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique sodique incolore de Rouen (RIa). Le verre sain apparaît en blanc au bas du cliché, la pellicule d'altération est grise. Noter la présence de grisailles à la surface. La partie blanche visible à proximité de la surface est un reliquat de la métallisation à l'or effectuée pour les analyses SIMS. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 000.

Photographie 5-34: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique entièrement altéré de Rouen (RA). Noter l'étendue de l'altération qui a affecté l'ensemble du verre et qui est à comparer à l'altération observée sur les verres sodiques provenant du même site. Noter également la présence de lamines sub-parallèles à la surface ainsi que la présence de phases lourdes riches en manganèse à proximité de celle-ci ou des quelques rares micro-fractures. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 30.


000028 20KV X2.00K 15.0um


000030 20KV X1.00K 30um


000027 20KV X2.00K 15.0um

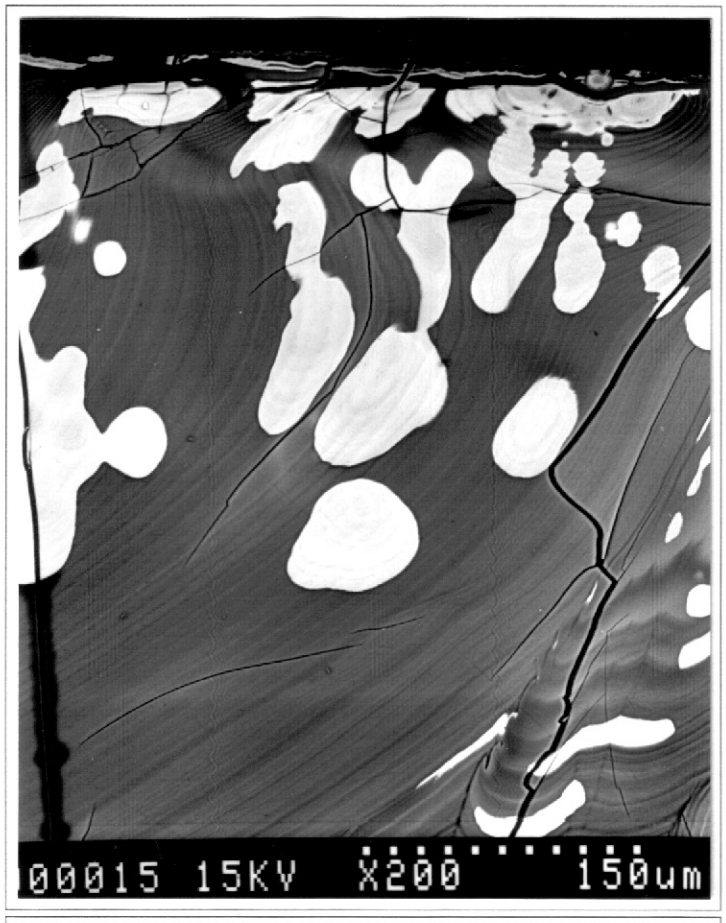

3830 20KV X30.0 1.00mm

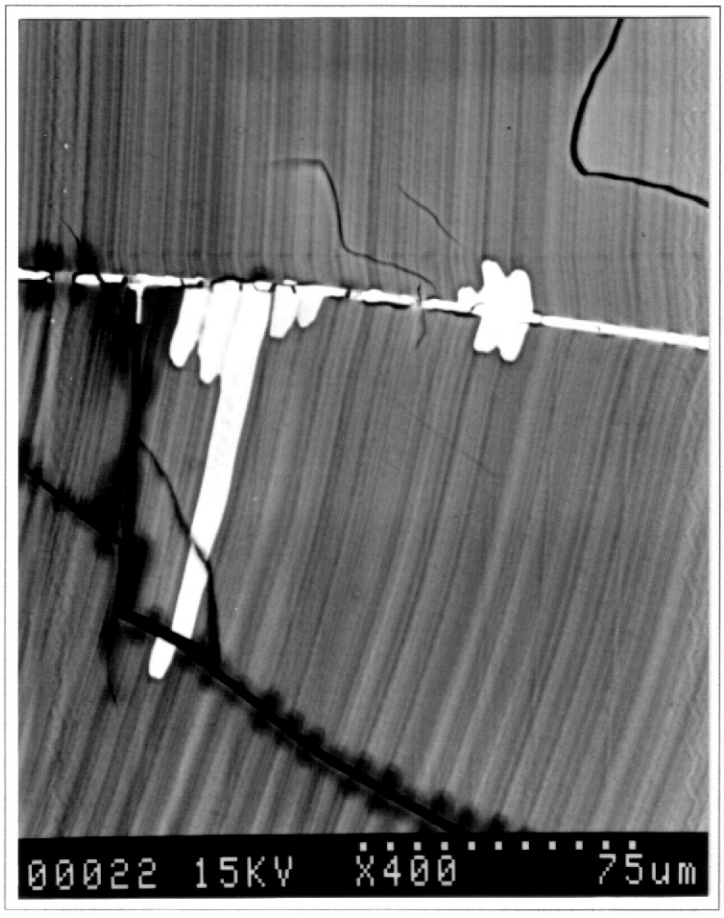
Photographie 5-35: Vue en section de l'altération à proximité de la surface. Verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Noter la présence de phases claires enrichies en manganèse et s'organisant de façon concentrique. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 200.

Photographie 5-36: Vue en section de l'altération à proximité de la surface. Verre archéologique potassique vert de Rouen (RV). Noter la présence de phases claires enrichies en manganèse et croissant à l'intérieur de la lamination. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 220.

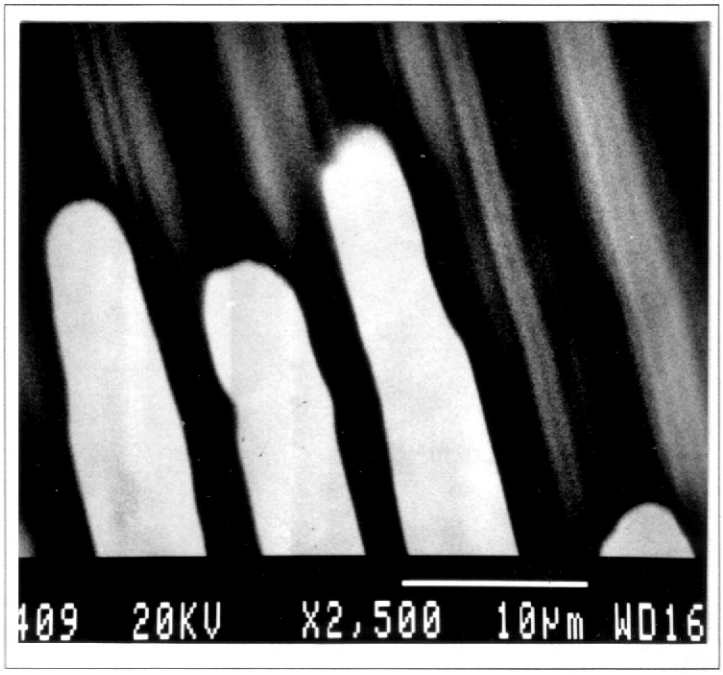
Photographie 5-37: Vue en section de l'altération à proximité d'une micro-fracture. Verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Noter, à l'intérieur de la fracture, la présence de phases claires enrichies en manganèse et croissant à l'intérieur de la lamination. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 400.

Photographie 5-38: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique bleu de Digne (DB). Les lamines claires sont elles-mêmes constituées d'une succession de lamines de taille inférieure. Noter la configuration des phases lourdes enrichies en manganèse qui croissent à l'intérieur des lamines sombres constituées essentiellement de silice hydratée. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 500.


00015 15KV X200 150um


00022 15KV X400 75um

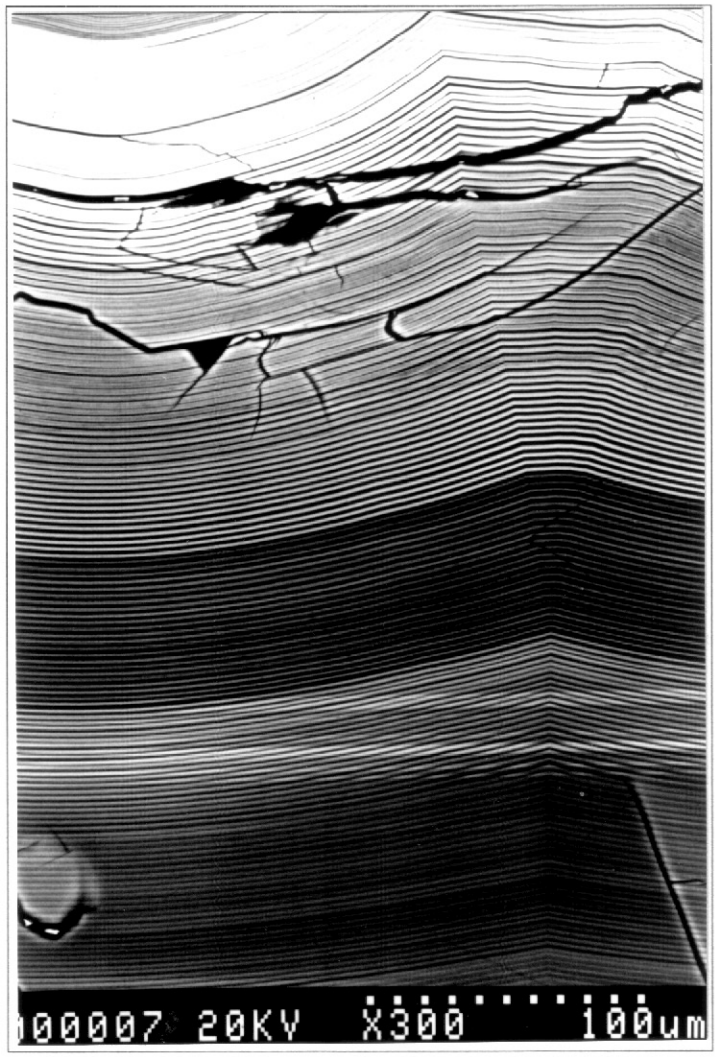

8805 20KV X220 136um

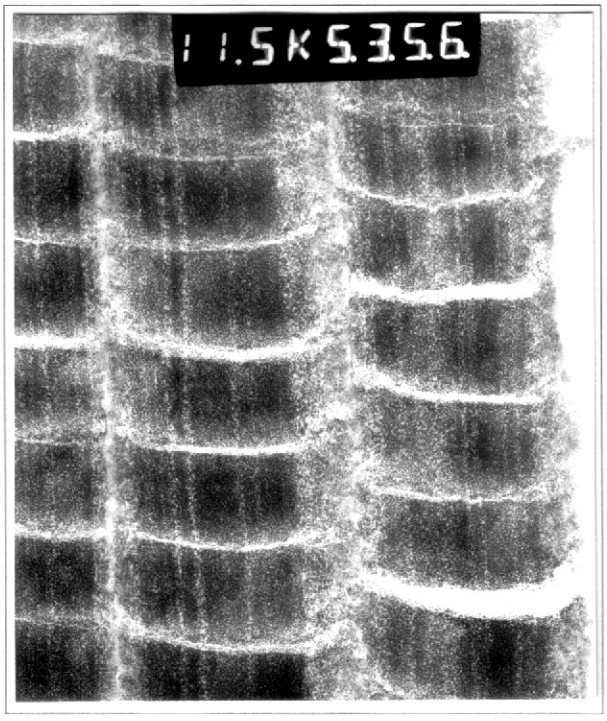

409 20KV X2,500 10µm WD16

Photographie 5-39: Vue en section de l'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Détail de la lamination qui s'organise très régulièrement en figures parallèles de rythmicités différentes. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 300.

Photographie 5-40: Vue de la structure de la pellicule d'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Coupe ultra-mince. Noter la présence à l'échelle nanométrique d'une alternance de lamines de densités différentes et marquées par des séparations franches. Les phases les plus denses sont les plus sombres. La fracturation perpendiculaire à la lamination a été acquise lors de la confection de la coupe. Cliché MET au grossissement 11 500 (1cm≈0,9µm).

Photographie 5-41: Vue de la structure de la pellicule d'altération d'un verre archéologique potassique vert de Digne (DV). Echantillon aminci ioniquement. Noter la présence de lamines de rythmicités différentes. Cliché MET au grossissement 31 000 (1cm≈0,3µm).


100007 20KV X300 100um


11.5K5356


31.0K0003

Chapitre 6:
Altération expérimentale de verres modèles

6. Altération expérimentale de verres modèles

La première partie de ce travail a consisté à présenter l'altération de verres médiévaux ayant subi différents modes d'altération. Ces verres altérés sur une période de plusieurs centaines d'années à plus d'un millénaire permettent de suivre le comportement de verres de compositions chimiques différentes en conditions naturelles de corrosion. Cependant, la généralisation des résultats obtenus sur ces verres médiévaux ne pourra s'effectuer qu'à la condition de i) cerner les mécanismes responsables de l'altération du verre, à savoir les mécanismes de dissolution et les mécanismes de formation de la pellicule d'altération, et ii) quantifier leurs cinétiques. Pour ceci, des expériences de lixiviation menées dans différentes conditions peuvent être employées. Ainsi, parallèlement à l'approche analogique qui consiste à étudier la corrosion des vitraux médiévaux, une approche expérimentale a été menée principalement sur trois verres de compositions différentes: un vitrail synthétique de composition analogue des vitraux potassiques et deux verres de stabilisation de déchets ultimes confectionnés à partir de cendres de REFIOM[4]. Un verre calco-sodique destiné à suivre l'influence du remplacement potassium-sodium a également été étudié à travers quelques expériences de lixiviation.

Les tests de lixiviation menés sur ces quatre verres ont été réalisés en mode statique, i.e. en milieu fermé et non renouvelé. Ce protocole expérimental a été choisi car il permet de i) réaliser un bilan total de l'altération, ii) confronter l'analyse du solide et de la solution pour chaque condition d'altération et iii) favoriser le développement des pellicules d'altération par une atteinte relativement rapide de la saturation. Outre la composition chimique des verres, plusieurs paramètres influençant leur altération ont été testés. Ce sont le pH, la température, la surface spécifique et le temps de lixiviation. Les expériences à temps courts pour lesquelles le système se trouve encore éloigné de la saturation, doivent permettre de quantifier les mécanismes de dissolution du verre et les relâchements différentiels des éléments. Les expériences menées sur des temps plus longs permettent de suivre l'évolution de la couche d'altération, d'analyser sa composition et de quantifier le piégeage des éléments, et en particulier des éléments considérés comme polluants. A terme, la nature protectrice de la couche altérée pourra être discutée.

[4] REFIOM: Résidu d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères

Ces expériences de lixiviation seront finalement confrontées aux résultats obtenus en conditions naturelles d'altération afin de vérifier leur validité quant à la prédiction du comportement à long terme des verres testés.

Dans un premier temps, ce chapitre abordera l'évolution des éléments dans la solution, puis de la composition chimique et minérale des pellicules d'altération. Enfin, des profils en profondeur à la sonde ionique réalisés sur différents verres permettront de quantifier les phénomènes diffusionnels dans différentes conditions d'altération et au cours du temps.

6.1. Protocoles expérimentaux et analytiques. Traitement des données

L'ensemble des expériences de lixiviation de cette étude ont été menées en mode statique, i.e. sans renouvellement de la solution, et à pH non tamponné. La réalisation de tests de lixiviation en milieu fermé permet en effet d'établir un bilan de masse de l'altération en étudiant, pour chaque condition d'altération, la solution altérante et le solide.

6.1.1. Protocoles expérimentaux

Ces expériences viennent compléter les tests de lixiviation réalisés par Le Forestier (1996) sur le verre de stabilisation à 70% cendres.

6.1.1.1. Expériences de lixiviation en mode statique sur monolithe en milieu non agité

Le protocole utilisé dans cette étude est identique à celui décrit par Le Forestier (1996). Il consiste à plonger un monolithe de verre dans une solution altérante contenue dans un bêcher en Téflon étanche. Le verre est supporté par un panier en Téflon rigide et concave afin de minimiser la surface de contact (Figure 6-1).

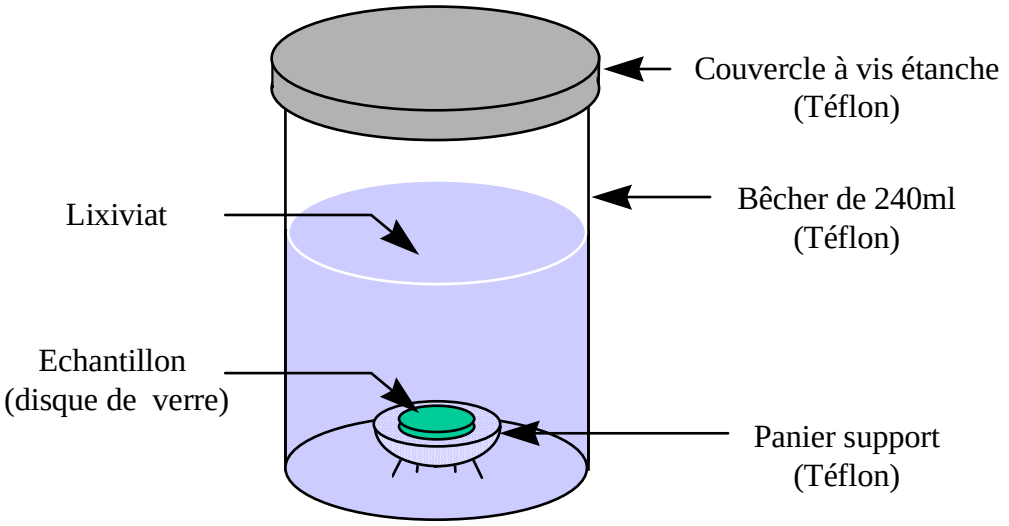


Figure 6-1: Représentation schématique du protocole de lixiviation sur monolithe de verre en milieu fermé non agité.

Le protocole expérimental peut être résumé de la façon suivante:

i) Lixiviat: 5 solutions de pH différents ont été sélectionnées:

- l'eau déminéralisée et distillée (ED) de pH~5,5 utilisée comme solution de référence,
- deux solutions basifiées à l'ammoniaque NH_4OH (pH = 8 et 10),
- une solution très acide (pH = 1) et une autre moyennement acide (pH = 3) réalisées à partir d'acide nitrique HNO_3 Suprapur®.

Le choix des solutions a été effectué de manière à éviter un apport d'ions déjà présents dans les verres. Ces solutions ont de plus été choisies pour leur caractère peu complexant, permettant d'appréhender en priorité les phénomènes liés au pH.

ii) Solide: Les verres étudiés sont au nombre de 4: un vitrail potassique, un vitrail calco-sodique, deux verres de stabilisation de cendres de dépoussiérage, un à 50%cendres de REFIOM et un à 70% de cendres de REFIOM. Le verre calco-sodique a été soumis uniquement à une altération à 80°C pendant 8 jours et à pH=1, ED et 10.

Avant chaque expérience, les échantillons ont été rincés à l'alcool puis séchés.

Il est à noter qu'à une condition expérimentale correspond un échantillon de verre.

iii) Températures: 4 températures ont été retenues pour ces expériences: la température ambiante (20 ± 2°C), 40°C, 60°C et 80°C. Ces trois dernières températures ont été obtenues à l'intérieur d'étuves ventilées et thermorégulées.

iv) Durées de lixiviation: 12 heures, 1, 2, 4, 8, 14, 37, 56, 107 et 181jours

v) Rapport surface spécifique / volume de la solution = 0,1cm^{-1}, conduisant à des volumes de 176ml pour le vitrail potassique et le vitrail calco-sodique, 183ml pour le déchet vitrifié à 50%cendres et 186ml pour le déchet vitrifié à 70%cendres.

vi) Remarques: Les échantillons de verre étant en nombre limité, l'ensemble des conditions d'altération n'a pas été appliqué systématiquement à chacun. Ainsi:

- Les expériences menées à 12h, 1, 2 et 4 jours ont été réalisées uniquement à 80°C.
- Les expériences à 8 jours ont été menées à pH=1, 3, ED, 10 tandis que les expériences à 37, 107 et 181 jours l'ont été à pH=1, ED, 8, 10.
- Les expériences sur vitrail sodique ont été réalisées à 80°C pendant 8 jours et à pH=1, ED et 10.
- Pour les expériences à 37 et 107 jours, seul le prélèvement de la solution a été réalisé. Les solides correspondants ont été retirés de la solution lors de l'arrêt de l'expérience menée sur 181 jours.

6.1.1.2.Expériences de lixiviation en mode statique sur verre broyé en milieu agité

Ces expériences ont été réalisées sur le vitrail potassique et le déchet vitrifié à 70% de cendres. Elles ont été menées pour tester l'influence de la surface spécifique sur l'altération du verre. Ces expériences sont essentiellement destinées à étudier le comportement à l'altération de déchets vitrifiés utilisés en tant que granulats. Le protocole expérimental est représenté par la Figure 6-2.

Le protocole expérimental est le suivant:

i) Lixiviat: 4 solutions de pH différents ont été utilisées:

- l'eau déminéralisée et distillée (ED) de pH~5,5 utilisée comme solution de référence,
- une solution basifiée à l'ammoniaque (NH_4OH) de pH = 10,
- une solution très acide (pH = 1) et une autre moyennement acide (pH = 3) réalisées à partir d'acide nitrique Suprapur®.

  Afin d'éviter le dépôt du verre au fond du réacteur, chaque solution est agitée de façon continue et unidirectionnelle (≈ 200 tr/min) avec un barreau aimanté recouvert de Téflon (Figure 6-2).

ii) Solide: 2 compositions ont été testées: le vitrail potassique de fraction <80µm et le verre de stabilisation à 70%cendres de fractions <80µm et 125-175µm.

iii) Températures: 3 températures ont été retenues pour ces expériences: la température ambiante (20 ± 2°C), 60°C et 80°C. Ces deux dernières températures ont été obtenues à l'intérieur d'étuves ventilées et thermorégulées.

iv) Durées de lixiviation: 14 et 28 jours

v) Rapport surface spécifique / volume de la solution: le volume de la solution et la masse de verre ont été conservés par rapport aux expériences sur monolithe. Le volume de solution et la masse de verre pour les expériences sur vitrail potassique sont respectivement 176ml et 6g, donnant un rapport S/V de 28,3cm^{-1} pour la fraction <80µm. Pour le verre de stabilisation à 70% cendres, le volume de solution est de 186ml et la masse de verre est égale à 6,2g, conduisant à un rapport S/V de 29,7cm^{-1} pour la fraction <80µm et 7,3cm^{-1} pour la fraction 125-175µm.

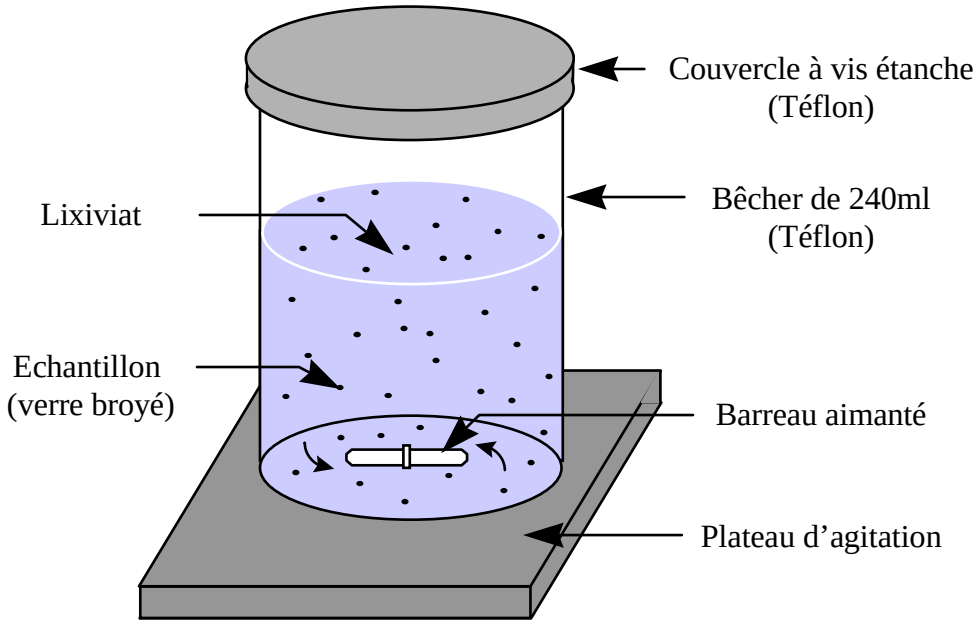


Figure 6-2: Représentation schématique du protocole de lixiviation sur verre broyé en mode statique et agité.

6.1.1.3.Description des verres utilisés

Deux verres modèles de composition analogue aux vitraux médiévaux ont été utilisés dans cette étude (Tableau 6-1). Le premier verre qui sera appelé par la suite Vit.K est un vitrail potassique synthétique dopé en éléments polluants tels que Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn. Sa composition en éléments majeurs est semblable aux vitraux potassiques de Digne. Le second verre appelé Vit.Na est destiné à suivre l'influence du remplacement d'un alcalin (K) par un alcalin de rayon ionique inférieur (Na) dans des matrices relativement semblables, et donc de suivre le rôle joué par ces éléments lors de l'altération des verres. Il est à noter que ce verre n'est pas analogue des vitraux médiévaux sodiques qui sont beaucoup moins calciques et par conséquent mieux polymérisés. Son degré de polymérisation le rapproche plutôt des vitraux potassiques. Seules trois expériences à 80°C et 8 jours ont été réalisées sur ce verre à pH=1, ED et 10.

Parallèlement à l'étude de ces verres modèles, des expériences de lixiviation ont été réalisées sur deux verres de stabilisation élaborés à partir de déchets ultimes de l'incinération d'ordures ménagères. Ces déchets ultimes encore appelés REFIOM sont des cendres issues du dépoussiérage d'électro-filtres situés sur le circuit des fumées produites par l'incinération de déchets ménagers. La minéralogie et la chimie de ces REFIOM ont été décrites par Le

Forestier (1996). Les verres de stabilisation appelés 50%cendres et 70%cendres contiennent respectivement 50% et 70% de cendres de dépoussiérage, le complément étant réalisé avec des adjuvants, principalement de la silice (sable) et du bicarbonate de sodium. Leur composition chimique est résumée dans le Tableau 6-1.

Tous ces verres ont été confectionnés par l'entreprise Corning située à Fontainebleau. Ils ont été obtenus par fusion à environ 1400°C, trempe et recuit. Ils sont entièrement amorphes et homogènes en compositions.

Majeurs (Ox.%)	**Déchet vitrifié (50%cendres)**	**Déchet vitrifié (70%cendres)**	**Vitrail potassique**	**Vitrail sodique**
SiO_2	62,6	52,3	52,19	54,53
Al_2O_3	9,1	12,5	2,39	2,71
Fe_2O_3	0,87	1,26	0,7	0,76
MnO	0,04	0,07	0,76	0,84
MgO	1,76	2,36	4,9	5,5
CaO	13,5	18,9	14,9	16,26
Na_2O	6,5	5,9	1,8	13,58
K_2O	2,0	2,0	14,9	1,04
TiO_2	1,06	1,45	0,24	0,25
P_2O_5	0,88	1,22	3,34	4,23
Traces (ppm)				
As	18	25	2	2
Ba	907	1010	22	20
Cd	31	43	341	445
Co	l.d.	10	0,6	0,7
Cr	339	406	326	402
Cu	160	177	7177	7022
Ni	31	45	343	397
Pb	532	965	1518	1905
Sb	150	201	7	2
Sn	636	740	349	415
Zn	3179	5175	6831	8090
S	l.d.	680	590	660
Cl	9400	10600	1930	3125
F	1500	2000	80	60
NBO/T	0,51	0,63	1,20	1,28

Tableau 6-1: Composition chimique de deux déchets vitrifiés (50 et 70% cendres de REFIOM) et de deux vitraux synthétiques (sodique et potassique). Les majeurs ont été analysés par ICP-AES, les traces par ICP-MS, le soufre par coulométrie à impulsions, le chlore par absorptiométrie et le fluor par potentiométrie à électrode spécifique. Le degré de polymérisation des verres est exprimé par NBO/T.

Les échantillons utilisés lors de cette étude se présentent soit sous forme de monolithes, soit sous forme de poudres de granulométrie contrôlée.

Les échantillons monolithiques sont des disques polis (poli optique, <1µm) (Photographie 6-1). Leurs caractéristiques physiques sont résumées dans le Tableau 6-2.

Echantillon	Rayon (mm)	Hauteur (mm)	Masse (g)
50%cendres	15,65±0,02	3,0±0,02	5,85±0,05
70%cendres	15,77±0,02	3,02±0,02	6,26±0,03
Vitrail potassique	15,30±0,02	3,0±0,02	5,8±0,1
Vitrail calco-sodique	15,30±0,02	3,0±0,02	5,94±0,05

Tableau 6-2: Dimensions et masses moyennes des disques de verres utilisés pour les expériences de lixiviation en mode statique non agité.

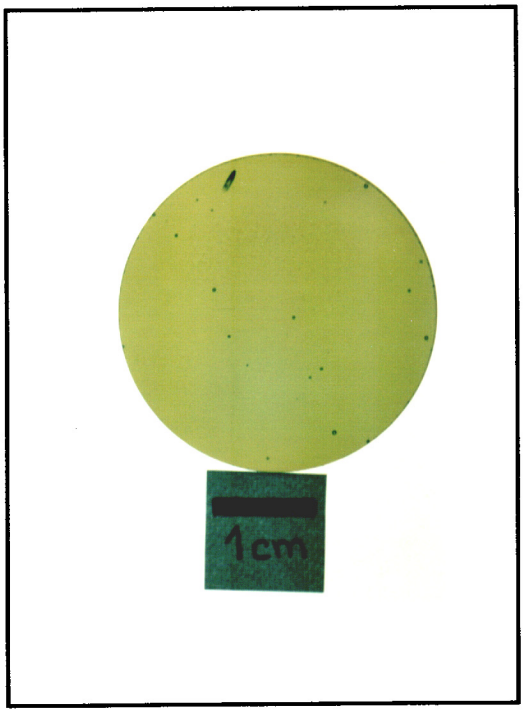
Parallèlement aux expériences sur monolithes, des expériences sur verre pulvérulent ont été réalisées. Le verre préalablement broyé dans un mortier d'Abich en carbure d'acier est ensuite finement pulvérisé dans un mortier en agate puis tamisé pour obtenir deux fractions granulométriques. La première est constituée de grains de granulométrie inférieure à 80µm, tandis que la seconde comprend des grains de granulométrie comprise entre 125 et 175µm.

Les surfaces spécifiques de ces fractions ont été déterminées au LEM[5] par F. Villiéras. La méthode utilisée est l'adsorption de krypton à 77K. Les isothermes d'adsorption sont interprétées selon la méthode BET (Brunauer Emet et Teller). Le volume adsorbé à la monocouche est ensuite converti en valeur de surface spécifique en considérant l'encombrement de l'atome de krypton égal à 14,3Å^2. Les surfaces spécifiques obtenues sont les suivantes (Tableau 6-3):

SS(m^2/g)	<80µm	125-175µm
Vitrail potassique	0,083	-
70%cendres	0,089	0,022

Tableau 6-3: Surfaces spécifiques (m^2/g) mesurées par adsorption de Kr à 77K. Vitrail potassique et verre de stabilisation à 70% de cendres.

[5] Laboratoire d'Environnement et Minéralurgie, INPL, Nancy



Photographie 6-1: Verre de stabilisation à 70% de cendres utilisé pour les expériences de lixiviation en mode statique sur monolithe.

6.1.2. Protocole analytique

6.1.2.1.Analyse des solutions

Afin de s'affranchir des problèmes de contamination extérieure de la solution, les réacteurs, les paniers en Téflon ainsi que les barreaux aimantés sont nettoyés avant chaque expérience de lixiviation à l'acide nitrique 1N pendant 24 heures, puis rincés 5 fois à l'eau déminéralisée.

Les premières expériences de lixiviation ont systématiquement été dupliquées avec un blanc (i.e. sans l'échantillon) afin de quantifier la contribution du réacteur, du panier et du barreau aimanté. Les résultats obtenus ne dévoilant aucune contribution particulière du Téflon, les expériences ont ensuite été menées en prélevant uniquement une aliquote de chaque solution de pH différent.

A la fin de chaque expérience, les solutions sont acidifiées à l'acide nitrique Suprapur (pH final~1) afin de minimiser les phénomènes d'adsorption des éléments sur les parois du réacteur et d'assurer la stabilité chimique des solutions (Rosin, 1983). Au bout de quelques

minutes, la solution est prélevée et filtrée (filtres Analypores 0,45µm). Les lixiviats prélevés sont ensuite placés en chambre froide.

L'analyse des solutions a été réalisée au Service d'Analyse des Roches et Minéraux du CRPG. Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) ont été dosés par ICP-AES. Chaque analyse a été ajustée selon les concentrations en solution. En effet, les solutions très concentrées ont été diluées en prenant soin de rester dans des gammes de concentrations proches de celles des solutions étalon. Les analyses ont de plus été réalisées en passant successivement un échantillon et la solution étalon, le blanc donnant le point bas après quatre échantillons. Dans le cas des solutions très peu concentrées, la démarche inverse a été employée, i.e. le blanc a été passé après chaque échantillon et la solution étalon après quatre échantillons.

Elément	**Si**	**Al**	**Fe**	**Mn**	**Mg**	**Ca**	**Na**	**K**	**Ti**	**P**
C°réelle	***5,0***	***5,0***	***5,0***	***5,0***	***5,0***	***5,0***	***5,0***	***5,0***	***5,0***	***1,6***
C°mesurée	4,8	5,2	5,2	5,2	4,9	4,4	4,6	5,0	5,1	1,7
min	4,8	5,1	5,1	5,1	4,9	4,2	4,4	4,7	5,1	1,59
max	4,9	5,3	5,3	5,3	5,1	4,7	4,9	5,5	5,3	1,74
ecart-type	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1

Tableau 6-4: Précision analytique et reproductibilité des analyses par ICP-AES sur une solution étalon acidifiée à HNO_3 0,1N. La concentration mesurée correspond à une moyenne de quatre analyses.

Le Tableau 6-4 présente la reproductibilité et la précision obtenue sur l'analyse par ICP-AES d'une solution étalon. Il apparaît que pour une concentration de 5mg/l (1,6 mg/l pour P), la précision de l'analyse est de l'ordre de 5% pour l'ensemble des éléments, excepté pour Na et K pour lesquels une erreur de 10 à 15% est commise. La faible précision obtenue sur Na et K s'explique par un bruit de fond élevé sur ces éléments. Afin de quantifier l'erreur commise sur ces deux éléments, des tests ont été réalisés sur des solutions de concentrations variant de 0,1 à 5mg/l en Na et K. Le résultat de ces analyses est donné dans le Tableau 6-5. Il apparaît que quelle que soit la concentration analysée, l'écart-type calculé sur une dizaine d'analyses est relativement constant et égal environ 0,1mg/l. Ainsi, l'analyse de Na et K en concentrations

faibles (<1mg/l) doit être interprétée avec précautions. Dans ce cas, seul le couplage avec d'autres méthodes d'analyses peut assurer la fiabilité des résultats.

Elément	**Na**	**K**	**Na**	**K**	**Na**	**K**	**Na**	**K**
C°réelle	**0,1**	**0,1**	**0,5**	**0,5**	**1,0**	**1,0**	**5,0**	**5,0**
C°mesurée	***0,12***	***0,15***	***0,65***	***0,52***	***1,18***	***1,16***	***5,18***	***5,20***
min	-0,01	-0,04	0,44	0,33	1,04	0,75	5,04	5,05
max	0,29	0,35	0,80	0,67	1,34	1,35	5,41	5,60
écart-type	0,09	0,14	0,14	0,12	0,09	0,16	0,12	0,16

Tableau 6-5: Précision analytique et reproductibilité des analyses de Na et K par ICP-AES sur une solution de concentration connue. La concentration mesurée correspond à une moyenne de dix analyses. La solution étalon (point haut) est identique pour chaque analyse et contient 10mg/l de Na et K. Le blanc (point bas) est une solution d'eau déminéralisée et distillée. Toutes les solutions ont été acidifiées à HNO_3 0,1N.

Les éléments en traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) ont été analysés par ICP-MS. La solution étalon utilisée porte la référence SPEX Multi-Element Plasma Standard et contient l'ensemble des éléments précédemment énumérés, exceptés Sn et Sb qui ont été ajoutés par ailleurs, à hauteur de 10 mg/l. La limite de détection de l'analyse par ICP-MS est en général inférieure à 1µg/l. L'ICP-MS permet également de vérifier la validité des analyses par ICP-AES d'un certain nombre d'éléments majeurs.

Il est à noter que les solutions n'ont pas subi d'ultrafiltration et que dans certains cas la présence de colloïdes, notamment de silice et d'éléments de transition (Advocat, 1991), serait à prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Cependant, des mesures par ICP-AES de solutions filtrées à 0,45µm et contenant de 10 à 150 mg/l de Si (expériences sur monolithes) ont été comparées à des analyses par colorimétrie, cette dernière ne tenant compte que du silicium aqueux. Les données par colorimétrie n'ont pas révélé de différence majeure avec les données par ICP-AES, l'écart entre les deux méthodes se situant aux environs de 10%. La silice contenue dans les solutions filtrées à 0,45 µm semble donc être principalement sous forme aqueuse.

6.1.2.2.Analyse du solide

A la fin de chaque expérience de lixiviation, le solide est retiré de la solution et placé dans un dessiccateur. La pesée des échantillons n'a pas été réalisée après lixiviation du fait de la fragilité de la pellicule d'altération qui se desquame aisément. Egalement pour cette raison, les solides n'ont pas été rincés, excepté dans le cas des expériences sur verre broyé.

La détermination de la nature des pellicules d'altération a été réalisée par MEB, MET, microsonde électronique et sonde ionique. La confection des échantillons est détaillée dans le chapitre 3 consacré aux méthodes de caractérisation.

6.1.3. Traitement des données

L'ensemble des données relatives aux expériences de lixiviation seront décrites en termes de concentrations normalisées afin de pouvoir comparer aussi bien les différents éléments constitutifs du verre entre eux que leur comportement au sein de matrices de compositions différentes. En mode statique, il est communément admis d'exprimer le comportement en solution à travers les grandeurs suivantes:

- Perte de masse élémentaire normalisée (NLi) en g/m^2

$$NL_i = \frac{C_i.V}{X_i.S}$$

Equation 6-1

- Vitesse de dissolution élémentaire normalisée instantanée (v_i) en g/m^2/j

$$v_i = \frac{C_i.V}{X_i.S.t} = \frac{NL_i}{t}$$

Equation 6-2

- Perte de masse totale normalisée (NL_t) en g/m^2

  Elle représente la perte de masse totale de 1m^2 de verre sur la durée de l'expérience. Elle est obtenue en sommant les pertes de masse de chaque élément par unité de surface. Dans le cas où tous les éléments ont été pris en compte, elle est effectivement égale à la perte de masse du verre obtenue par pesée. Les pellicules d'altération étant extrêmement fragiles, les pertes de masse totales présentées dans

cette étude correspondront toujours aux analyses en solution et non aux pesées de l'échantillon.

$$NL_t = \sum_i X_i . NL_i = \sum_i C_i \frac{V}{S}$$

Equation 6-3

- Vitesse de dissolution totale normalisée (V_t) en g/m^2/j

  Elle représente la perte de masse totale de 1m^2 de verre en 1 jour.

$$V_t = \frac{NL_t}{t} = \sum_i X_i . v_i = \sum_i C_i \frac{V}{S.t}$$

Equation 6-4

- Epaisseur équivalente (EE_i) en µm:

  Cette grandeur exprime l'épaisseur de verre à dissoudre pour obtenir la concentration de l'élément considéré effectivement présente en solution.

  Dans le cas d'une altération isovolumique (i.e. le volume global du verre n'a pas changé, la surface initiale est conservée), cette épaisseur doit être égale à l'épaisseur réelle de la pellicule d'altération pour des éléments facilement lixiviables et peu réincorporables dans les produits secondaires (e.g., Li,.B; voir par exemple Nogues, 1984; Scheetz et al., 1985; Godon, 1988; Trotignon, 1990; Advocat, 1991; Gin et al., 1992). A défaut de quantités suffisantes de ces éléments dans les verres étudiés, Na et K seront considérés comme étant les marqueurs de la dissolution du verre.

$$EE_i = \frac{NL_i}{\rho}$$

Equation 6-5

- Vitesse initiale de dissolution (Vo_i) en g/m^2/j:

  Elle correspond à la vitesse initiale de dissolution de l'élément "i" donnée par la tangente à la courbe de dissolution en fonction du temps, dans les premiers instants de la lixiviation (Figure 6-3).

$$Vo_i = \frac{dNL_i}{dt}$$

Equation 6-6

- Taux de dissolution élémentaire normalisé (R_i) en g/m^2/j

  Il correspond à la vitesse de dissolution des éléments aux temps longs d'altération. Il est calculé à partir de la pente décrite par les *NLi* en fonction du temps (Figure 6-3).

$$R_i = \frac{\Delta NL_i}{\Delta t}$$

Equation 6-7

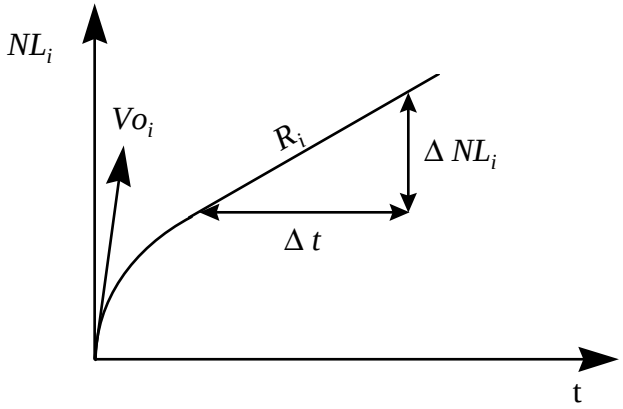


Figure 6-3: Représentation schématique des vitesses de dissolution initiale(Vo_i) et aux temps longs(R_i) dans un diagramme reportant la perte de masse élémentaire normalisée en fonction du temps d'altération.

- Paramètres paraboliques:

  Parfois, les profils de dissolution peuvent être modélisés par une loi fonction de la racine du temps. Les pertes de masses élémentaires peuvent alors être décrites par l'équation suivante:

$$NL_i = NL_0 + k\sqrt{t}$$

Equation 6-8

- Energie d'activation (Ea) en kJ/mol:

  Elle traduit la dépendance à la température des réactions de dissolution des verres. En considérant que cette dépendance calculée à partir d'un élément "i" est décrite par une loi du type Arrhénius:

$$V_i = V_i^0 . \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

Equation 6-9

ce qui conduit à:

$$\ln V_i = \ln V_i^0 - \frac{Ea}{RT}$$

Equation 6-10

Les énergies d'activation des réactions de dissolution peuvent être calculées en reportant la vitesse de dissolution en fonction de l'inverse de la température.

L'ensemble des grandeurs utilisées dans ces équations sont définies de la façon suivante:

Ci: concentration de l'élément "i" dans le lixiviat (g/l)
V: volume de la solution lixiviante (l)
Xi: fraction massique de l'élément "i" dans le verre sain (sans unité)
S: surface spécifique du verre lixivié (m^2)
t: durée de la lixiviation (jours)
ρ: densité du verre sain (g/cm^3)
k: taux de dissolution parabolique ($g/m^2/j^{1/2}$)
NLo: ordonnée à l'origine de l'équation parabolique (g/m^2)
R: constante des gaz parfaits (8,31441 J/mol/K)
T: température d'altération (K)
$V°_i$: constante cinétique de dissolution de l'élément "i". Elle représente la vitesse maximale de dissolution à $T \rightarrow \infty$.

6.2. Comportement des éléments dans le lixiviat

Ce paragraphe s'attache à décrire le comportement des principaux éléments constitutifs des 4 verres étudiés face à des altérations menées dans des conditions différentes. Dans un premier temps, les comportements généraux observés en fonction du pH, de la température et du temps d'altération seront commentés. La dissolution des verres sera ensuite abordée en considérant séparément l'altération à pH acide, l'altération à pH basique et l'altération à pH faiblement acide à faiblement basique. Ces différentes conditions seront abordées à travers différentes grandeurs caractéristiques de l'altération telles que les pertes de masse élémentaires, les vitesse initiales de dissolution, les énergies d'activation et les rapports de congruence. Enfin, l'influence de la surface spécifique sera traitée à travers quelques cas représentatifs.

Il est à noter que les comportements seront décrits à travers des grandeurs normalisées, les concentrations en solution étant reportées en Annexe 1.

6.2.1. Comportements généraux. Expériences sur monolithes

Ce paragraphe a pour but d'effectuer une description globale de la dissolution des verres soumis à différentes conditions d'altération. L'influence des différents paramètres tels que pH, température, temps d'altération et composition chimique des verres sera abordée en termes de pertes de masses totales (*NLt*).

Il est important de préciser ici que les caractéristiques décrites dans ce paragraphe reflètent des comportements généraux des verres face à l'altération. Une étude détaillée du comportement des principaux éléments sera menée par la suite.

6.2.1.1.Evolution du pH de la solution

Les expériences de lixiviation ont été menées à pH=1, 3, 5,5, 8 et 10 sur monolithes avec un rapport S/V=0,1cm^{-1}. Les solutions n'ont pas été tamponnées et le pH a pu évoluer librement au cours du temps. Les pH finaux ont été mesurés pour les expériences à temps courts (1, 2 et 4 jours) pour les pH=5,5 et 10 et à 181 jours pour les pH=1, 5,5, 8 et 10. Les pH initiaux et finaux sont résumés dans le Tableau 6-6. En ce qui concerne les pH extrêmes, 1 et 10, l'évolution au cours du temps n'est généralement pas significative (maximum ± 0,3 pour le pH=10 et ± 0,05 pour le pH=1). Pour les solutions d'eau déminéralisée et la solution faiblement basique (pH initial = 8), une dérive relativement importante du pH est observée, en particulier pour les températures les plus élevées et les temps longs. En effet, pour les expériences à pH=ED, il se produit le plus souvent une basification de la solution située autour de 1 à 2 unités en moyenne et pouvant atteindre 3,5 unités de pH pour les cas les plus marqués (Vit.K, 80°C, 181 jours). Concernant le pH=8, une acidification d'environ 1,5 unité de pH est le plus souvent rencontrée, excepté pour Vit.K altéré à 80°C et pendant 181 jours pour lequel le pH atteint une valeur de 9,4. Si la basification de la solution peut être attribuée aux échanges ioniques entre les protons de la solution et les éléments modificateurs de réseau ou compensateur de charge (voir par exemple Gislason et Eugster, 1987; Crovisier et al., 1990; Guy et Schott, 1989), son acidification est plus difficile à expliquer. Elle peut être due à la consommation d'ions OH^- lors de l'hydrolyse des liaisons pontantes et/ou à la mise en équilibre de la solution avec les produits secondaires, i.e. les phases d'altération néoformées (voir par exemple Grambow et Strachan, 1984).

Echantillon	Temps(j)	T(°C)	pH initial	pH final ± 0,1
50% cendres	181	20	1	0,95
50% cendres	181	40	1	0,95
50% cendres	181	60	1	0,93
50% cendres	181	80	1	0,92
70% cendres	181	20	1	1
70% cendres	181	60	1	1
70% cendres	181	80	1	1
Vit.K	181	20	1	1,03
Vit.K	181	40	1	1
Vit.K	181	60	1	1
Vit.K	181	80	1	1,05
Vit.Na	8	80	1	1
50% cendres	1	80	5,5	5,3
50% cendres	2	80	5,5	5,35
50% cendres	4	80	5,5	5,3
50% cendres	181	20	5,5	5
50% cendres	181	40	5,5	4,9
50% cendres	181	60	5,5	5,15
50% cendres	181	80	5,5	7,06
70% cendres	181	20	5,5	5,07
70% cendres	181	60	5,5	6,9
70% cendres	181	80	5,5	7,3
Vit.K	1	80	5,5	6,15
Vit.K	2	80	5,5	6,55
Vit.K	4	80	5,5	6,55
Vit.K	181	20	5,5	6,1
Vit.K	181	40	5,5	6
Vit.K	181	60	5,5	7,3
Vit.K	181	80	5,5	9
Vit.Na	8	80	5,5	7,25
50% cendres	181	20	8	6,4
50% cendres	181	40	8	6,55
50% cendres	181	60	8	6,8
50% cendres	181	80	8	6,95
Vit.K	181	20	8	6,4
Vit.K	181	80	8	9,4
50% cendres	1	80	10	10
50% cendres	2	80	10	10,02
50% cendres	4	80	10	9,9
50% cendres	181	20	10	10,13
50% cendres	181	40	10	10,3
50% cendres	181	60	10	10,24
50% cendres	181	80	10	10,25
70% cendres	181	20	10	10,34
70% cendres	181	60	10	10,28
70% cendres	181	80	10	10,12
Vit.K	1	80	10	9,9
Vit.K	2	80	10	9,99
Vit.K	4	80	10	9,85
Vit.K	181	40	10	10,3
Vit.K	181	60	10	10,2
Vit.K	181	80	10	10,2
Vit.Na	8	80	10	10,1

Tableau 6-6: Comparaison des pH initiaux et finaux mesurés à température ambiante (pH-mètre Tacussel PHN78). Expériences sur monolithes.

6.2.1.2.Influence du pH

Le comportement global des différents verres face au pH peut être appréhendé en suivant l'évolution de leur perte de masse totale normalisée (*NLt*) en fonction du pH. La Figure 6-4 représente le logarithme décimal du *NLt* des 4 verres étudiés pour différentes conditions d'altération. D'une manière générale, tous les verres étudiés montrent des comportements voisins en fonction du pH, quels que soient le temps d'altération et la température. La dissolution de ces verres diminue en effet de pH=1 à pH=ED pour augmenter ensuite jusqu'à pH=10.

Ce comportement en "U" a été décrit par de nombreux auteurs à propos de la dissolution de verres silicatés (Grambow et Strachan, 1984; Guy, 1989), ou de minéraux silicatés (Schott et Petit, 1987). Cependant, une observation plus attentive des ces figures révèle des écarts entre pH=1 et pH=10 différents en fonction de la nature du verre, du temps d'altération et de la température. En effet, à 80°C pour Vit.K, Vit.Na et 70 % de cendres, le *NLt* à pH=1 est toujours supérieur à celui mesuré à pH=10. Par contre, le *NLt* à pH=1 et à 80°C pour le déchet à 50%cendres ne devient supérieur au *NLt* à pH=10 qu'à partir des temps longs, la dissolution à pH=10 étant plus importante que la dissolution en milieu acide aux temps courts d'altération. Afin de mieux visualiser cette dépendance au pH en fonction du temps et de la température, le rapport des pertes de masse totales entre pH=10 et pH=1 a été reporté en fonction du temps d'altération (Figure 6-5). Plus ce rapport ($NLt_{(pH=10)}/NLt_{(pH=1)}$) est élevé, plus la dissolution est importante à pH=10, comparée à pH=1. Il apparaît clairement que la dissolution du 50% de cendres est beaucoup plus importante (jusqu'à plus de 30 fois) à pH basique qu'à pH acide pour les temps courts (<37 jours).

A partir de 107 jours, le rapport des taux de dissolution tend vers une asymptote correspondant à $NLt_{(pH=1)}=2,6*NLt_{(pH=10)}$. Pour le verre à 70% de cendres et le vitrail potassique, la dissolution à 80°C est toujours plus importante à pH=1 qu'à pH=10. Cependant, un comportement asymptotique en fonction du temps est également observé pour ces verres. Pour les temps longs d'altération, la dissolution à pH=1 est 20 fois supérieure à la dissolution à pH=10 ($NLt_{(pH=1)}=20*NLt_{(pH=10)}$) pour le verre à 70% de cendres, et 10 fois supérieure ($NLt_{(pH=1)}=10*NLt_{(pH=10)}$) pour le vitrail potassique Vit.K.

Les tendances observées doivent être interprétées en considérant que les analyses des solutions ne fournissent qu'un bilan global des phénomènes d'altération (dissolution et précipitation/condensation). La formation de produits secondaires jouera donc un rôle important quant au contrôle des concentrations en solution. Ainsi, pour les temps longs d'altération et les températures élevées, l'approche ou l'atteinte de la saturation, la précipitation de produits néoformés et la dérive du pH peuvent expliquer les tendances observées en fonction du pH.

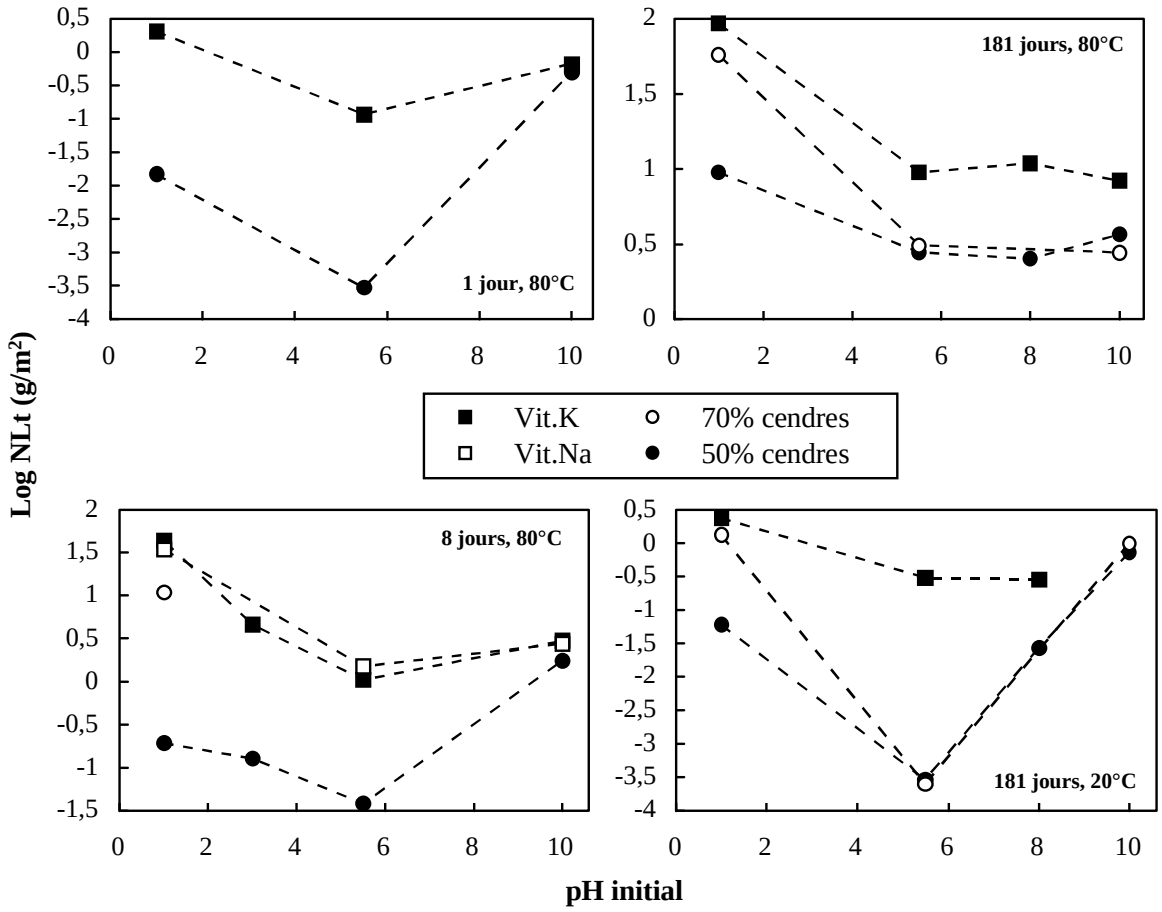


Figure 6-4: Logarithme décimal de la perte de masse totale (NLt) en fonction du pH initial. Expériences sur monolithes à 1, 8 et 181 jours à 80°C et à 181 jours et température ambiante.

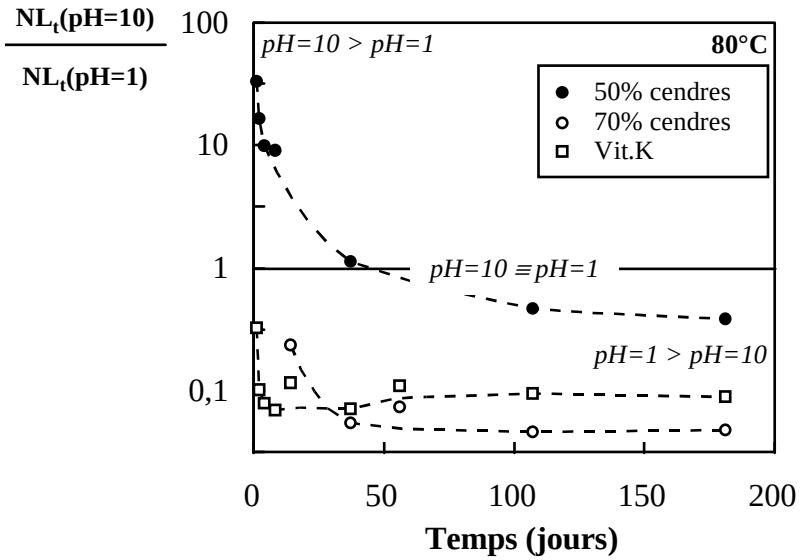


Figure 6-5: Rapport des NLt à pH=10 et pH=1 en fonction du temps d'altération. Expériences à 80°C sur monolithes.

6.2.1.3.Influence de la température

Outre le fait que la température accélère les vitesses de dissolution des verres, la comparaison de l'évolution du *NLt* à 181 jours entre 20 et 80°C (Figure 6-4) révèle également que la température joue un rôle important sur la dissolution des verres à différents pH. Il apparaît en effet que le rapport $NLt_{(pH=10)}/NLt_{(pH=1)}$ a tendance à fortement diminuer lorsque la température augmente. La Figure 6-6 illustre ce phénomène sur un exemple à travers un diagramme de type Arrhénius pour Vit.K, et les déchets à 50 et 70% de cendres altérés pendant 37 jours. Ce type de comportement observé quels que soient le verre étudié et le temps d'altération est à rapprocher des énergies d'activation (*Ea*) des réactions de dissolution. En effet, si on considère que la dissolution des verres répond à une loi du type Arrhénius, on peut écrire pour chaque pH:

$$V_t = V_t^0.\exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

Equation 6-11

ce qui conduit à:

$$\frac{Vt_{(pH=10)}}{Vt_{(pH=1)}} = \frac{Vt^0{}_{(pH=10)}}{Vt^0{}_{(pH=1)}}.\exp\left(\frac{Ea_{(pH=1)} - Ea_{(pH=10)}}{RT}\right)$$

Equation 6-12

or, d'après l'Equation 6-4, $V_t=NL_t/t$,

donc, à *t* fixé:

$$\ln \frac{NLt_{(pH=10)}}{NLt_{(pH=1)}} = Cte + \frac{Ea_{(pH=1)} - Ea_{(pH=10)}}{RT}$$

Equation 6-13

L'Equation 6-13 explique donc les comportements observés sur la Figure 6-6 et montre donc une évolution différente des énergies d'activation apparentes à pH=1 et 10 en fonction de la composition du verre et du temps d'altération. Les énergies d'activation seront plus amplement commentées dans la suite de ce chapitre.

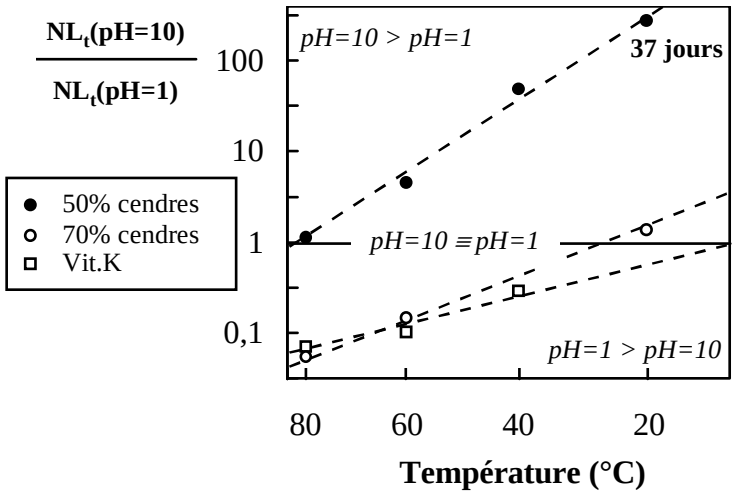


Figure 6-6: Rapport des NLt à pH=10 et pH=1 en fonction de la température (Diagramme de type Arrhénius). Expériences à 37 jours sur monolithes.

6.2.1.4.Influence du temps d'altération

Le comportement global des verres au cours du temps et à différents pH a également été suivi en reportant la perte de masse totale normalisée (NL_t) des 4 verres (50 et 70% cendres, Vit.K et Vit.Na) en fonction du temps d'altération pour les pH=1, ED et 10. La Figure 6-7 illustre ce comportement en fonction du temps à 80°C, seule température pour laquelle les expériences ont été menées de 12 heures à 181 jours. D'une manière générale et pour l'ensemble des pH étudiés, la dissolution du verre est très rapide dans les premiers jours de l'altération puis tend à ralentir lorsque le temps augmente. Ce phénomène traduit un changement de contrôle des mécanismes de dissolution. En effet, les premiers stades de l'altération sont contrôlés par des mécanismes rapides tels que des réactions d'échange

ionique. Lorsque le temps augmente, le système tend vers un équilibre dynamique (régime stationnaire) dont la cinétique sera contrôlée par la réaction la plus lente. La cinétique de dissolution pourra alors être contrôlée par différentes processus parmi lesquels les phénomènes de diffusion à l'intérieur de la pellicule d'altération, les phénomènes d'hydrolyse des liaisons pontantes ainsi que les phénomènes de recondensation et de formation de produits secondaires. Il est intéressant de remarquer que le verre à 50% de cendres semble adopter un seul comportement cinétique tout au long des expériences menées à pH=1, i.e. aucune rupture de pente importante n'est observée au cours du temps.

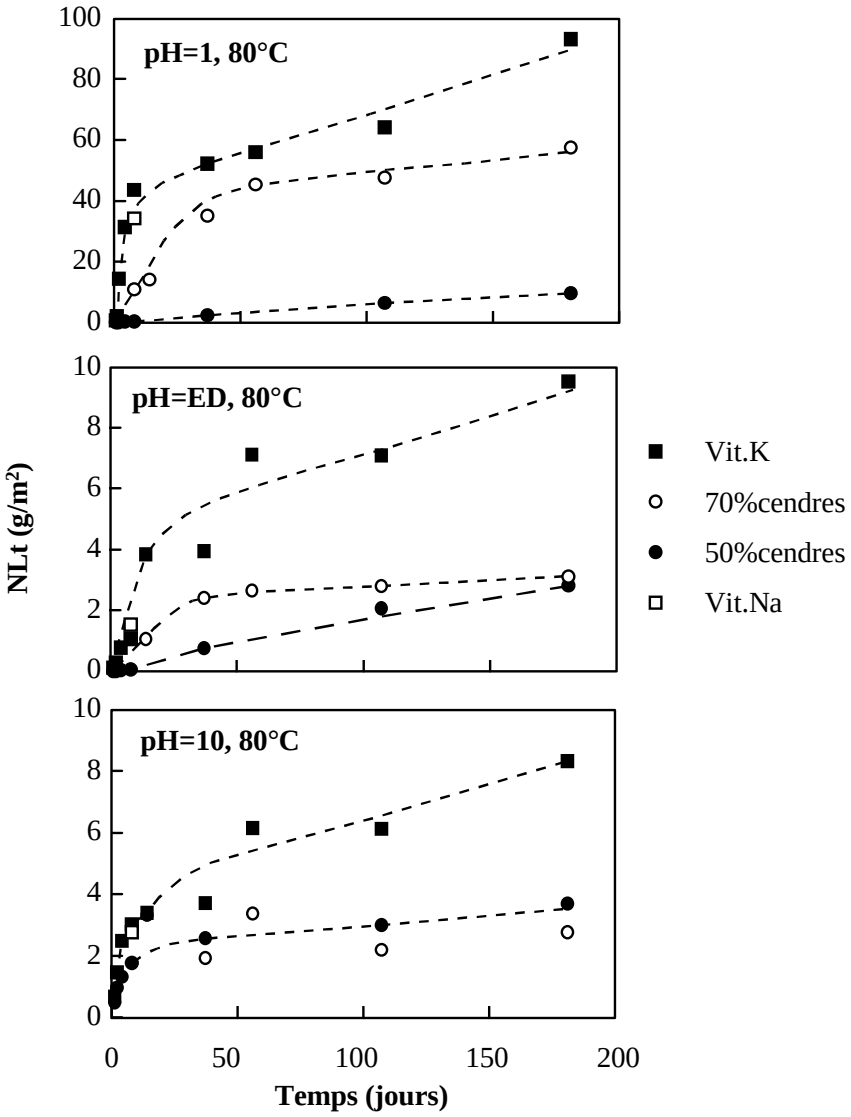


Figure 6-7: Perte de masse totale normalisée en fonction du temps d'altération, pour les pH=1, ED et 10. Deux déchets vitrifiés (50 et 70% de cendres) et deux verres modèles (Vitrail K et vitrail Na) ont été testés. Expériences sur monolithes.

6.2.1.5.Influence de la composition chimique du verre

L'influence de la composition chimique du verre sur sa dissolution en fonction du pH est également illustrée par la Figure 6-7. En effet, à pH=1, la dissolution de Vit.K et Vit.Na est toujours supérieure à celle du verre à 70% de cendres, elle-même très supérieure à celle du verre à 50% de cendres. A pH de l'eau déminéralisée, Vit.K et Vit.Na se dissolvent plus rapidement que le verre à 70% de cendres. Par contre, ce dernier reste plus altérable que le verre à 50% de cendres, mais de façon beaucoup moins prononcée qu'à pH acide. A 181 jours, les *NLt* de ces deux verres sont d'ailleurs très proches. A pH basique, les deux verres modèles (Vit.K et Vit.Na) montrent des *NLt* supérieurs aux déchets vitrifiés.

Cependant, il est remarquable de constater que, à ce pH, le verre à 50% de cendres se dissout globalement de manière plus importante que le verre à 70% de cendres. Ce type de comportement observé à 80°C sur la Figure 6-7 a également été rencontré aux autres températures (Tableau 6-7).

En résumé, les différences d'altérabilité entre Vit.K, Vit.Na et 70% de cendres d'une part et 50% de cendres d'autre part, diminuent fortement lorsque le pH augmente. Ce phénomène peut être illustré par le calcul des taux de dissolution totaux (R_t) résumés pour 80°C dans le Tableau 6-8.

Temp.(°C)	Echantillon	pH=1	pH=ED	pH=10
20	Vit.K	2,4	0,3	*
20	70% cendres	1,3	0,00025	1,0
20	50% cendres	0,06	0,00029	0,7
40	Vit.K	18,3	0,3	3,1
40	70% cendres	*	*	*
40	50% cendres	0,4	0,0016	2,0
60	Vit.K	40,1	3,7	4,7
60	70% cendres	35,0	0,7	2,7
60	50% cendres	2,3	0,0438	3,1
80	Vit.K	93,2	9,5	8,3
80	70% cendres	57,7	3,1	2,8
80	50% cendres	9,6	2,8	3,7

Tableau 6-7: Pertes de masse totales normalisées (NLt) exprimées en g/m^2 et mesurées sur les expériences sur monolithes à 181 jours.

pH	Echantillon	Temps	R_t	r^2
1	Vit.K	37-181j	0,28	0,96
	70% cendres	37-181j	0,15	0,99
	50% cendres	12h-181j	0,055	0,99
ED	Vit.K	37-181j	0,039	0,99
	70% cendres	37-181j	0,0048	0,99
	50% cendres	12h-181j	0,016	0,98
10	Vit.K	37-181j	0,032	0,99
	70% cendres	37-181j	0,0059	0,96
	50% cendres	37-181j	0,0079	0,99

Tableau 6-8: Taux de dissolution totaux exprimés en g/m^2/j et mesurés sur les expériences sur monolithes à 80°C et pH=1, ED et 10. Les durées données correspondent aux conditions utilisées pour le calcul du taux.

Les observations effectuées à propos de la dissolution globale des verres en fonction du pH s'avèrent insuffisantes pour déterminer précisément les mécanismes de dissolution. Afin de mieux appréhender ces mécanismes, il est nécessaire d'étudier le comportement des principaux éléments face aux différentes conditions d'altération. Ainsi, la suite de ce chapitre sera articulée autour de l'étude du comportement des éléments face à la dissolution des verres aux différents pH étudiés.

6.2.2. Comportement des éléments et mécanismes de l'altération à pH=1

6.2.2.1.Le silicium: marqueur de la dissolution du réseau

Hormis l'oxygène, le principal composant du réseau silicaté est le silicium. Etudier son comportement face à l'altération revient à suivre la dissolution du réseau silicaté. Pour les expériences à pH=1, le silicium a été mesuré à différentes températures et pour des altérations de 12 heures à 181 jours. La Figure 6-8 représente la perte de masse normalisée du silicium (*NL(Si)*) en fonction du temps d'altération pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à 20, 40, 60 et 80°C. Il apparaît dans un premier temps que, pour les températures basses (20 et 40°C), le verre Vit.K perd plus de silicium que le déchet vitrifié à 70% de cendres. Quant au verre à 50% de cendres, sa dissolution est très inférieure à celle des deux verres précédents, les concentrations en Si étant d'ailleurs en limite de détection dans ces conditions.

De plus, le comportement du silicium au cours du temps est variable selon le verre considéré et la température de lixiviation. Ainsi, pour le verre à 50% de cendres, la dissolution de Si semble linéaire au cours du temps, quelle que soit la température. Pour les verres Vit.K

et 70% de cendres, la dissolution est rapide pour les temps courts d'altération, puis devient asymptotique lorsque le temps augmente. Ce comportement asymptotique révèle une atteinte de la saturation en silice pour les verres Vit.K et 70% de cendres altérés à 60 et 80°C. Le passage de *NL(Si)* par un maximum suivi d'une baisse au cours du temps semble être le résultat d'une mise à l'équilibre de la solution avec le solide par l'intermédiaire de réactions de dissolution - précipitation ou condensation. Il est à noter que ce phénomène, également rencontré dans la dissolution du verre R7T7, a été attribué dans ce cas à la présence de colloïdes de silice (Advocat, 1991). Enfin, la baisse continue de la concentration en Si jusqu'à 181 jours laisse penser que le régime permanent n'est pas atteint (Barkatt et al., 1985).

A 60°C, la saturation en Si est atteinte entre 37 et 56 jours pour le Vit.K et entre 56 et 107 jours pour le verre à 70% de cendres. La concentration en solution est dans ce cas de 90 à 100mg/l de Si. A 80°C, la saturation en Si est atteinte aux alentours de 37 jours pour Vit.K et entre 37 et 56 jours pour le verre à 70% de cendres. Dans ce cas, la concentration en Si est de 145 à 150 mg/l. Les épaisseurs équivalentes maximales calculées à partir du silicium sont présentées dans le Tableau 6-9. En considérant que Si est le marqueur de la dissolution du réseau silicaté, ces épaisseurs peuvent être traduites en terme de retrait de la surface, i.e. de dissolution effective du verre.

Composition	Température(°C)	Temps(jours)	EE(Si) en µm
50% cendres	20	181	0,04
50% cendres	40	181	0,3
50% cendres	60	181	1,5
50% cendres	80	181	6,7
70% cendres	20	181	0,7
70% cendres	60	107	16,5
70% cendres	80	56	25,8
Vit.K	20	181	1,2
Vit.K	40	181	9,6
Vit.K	60	56	17,2
Vit.K	80	37	25,3

Tableau 6-9: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=1 sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si.

L'altérabilité des verres peut également être appréhendée à partir de la vitesse initiale de dissolution, traduisant la vitesse maximale atteinte dans les premiers jours de l'altération. Pour le verre à 50% de cendres, la dissolution à 80°C est linéaire de 12 heures à 107 jours. Sa vitesse initiale *Vo(Si)* est égale à $0,11 \pm 0,01$ g/m^2/j. Le verre Vit.K montre à 80°C une

dissolution linéaire jusqu'à 4 jours d'altération et *Vo(Si)* vaut alors 7,5 ± 0,5 g/m^2/j. Les différences obtenues sur les vitesses initiales de ces deux verres montrent que le verre à 50% de cendres offre une très bonne résistance à pH acide, tandis que le Vit.K est beaucoup plus labile dans ces conditions. Même si le *Vo(Si)* ne peut être calculé pour le verre à 70% de cendres, la Figure 6-8 révèle un comportement de ce verre intermédiaire entre 50% de cendres et Vit.K. La vitesse initiale de Si à 80°C peut en effet être estimée par extrapolation aux temps courts à environ de1,8 g/m^2/j.

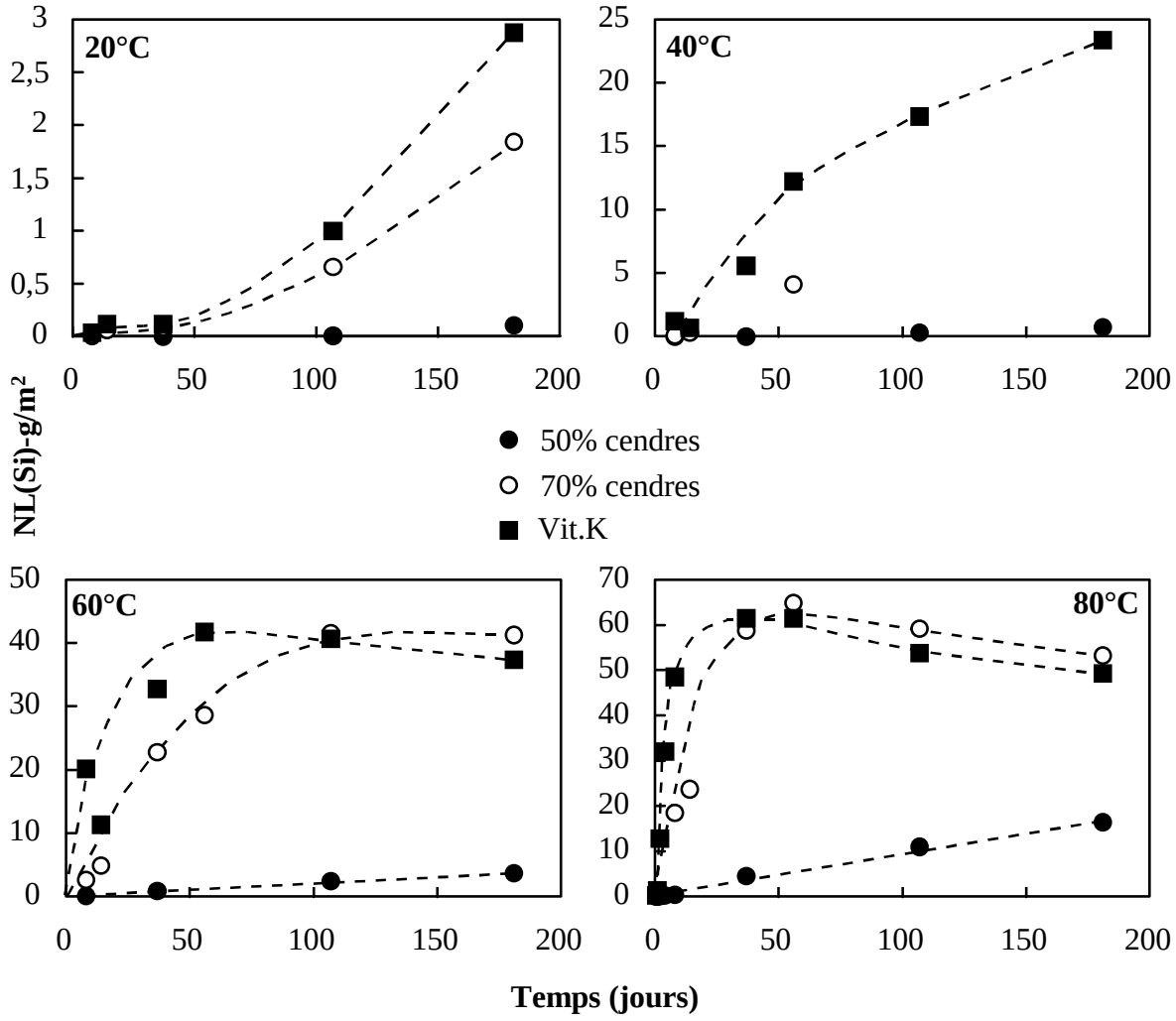


Figure 6-8: Perte de masse élémentaire normalisée de Si (g/m^2) en fonction du temps (jours). Expériences à pH=1 sur monolithes (Vit.K, 70 et 50% de cendres) pour les températures 20, 40, 60 et 80°C.

Les expériences réalisées à pH=1 permettent donc de suivre le comportement de verres soumis à une solution altérante évoluant au cours du temps, en particulier du point de vue de

sa concentration en silice dissoute. Ainsi, il sera possible de suivre le comportement des éléments dans une solution sous-saturée en silice (temps courts ou verre à 50% de cendres), ainsi que l'évolution de leur comportement lorsque la saturation en silice est atteinte (temps longs pour les verres Vit.K et 70% de cendres).

6.2.2.2.Les formateurs de réseau

Il a été établi précédemment que l'altération à pH très acide conduit rapidement à la saturation en silice de la solution pour les verres Vit.K et 70% de cendres. Le verre à 50% de cendres se distingue de ces derniers en suivant une évolution linéaire au cours du temps sans atteindre la saturation.

La Figure 6-9 représente les pertes de masse élémentaires normalisées (*NLi*) à 80°C pour les éléments Si, Al, Fe et Ti, considérés comme formateurs de réseau.

Pour les verres Vit.K et 70% de cendres, bien que le silicium arrive à saturation entre 37 et 56 jours, les teneurs des autres éléments continuent à croître dans la solution jusque 181 jours. Il apparaît de plus que, pour ces deux verres et pour les temps longs d'altération, Al se dissout de façon plus importante que Fe qui se dissout lui-même plus que Ti. Les taux de dissolution élémentaires calculés pour les temps longs d'altération sont résumés dans le Tableau 6-10. Ils correspondent à la pente formée par la partie linéaire des *NLi* entre 56 et 181 jours.

R_i(g/m^2/j)	**Vit.K**	**70% cendres**
Al	0,95 ± 0,05	0,43 ± 0,08
Fe	0,65 ± 0,05	0,23 ± 0,03
Ti	0,25 ± 0,03	0,18 ± 0,05

Tableau 6-10: Taux de dissolution élémentaires R_i exprimés en g/m^2/j des principaux formateurs de réseau. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes (Vit.K et 70% de cendres). Ces vitesses correspondent à la pente décrite par les NLi entre 56 et 181 jours.

Pour le verre à 50% de cendres, le relâchement de Al, Fe et Ti est linéaire au cours du temps laissant supposer que ces éléments se comportent de façon analogue pendant toute la durée de l'altération. Il est à noter que pour ce verre Al, Fe et Ti montrent des vitesses de dissolution voisines, indiquant une dissolution proche de la congruence pour ces éléments. De façon similaire aux deux autres verres, le comportement du silicium s'éloigne des autres

formateurs de réseau lorsque le temps augmente. A partir de 107 jours, le *NL(Si)* montre des valeurs inférieures à celui de Al, Fe et Ti. Ce ralentissement de la dissolution de Si peut être attribué à une affinité chimique devenant de moins en moins importante au fur et à mesure que la concentration en Si aqueux augmente, i.e. que l'on se rapproche de la saturation.

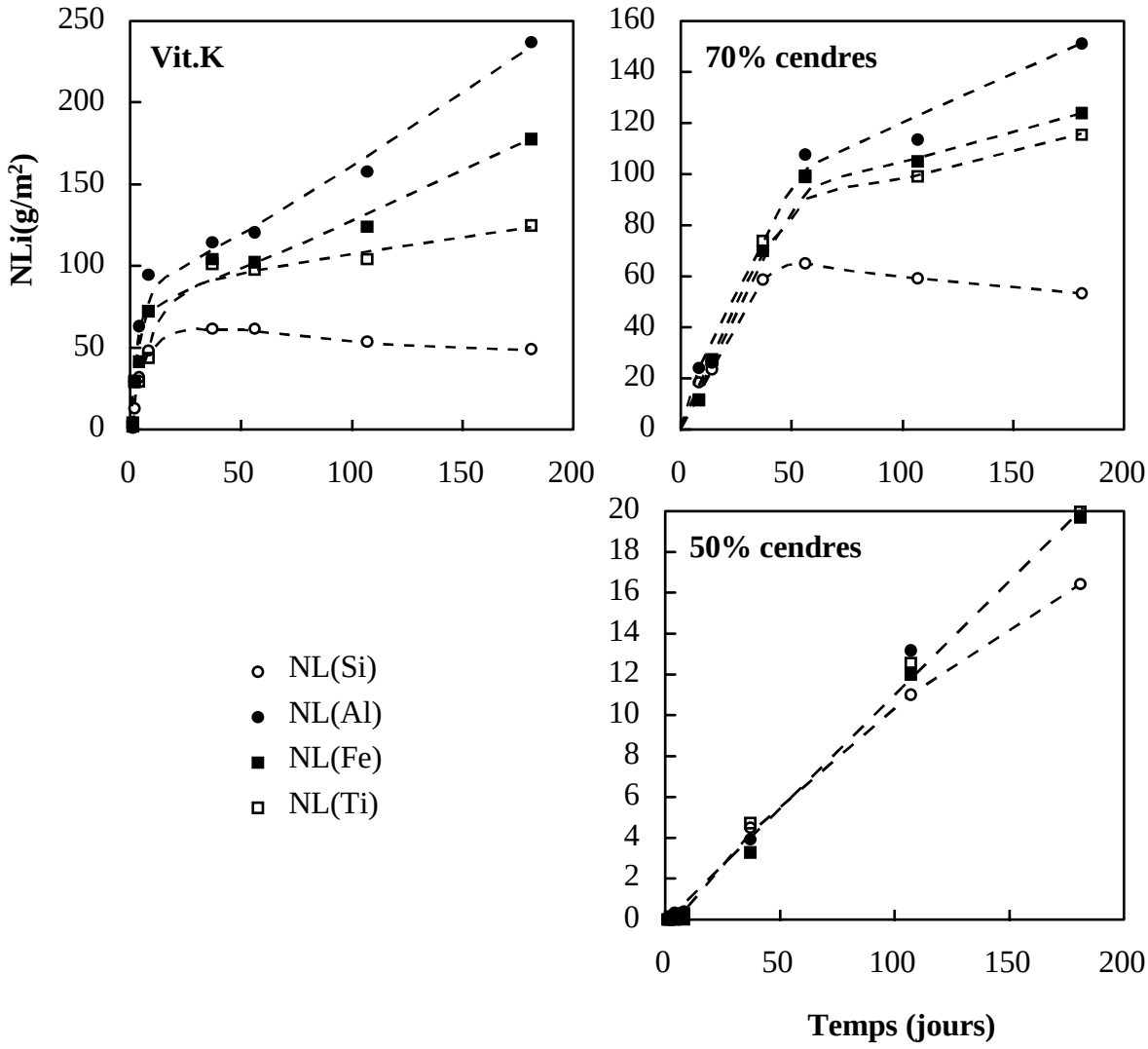


Figure 6-9: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

La dissolution de ces éléments aux temps courts d'altération peut être quantifiée grâce aux vitesses initiales de dissolution (Vo_i). Le Tableau 6-11 résume les vitesse initiales de Si, Al, Fe et Ti à pH=1 et 80°C. Il apparaît encore une fois que le Vit.K présente les vitesses les plus élevées, tandis que le verre à 50% de cendres est de loin le plus stable à pH acide. Le verre à 70% de cendres se positionne entre ces deux derniers, avec des vitesses toutefois plus

proches de Vit.K. Un examen plus attentif de ces Vo_i révèle par ailleurs que pour Vit.K et 70% de cendres, l'aluminium est l'élément le plus facilement lixiviable parmi les formateurs de réseau présentés tandis que le titane est le moins labile des quatre cations. Quant au fer, il présente un comportement intermédiaire entre Al et Ti.

La labilité de l'aluminium en milieu acide a été discutée, entre autres, par Casey et Bunker (1990) et Eick et al. (1996). Ils considèrent une attaque des alcalins ou alcalino-terreux compensateurs de charge de Al par les protons de la solution simultanée de l'hydrolyse les liaisons Si-O-Al. Ainsi, cette réaction irréversible produit la mise en solution simultanée des éléments compensateurs de charge et de Al. Ceci est également appuyé par le fait que le titane de valence 4, semble se comporter comme Si, alors que le comportement du fer probablement sous forme 3+ est à rapprocher de celui de l'aluminium.

En ce qui concerne le verre à 50% de cendres, les différences observées pour les autres verres entre les différents éléments ne sont pas observées. Si, Al, Fe et Ti semblent adopter des comportements voisins indiquant dans ces conditions d'altération une dissolution congruente pour ces éléments.

Vo_i	50% cendres	Vit.K	70% cendres
Si	0,11 ± 0,01	7,5 ± 0,5	1,8
Al	0,12 ± 0,005	15 ± 1	2,2
Fe	0,11 ± 0,005	11 ± 1	1,8
Ti	0,12 ± 0,005	7,5 ± 0,5	1,8

Tableau 6-11: Vitesses initiales de dissolution exprimées en g/m^2/j des principaux formateurs de réseau. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes. Les vitesses données pour le verre 70% de cendres ont été calculées à partir de courbes extrapolées et doivent donc être considérées comme des ordres de grandeur.

En résumé, la dissolution à pH=1 implique la destruction du réseau silicaté. Dans les premiers temps de l'altération, les éléments formateurs de réseau se dissolvent rapidement. Leurs vitesses initiales de dissolution sont données dans le Tableau 6-11. Il apparaît que pour le verre à 50% de cendres, la dissolution est proche de la congruence pour ces éléments. Pour les verres Vit.K et 70% de cendres, un classement de ces éléments par ordre croissant de labilité peut être réalisé: Si ≈ Ti ≤ Fe < Al. Ce classement est également valable pour les temps longs d'altération (Tableau 6-10). Les taux de dissolution calculés dans les solutions où la saturation en silice est atteinte révèlent une forte diminution de la dissolution dans ces

conditions. Ainsi, le rapport Vo_i/R_i varie entre 15 et 30 selon les éléments pour le Vit.K, et entre 5 et 10 pour le verre à 70% de cendres. Il est intéressant de remarquer que, à pH=1, la saturation en silice semble inhiber les phénomènes d'altération sans toutefois les annihiler. Si on considère que les éléments tels que Fe, Al ou Ti participent à la charpente du verre, leur dissolution est liée à la destruction du réseau silicaté. Ceci implique que, bien que la solution soit saturée en silice, le réseau continue à se dissoudre au moins partiellement, la silice s'équilibrant à tout instant par réactions de dissolution - précipitation ou condensation. Ainsi, à pH=1, en conditions de saturation ou non, des échanges entre le silicium du verre et le silicium en solution semblent s'opérer continuellement.

6.2.2.3.Les principaux alcalins et alcalino-terreux

Parmi les modificateurs de réseau, les verres étudiés contiennent des quantités importantes de calcium, magnésium, sodium et potassium. Les éléments alcalins, connus pour être facilement lixiviables, et peu réincorporables dans les phases secondaires, peuvent être des marqueurs de l'altération effective du verre.

La Figure 6-10 représente les pertes de masse normalisées (*NLi*) des éléments Na, K, Ca et Mg. La dissolution de ces éléments est globalement à rapprocher de celle de l'aluminium. Il se produit en effet une dissolution rapide pour les temps courts d'altération. Lorsque la saturation en silice est atteinte, le taux de dissolution diminue et a tendance à devenir constant. Les taux de dissolution (R_i) sont reportés dans le Tableau 6-12. Bien que les taux de dissolution des alcalins soient légèrement supérieurs à ceux des alcalino-terreux, leurs valeurs restent toutefois comparables. Il apparaît de plus que ces éléments se dissolvent plus facilement que les éléments formateurs de réseau (Tableau 6-10). Il est toutefois intéressant de noter que le taux de dissolution de l'aluminium reste dans des valeurs comparables avec celui des alcalins ou des alcalino-terreux. Ce comportement qui sera discuté par la suite met d'ores et déjà en évidence une relation entre les alcalins ou alcalino-terreux compensateurs de charge et les éléments formateurs trivalents (Fe et Al).

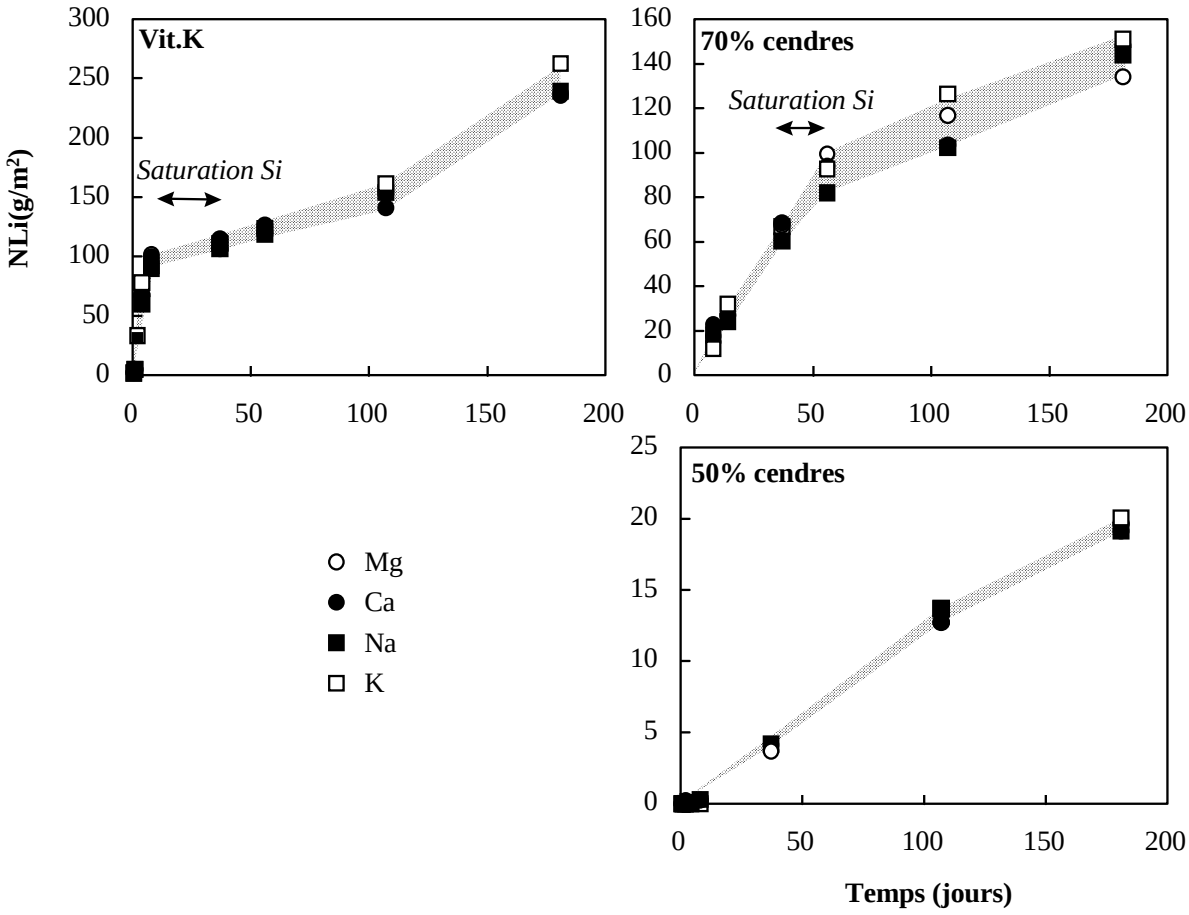


Figure 6-10: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. L'atteinte de la saturation en Si est marquée par les flèches pour les verres Vit.K et 70% de cendres.

En ce qui concerne les vitesses initiales de dissolution Vo_i (Tableau 6-13), les mêmes remarques ne peuvent être formulées que pour les taux de dissolution. Il apparaît en effet que les Vo_i des alcalins et des alcalino-terreux sont en moyenne légèrement supérieurs à ceux des éléments formateurs de réseau tétravalents, leurs valeurs restant comparables à celles de l'aluminium. En outre, le rapport de la dissolution aux temps longs (R_i) sur la vitesse initiale de dissolution (Vo_i) montre une diminution de 15 à 20 fois du taux d'altération pour le Vit.K et de 3 à 6 fois pour le verre à 70% de cendres. Cette diminution peut être attribuée à la saturation en silice de la solution, provoquant une baisse générale du taux de dissolution, et/ou à la présence d'une pellicule d'altération qui jouerait un rôle de barrière diffusionnelle. Quant au verre à 50% de cendres, les expériences menées ne permettent pas de distinguer les vitesses initiales des taux de dissolution (absence de rupture de pente). Par conséquent, sur toute la durée des expériences, on considérera $Vo_i \equiv R_i$.

R_i(g/m^2/j)	50% cendres	Vit.K	70% cendres
Na	0,125 ± 0,003	0,95 ± 0,03	0,53 ± 0,03
K	0,128 ± 0,005	1,10 ± 0,05	0,50 ± 0,05
Ca	0,117 ± 0,002	0,86 ± 0,04	0,47 ± 0,03
Mg	0,117 ± 0,003	0,92 ± 0,03	0,33 ± 0,07

Tableau 6-12: Taux de dissolution élémentaires R_i exprimés en g/m^2/j de Na, K, Ca et Mg. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes (Vit.K, 50 et 70% de cendres). Ces vitesses correspondent à la pente décrite par les NLi entre 56 et 181 jours. Pour le verre à 50% de cendres, le R_i est équivalent au Vo_i.

Vo_i	50% cendres	Vit.K	70% cendres
Na	0,125 ± 0,003	14,8 ± 0,3	1,9
K	0,128 ± 0,005	18,9 ± 0,7	2,1
Ca	0,117 ± 0,002	16,6 ± 0,4	2,2
Mg	0,117 ± 0,003	16,5 ± 0,5	2,0

Tableau 6-13: Vitesses initiales de dissolution exprimées en g/m^2/j de Na, K, Ca et Mg. Expériences à pH=1, 80°C sur monolithes. Les vitesses données pour le verre 70% de cendres ont été calculées à partir de courbes extrapolées et doivent donc être considérées comme des ordres de grandeur.

En considérant que la concentration de silice en solution indique le retrait de la surface et que les alcalins sont les marqueurs de l'altération du verre, il est possible de calculer l'épaisseur de la pellicule d'altération. Celle-ci est égale à l'épaisseur équivalente de l'alcalin le plus relâché diminuée de l'épaisseur de verre dissout donnée par l'épaisseur apparente de la silice (Epellicule = EE(Na ou K) - EE(Si)). Cette épaisseur n'est valable que dans le cas où les espèces ne sont pas réincorporées dans les produits secondaires. Elle correspond en fait à l'épaisseur d'une pellicule de gel résiduel provenant d'une dissolution sélective des alcalins par rapport au silicium. Les épaisseur calculées à 181 jours sont résumées dans le Tableau 6-14 pour différentes températures de lixiviation. Les épaisseurs apparentes calculées à partir du potassium sont également présentées.

Composition	Température (°C)	EE(K)-EE(Si)	EE(K)
50% cendres	20	0,006	0,05
50% cendres	40	0,07	0,37
50% cendres	60	0,45	2,0
50% cendres	80	1,49	8,2
70% cendres	20	0,46	1,2
70% cendres	60	16,9	33,3
70% cendres	80	38,8	60,0
Vit.K	20	1,0	2,2
Vit.K	40	6,3	16,0
Vit.K	60	27,2	42,5
Vit.K	80	87,8	108,0

Tableau 6-14: Epaisseur calculée de la pellicule d'altération (EE(K)-EE(Si)) et épaisseur apparente de l'altération calculée à partir du potassium (EE(K)) exprimées en µm. Verres 50, 70% de cendres et Vit.K altérés à pH=1 pendant 181 jours. Expériences sur monolithes.

Les épaisseurs apparentes calculées à partir du potassium fournissent un ordre de grandeur de l'épaisseur de verre qui a été altéré. En considérant que l'altération est isovolumique et que la pellicule n'est constituée que d'un gel résiduel, ce gel aurait une épaisseur égale à l'épaisseur équivalente d'un élément facilement lixiviable, ici le potassium. Si, par contre, la silice en solution correspond au retrait de la surface initiale, l'épaisseur de la pellicule d'altération sera égale à l'épaisseur donnée par l'alcalin moins l'épaisseur donnée par le silicium. Il est raisonnable de penser que l'épaisseur réelle de la pellicule d'altération est située entre ces deux extrêmes. L'analyse des pellicules d'altération en section ou par sonde ionique abordée dans la suite de ce chapitre permettra de vérifier cette hypothèse.

6.2.2.4.Les éléments en traces

De façon analogue aux éléments majeurs, les taux et les vitesses initiales de dissolution ont été calculés pour les éléments Mn, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn et P. Le Tableau 6-15 résume les taux de dissolution de ces éléments pour les verres 70% de cendres et Vit.K. D'une manière générale, les valeurs de R_i des éléments en traces sont du même ordre de grandeur que celles déterminées pour les éléments majeurs. Certains éléments tels que Cd, As,

Ba ou Pb présentent toutefois des taux de dissolution élevés, tandis que d'autres tels que Sn se lixivient souvent à des taux comparables à ceux des formateurs de réseau.

Les vitesses initiales de dissolution (Vo_i) sont résumées dans le Tableau 6-16. Pour les verres Vit.K et 70% de cendres, les vitesses de dissolution des éléments en traces sont encore une fois comparables à celles déterminées pour les éléments majeurs. Il apparaît cependant que de façon analogue aux taux de dissolution, les vitesses initiales de dissolution des éléments tels que Cd, As, Ba ou Pb sont comparables voire supérieures à celles des alcalins, tandis que d'autres (e.g. Sn) ont des vitesses proches de celles calculées pour les formateurs de réseau.

Concernant le verre à 50% de cendres, les vitesses initiales des éléments en traces confirment la dissolution quasi stoechiométrique de ce verre à pH=1. Le comportement du cobalt est difficilement explicable et peut être lié à sa très faible teneur dans le verre à 50% de cendres (< 3ppm).

Le comportement des éléments en traces sera plus amplement décrit par la suite.

R_i	Vit.K								70% cendres					
Période	***37-181j***		***56-181j***		***56-181j***		***56-181j***		***37-181j***		***56-181j***		***56-181j***	
T(°C)	**20**	r^2	**40**	r^2	**60***	r^2	**80***	r^2	**20**	r^2	**60***	r^2	**80***	r^2
Mn	0,026	*0,985*	0,14	*0,999*	0,09	*0,768*	0,71	*0,999*	n.d.	-	0,36	*0,983*	0,27	*0,904*
As	l.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	0,45	*0,887*	0,48	*0,98*
Ba	n.d.	-	0,13	*0,999*	0,15	*0,785*	0,79	*0,972*	0,019	*0,987*	0,38	*0,916*	0,49	*0,95*
Cd	0,035	*0,999*	0,19	*0,998*	0,21	*0,947*	0,88	*0,962*	n.d.	-	0,34	*0,947*	0,36	*0,996*
Co	l.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	0,017	*0,995*	0,41	*0,996*	0,43	*0,985*
Cr	0,027	*0,993*	0,17	*0,984*	0,13	*0,874*	0,91	*0,999*	0,017	*0,997*	0,35	*0,942*	0,37	*1,0*
Cu	0,028	*0,983*	0,12	*0,997*	0,17	*1,0*	0,81	*0,997*	0,009	*0,967*	0,21	*0,969*	0,24	*0,989*
Ni	0,03	*0,969*	0,17	*0,983*	0,17	*0,904*	0,91	*0,991*	n.d.	-	0,28	*0,999*	0,34	*0,997*
Pb	0,032	*0,998*	0,17	*0,986*	0,54	*0,981*	1,08	*0,998*	0,02	*0,998*	0,37	*0,917*	0,57	*0,913*
Sb	l.d.	-	l.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	0,015	*0,973*	n.d.	-	n.d.	-
Sn	0,012	*0,997*	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	0,009	*0,987*	n.d.	-	n.d.	-
Zn	0,03	*0,977*	0,11	*0,904*	0,14	*0,786*	0,72	*0,966*	0,018	*0,962*	0,31	*0,904*	0,51	*0,997*
P	0,02	*0,994*	0,19	*0,994*	0,1	*0,965*	1,25	*1,0*	n.d.	-	0,34	*0,968*	n.d.	-

Tableau 6-15: Taux de dissolution élémentaires, exprimés en g/m²/j, des principaux éléments en traces pour les verres Vit.K et 70% de cendres. Expériences à pH=1 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. Concernant le verre à 50% de cendres, R_i=Vo_i.

** : conditions expérimentales pour lesquelles la saturation en silice est atteinte.*
l.d. : limite de détection
n.d. : vitesse non déterminée

Vo_i	Vit.K								70% cendres						50% cendres							
T(°C	**20**	r^2	**40**	r^2	**60**	r^2	**80**	r^2	**20**	r^2	**60**	r^2	**80**	r^2	**20**	r^2	**40**	r^2	**60**	r^2	**80**	r^2
Mn	0,026	*0,884*	0,26	*0,952*	1,1	*0,98*	9,2	*0,911*	n.d.	-	0,68	*0,971*	1,9	*0,993*	l.d.	-	l.d.	-	n.d.	-	0,12	*0,997*
As	l.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	14,8	*0,952*	n.d.	-	0,74	*0,985*	2,0	*0,998*	l.d.	-	n.d.	-	0,03	*0,909*	0,11	*0,998*
Ba	0,125	*0,977*	0,25	*0,989*	0,9	*0,987*	15,7	*0,947*	0,018	*0,992*	0,64	*0,955*	1,6	*0,914*	n.d.	-	0,006	*0,836*	0,026	*0,999*	0,11	*0,997*
Cd	0,03	*0,527*	0,33	*0,964*	1,3	*0,971*	16,9	*0,934*	0,017	*0,504*	0,76	*0,994*	2,15	*0,988*	l.d.	-	n.d.	-	0,03	*0,919*	0,11	*0,99*
Co	l.d.	-	n.d.	-	1,0	*0,905*	13,2	*0,966*	0,017	*0,967*	0,64	*0,999*	1,7	*0,975*	l.d.	-	n.d.	-	0,16	*0,989*	0,63	*0,994*
Cr	0,024	*0,969*	0,24	*0,943*	1,0	*0,991*	12,2	*0,941*	0,014	*0,98*	0,59	*0,982*	1,7	*0,951*	l.d.	-	0,004	*0,971*	0,02	*0,957*	0,095	*0,986*
Cu	0,03	*0,513*	0,29	*0,933*	1,2	*0,928*	13,2	*0,948*	0,008	*0,887*	0,38	*0,979*	1,0	*0,964*	n.d.	-	0,02	*0,866*	0,02	*0,973*	0,10	*0,858*
Ni	0,028	*0,699*	0,28	*0,983*	1,1	*0,968*	14,3	*0,931*	n.d.	-	0,40	*0,919*	1,1	*0,96*	n.d.	-	n.d.	-	0,03	*0,91*	0,12	*0,961*
Pb	0,033	*0,711*	0,28	*0,982*	1,1	*0,988*	13,4	*0,937*	0,019	*0,995*	0,71	*0,965*	2,2	*0,995*	0,001	*0,756*	0,006	*0,996*	0,032	*0,999*	0,12	*0,998*
Sb	l.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	0,015	*0,984*	0,59	*0,979*	n.d.	-	n.d.	-	0,006	*0,966*	0,032	*0,992*	0,13	*0,998*
Sn	0,013	*0,601*	0,11	*0,906*	0,28	*0,976*	2,0	*0,954*	0,012	*0,963*	0,38	*0,927*	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	0,031	*0,934*	0,12	*0,973*
Zn	0,03	*0,339*	0,38	*0,961*	1,4	*0,905*	13,7	*0,942*	0,02	*0,977*	0,76	*0,984*	2,0	*0,974*	n.d.	-	n.d.	-	0,031	*0,986*	0,12	*0,991*
P	0,03	*0,646*	0,36	*0,995*	1,5	*0,986*	16,9	*0,922*	n.d.	-	0,98	*0,894*	2,3	*0,929*	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	0,13	*0,98*

Tableau 6-16: Vitesses initiales de dissolution élémentaires, exprimées en g/m²/j, des principaux éléments en traces pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=1 et aux températures 20, 40, 60 et 80°C sur monolithes.

l.d. : limite de détection
n.d. : vitesse non déterminée

6.2.2.5.Influence de la température et énergies d'activation

Il a été montré dans les paragraphes précédents que lorsque la température augmente, les vitesses de dissolution croissent significativement. L'influence de la température sur la dissolution a été étudiée grâce aux taux de dissolution élémentaires pour Vit.K et 70% de cendres et aux vitesses initiales de dissolution pour le verre à Vit.K, 70 et 50% de cendres. L'ensemble de ces données est résumé dans le Tableau 6-17 et le Tableau 6-18. L'étude des taux de dissolution R_i (Tableau 6-17) montre clairement que la température agit de façon importante sur la dissolution du verre. Il est cependant intéressant de remarquer qu'à l'approche de la saturation en silice, les comportements changent de façon considérable. Par exemple, pour le verre Vit.K, les taux de dissolution à 40°C sont en moyenne supérieurs à ceux mesurés à 60°C, température pour laquelle la saturation en silice est atteinte aux temps longs. De façon analogue, l'atteinte de la saturation pour le verre à 70% de cendres (expériences à 60 et 80°C) semble atténuer la dépendance des taux de dissolution à la température ($R_i^{60°C} \approx R_i^{80°C}$). Ce phénomène de diminution des taux de dissolution à l'approche de la saturation a été décrit par Grambow (1985). L'explication repose sur deux principes fondamentaux. Premièrement, le processus de saturation résulte d'une mise à l'équilibre thermodynamique du système. Deuxièmement, l'équilibre thermodynamique n'est pas possible entre le verre à proprement parler et la solution (une solution saturée ne peut donner naissance à un verre). La saturation résulte donc d'un équilibre local entre la solution et une espèce formée à l'interface réactionnel. Dans le cas de la dissolution des verres, cette espèce est décrite à travers la théorie de l'état de transition et correspond donc à un complexe activé critique. De nombreux travaux se sont attachés à décrire la nature de ce complexe activé (voir par exemple Guy, 1989). Il est aujourd'hui communément admis qu'il s'agit d'une espèce complexe dont le constituant majeur est l'acide silicique et dont la stoechiométrie exacte est fortement dépendante de la nature du verre et des conditions d'altération, notamment du pH. L'équilibre, et donc l'état de saturation est alors entretenu par réactions de dissolution-recondensation.

La saturation en silice est donc problématique quant à la détermination des énergies d'activation des processus de dissolution. Il est en effet difficile de confronter les données acquises dans un système sous-saturé (températures faibles) avec celles obtenues à saturation (températures élevées), la réaction globale de dissolution n'étant plus unique. Cependant, si on

considère que les alcalins sont des marqueurs uniquement de la dissolution du verre, i.e. qu'ils ne participent pas au complexe activé, qu'ils ne sont pas réincorporés et donc qu'ils ne s'équilibrent pas avec le gel, les énergies d'activation peuvent alors être appréhendées. Il est important de noter que cette approche suppose que la saturation en silice n'affecte pas le taux d'extraction des éléments alcalins. Cette hypothèse ne pourra être confirmée qu'en confrontant des expériences établies en condition de saturation à des expériences réalisées en milieu très dilué. Le Tableau 6-17 révèle cependant que si la saturation affecte l'extraction des alcalins, ceux-ci demeurent parmi les éléments les plus mobiles du verre (voir K pour le verre Vit.K et Na pour le verre à 70% de cendres).

R_i	T(°C)	Période (j)	Si	Al	Fe	Ti	Na	K	Ca	Mg
Vit.K	20	37-181	0,019	0,031	0,024	0,027	0,026	0,031	0,03	0,029
Vit.K	40	56-181	0,089	0,180	0,171	0,163	0,177	0,177	0,168	0,169
Vit.K	60	56-181	*Sat.Si*	*0,068*	*0,046*	0,074	0,159	0,263	0,144	0,142
Vit.K	80	56-181	*Sat.Si*	0,95	0,65	0,25	0,95	1,1	0,86	0,92
70% cend.	20	37-181	0,012	0,017	*0,02*	0,017	0,015	*	0,017	0,014
70% cend.	60	56-181	*Sat.Si*	0,465	0,305	0,321	0,342	0,419	0,380	0,357
70% cend.	80	56-181	*Sat.Si*	0,43	0,23	0,18	0,63	0,5	0,47	0,33

Tableau 6-17: Taux de dissolution élémentaires, exprimés en g/m^2/j, des principaux formateurs et modificateurs de réseau pour les verres Vit.K et 70% de cendres. Expériences à pH=1 sur monolithes. Les données pour lesquelles le coefficient de corrélation r^2 est inférieur à 0,95 sont représentées en italique. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. L'annotation "Sat.Si" indique les conditions expérimentales pour lesquelles la saturation en silice est atteinte.

Les taux de dissolution calculés à partir de Na et K ont été reportés dans un diagramme d'Arrhénius en fonction de l'inverse de la température pour les verres Vit.K et 70% de cendres (Figure 6-11). Les énergies apparentes d'activation varient de 46 à 48 kJ/mol pour Vit.K et se situent autour de 56 kJ/mol pour le verre à 70% de cendres. Les ordres de grandeur de ces Ea correspondent à un mécanisme de dissolution contrôlé par des réactions de surface (e.g. Scholze, 1980; Guy et Schott, 1989; White, 1991; Lasaga et al., 1994) plutôt que par des mécanismes diffusionnels qui mettent en jeu des énergies d'activation de l'ordre de 10 à 20 kJ/mol.

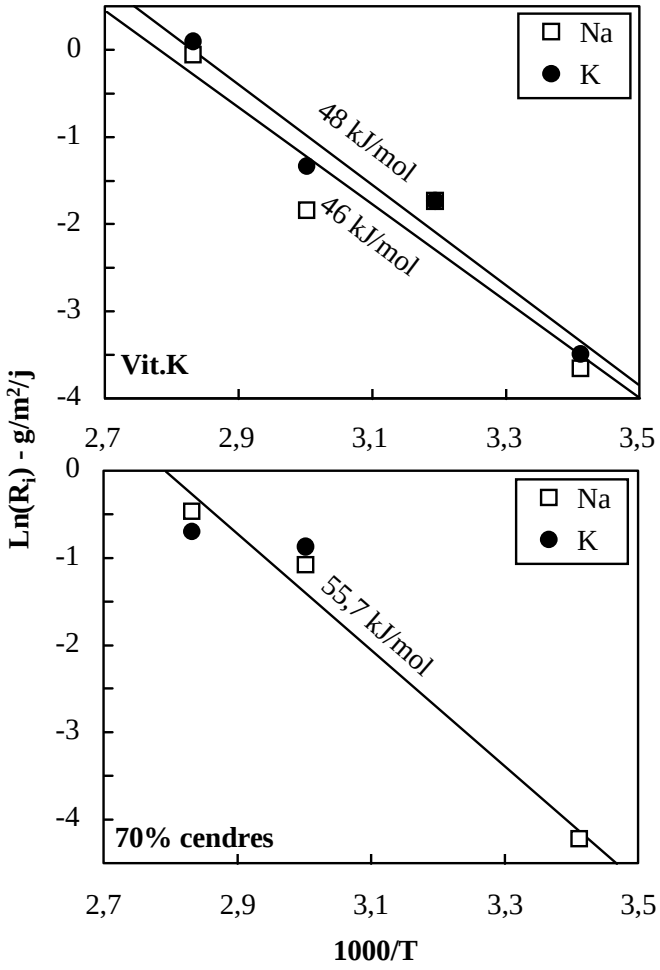


Figure 6-11: Diagramme de type Arrhénius pour les verres Vit.K et 70% de cendres altérés à pH=1. Les énergies d'activation ont été calculées à partir des taux de dissolution (R) du potassium et du sodium.

Quant aux vitesses initiales de dissolution (Tableau 6-18), le problème de la saturation en silice ne se pose pas. Ces vitesses permettent donc d'accéder aux énergies d'activation de la dissolution dans les premiers stades de l'altération. Un diagramme d'Arrhénius établi à partir des vitesses initiales de dissolution du potassium et du sodium est présenté pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres (Figure 6-12). Pour l'ensemble des verres, les énergies d'activation sont relativement élevées (entre 70 et 90 kJ/mol), et supérieures aux Ea relatives à la dissolution aux temps longs. Si on considère que les réactions de dissolution à temps courts sont loin de l'équilibre (loin de la saturation), les énergies d'activation peuvent alors correspondre majoritairement à la désorption du complexe activé (Lasaga, 1984). En effet, loin de l'équilibre la réaction de désorption est prépondérante devant la réaction inverse d'adsorption ou de recondensation. La diminution de ces énergies d'activation lorsque le temps augmente implique la contribution de processus énergétiques supplémentaires tels que la

diffusion des espèces à l'intérieur de la pellicule d'altération, les équilibres chimiques entre les espèces en solution et la ou les phase(s) néoformée(s) constitutive(s) de la pellicule d'altération (phénomènes de néoformation et/ou de recondensation).

Vo_i	T(°C)	Si	Al	Fe	Ti	Na	K	Ca	Mg
Vit.K	20	*0,014*	0,027	0,022	*0,018*	0,024	0,029	0,030	0,028
Vit.K	40	*0,191*	0,262	*0,229*	0,249	*0,282*	*0,282*	0,276	0,273
Vit.K	60	0,789	1,183	1,145	1,095	1,213	*1,197*	1,215	1,174
Vit.K	80	7,5	15	11	7,5	14,8	18,9	16,6	16,5
70% cend.	20	*0,0089*	0,016	*0,014*	0,015	0,015	*0,014*	0,015	0,016
70% cend.	40	0,070	0,100	0,112	0,102	*	*0,093*	0,099	*0,107*
70% cend.	60	0,572	0,604	0,636	0,687	0,610	0,579	0,618	0,628
70% cend.	80	1,8	2,2	1,8	1,1	1,9	2,1	2,2	2
50% cend.	20	0,0006	*0,0009*	*0,00045*	*0,00035*	*0,0007*	*0,0007*	*0,0008*	*0,0005*
50% cend.	40	0,0036	0,0052	*0,0045*	*0,0043*	0,0047	*0,005*	0,0048	0,005
50% cend.	60	0,021	0,026	*0,025*	0,026	0,026	0,024	0,025	0,026
50% cend.	80	0,11	0,12	0,11	0,12	0,125	0,128	0,117	0,117

Tableau 6-18: Vitesses initiales de dissolution élémentaires, exprimées en g/m²/j, des principaux formateurs et modificateurs de réseau pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=1 et aux températures 20, 40, 60 et 80°C sur monolithes. Les données pour lesquelles le coefficient de corrélation r^2 est inférieur à 0,9 sont représentées en italique.

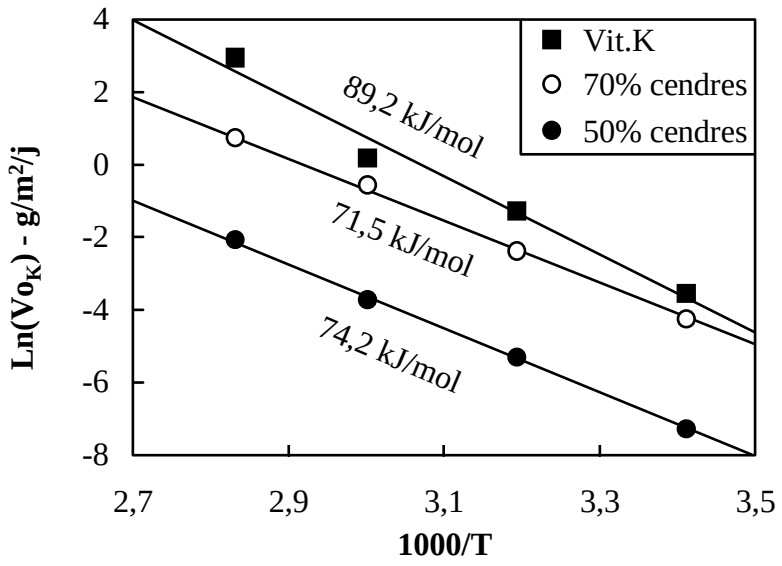


Figure 6-12: Diagramme de type Arrhénius pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=1. Les énergies d'activation présentées correspondent à la moyenne des Ea calculées à partir des vitesses initiales (Vo) du potassium et du sodium.

Composition		Si	Al	Fe	Ti	Na	K	Ca	Mg
VitK	Ea(kJ/mol)	87,3	87,8	87,1	84,2	89,0	*89,4*	87,7	88,2
	lnA ($g/m^2/j$)	31,63	32,32	31,90	30,66	32,76	*33,01*	32,34	32,50
	r^2	0,990	0,986	0,994	0,994	0,987	*0,979*	0,983	0,982
70%cendres	Ea(kJ/mol)	77,9	71,7	70,6	*64,5*	70,7	72,2	72,8	70,0
	lnA ($g/m^2/j$)	27,28	25,27	24,84	*22,44*	24,86	25,41	25,67	24,65
	r^2	0,993	0,999	0,992	*0,965*	0,996	0,999	0,998	0,997
50%cendres	Ea(kJ/mol)	74,9	70,1	78,6	84,1	74,3	74,1	71,5	77,8
	lnA ($g/m^2/j$)	23,22	21,71	24,66	26,60	23,20	23,12	22,18	24,41
	r^2	0,999	0,999	0,998	0,999	1,000	0,999	1,000	0,997

Tableau 6-19: Energie d'activation (Ea), terme pré-exponentiel (A) et coefficient de corrélation obtenus à partir des vitesses initiales (Vo_i) des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=1 sur monolithes.

Le Tableau 6-19 récapitule les *Ea* ainsi que les termes pré-exponentiels *A* obtenus à partir des vitesses initiales de dissolution des principaux éléments constitutifs des verres étudiés. Globalement, les *Ea* prévues à partir de la dissolution des différents éléments présentent des valeurs comparables, et ce, pour les trois verres étudiés. Il existe cependant de légères différences selon les éléments. La confrontation entre ces *Ea* et le terme pré-exponentiel montrent que ces deux grandeurs sont liées. Il apparaît en effet sur la Figure 6-13 que le terme *A* et les *Ea* se comportent de façon compensatrice, i.e. lorsque le terme exponentiel devient petit (*Ea* devient grand), le terme pré-exponentiel *A* devient d'autant plus grand. Ce phénomène de compensation peut être interprété soit par le fait que les enthalpies et les entropies d'activation sont liées, soit par le fait que les variables de la loi de dissolution ($V=V°exp(-Ea/RT)$) ne sont pas totalement indépendantes (voir Casey et Sposito, 1992; Casey et al., 1993b).

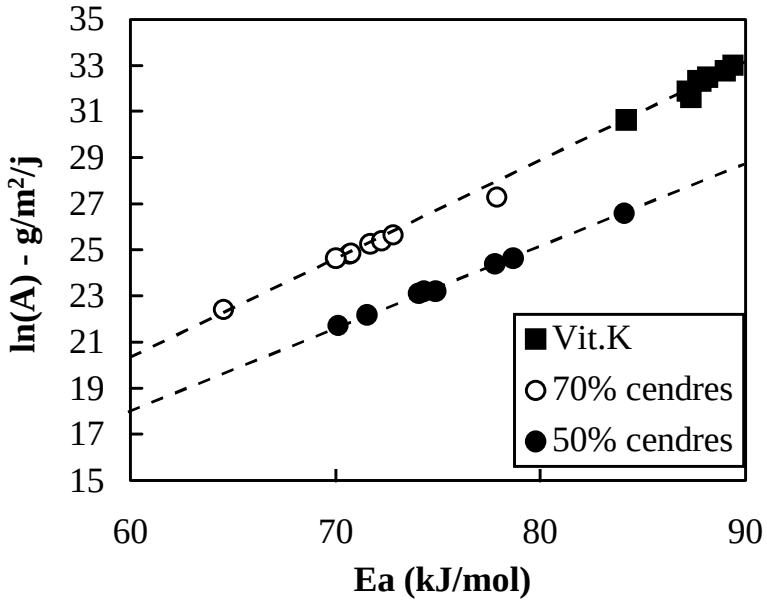


Figure 6-13: Terme pré-exponentiel (A) en fonction de l'énergie d'activation apparente (Ea) des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les Ea ont été calculées à partir des Vo_i.

6.2.2.6.Avancée de l'altération à pH=1

Outre d'accéder aux énergies d'activation, les vitesses initiales et les taux de dissolution permettent de quantifier l'avancée de l'altération aux différentes températures. Le Tableau 6-20 récapitule les avancées maximales exprimées en µm/j pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Ces avancées ont été calculées d'une part d'après le *Vo* des éléments les plus labiles (en général Na ou K). Elles renseignent alors sur la vitesse maximale de dissolution du verre. D'autre part, les taux de dissolution (R_i) permettent de calculer l'avancée de l'altération lorsque le système s'approche de l'équilibre, i.e. lorsque l'on tend vers le régime stationnaire pour lequel la vitesse de dissolution est constante. Il apparaît que dans tous les cas, à température ambiante, les verres étudiés présentent des vitesses d'altération inférieures à quelques dizaines de nanomètres par jour à pH=1. Le verre le plus résistant (50% de cendres) s'altère dans ces conditions à une vitesse maximale de 0,4 nanomètre par jour.

Composition	T(°C)	Avancée (Vo)	Avancée(R)
Vit.K	20	0,012	0,012
	40	0,11	0,07
	60	0,5	0,1
	80	7,8	0,45
70%cendres	20	6.10^{-3}	6.10^{-3}
	40	0,04	*
	60	0,25	0,16
	80	0,87	0,25
50% cendres	20	$3\text{-}4.10^{-4}$	*
	40	2.10^{-3}	*
	60	0,01	*
	80	0,05	*

Tableau 6-20: Avancées maximales de l'altération exprimées en µm par jour pour les verres Vit.K, 70 et 50% de cendres. Les avancées ont été calculées à partir des vitesses initiales (Voi) et des taux de dissolution (Ri) des éléments les plus labiles.

6.2.2.7.Etude de la stoechiométrie de la dissolution à pH=1

La stoechiométrie des réactions de dissolution peut être appréhendée en comparant les concentrations molaires des éléments, rapportées à Si, entre le verre sain et la solution. Ces rapports de congruence pour les éléments Al, Fe et Ti sont reportés dans la Figure 6-14 pour une température de 80°C. Pour le verre Vit.K, il apparaît une dissolution préférentielle de Al, Fe et Ti pour les temps courts d'altération. Lorsque le temps augmente, la dissolution devient de moins en moins sélective pour ces éléments par rapport au silicium. La congruence est en effet atteinte pour Fe et Ti à 4 jours et semble persister jusqu'à 14 jours. A partir de 37 jours, la dissolution n'est plus stoechiométrique pour ces trois éléments. Il est à noter que l'aluminium et le fer tendent à se rapprocher de la congruence mais semblent toujours être plus labiles que Si. Pour le verre à 70% de cendres, la congruence pour Al, Fe et Ti est atteinte à partir de 14 jours et persiste jusque 37 jours. A partir de ce moment un comportement analogue à Vit.K est observé et la dissolution n'est plus stoechiométrique. Le comportement à 8 jours pour Fe et Ti devra être confirmé par des expériences à temps plus courts. En ce qui concerne le 50% de cendres, la dissolution est stoechiométrique pour ces éléments à partir de 8 jours d'altération. A partir de 107 jours, une légère remontée de la dissolution peut être observée sans toutefois que les valeurs ne s'éloignent trop de la congruence.

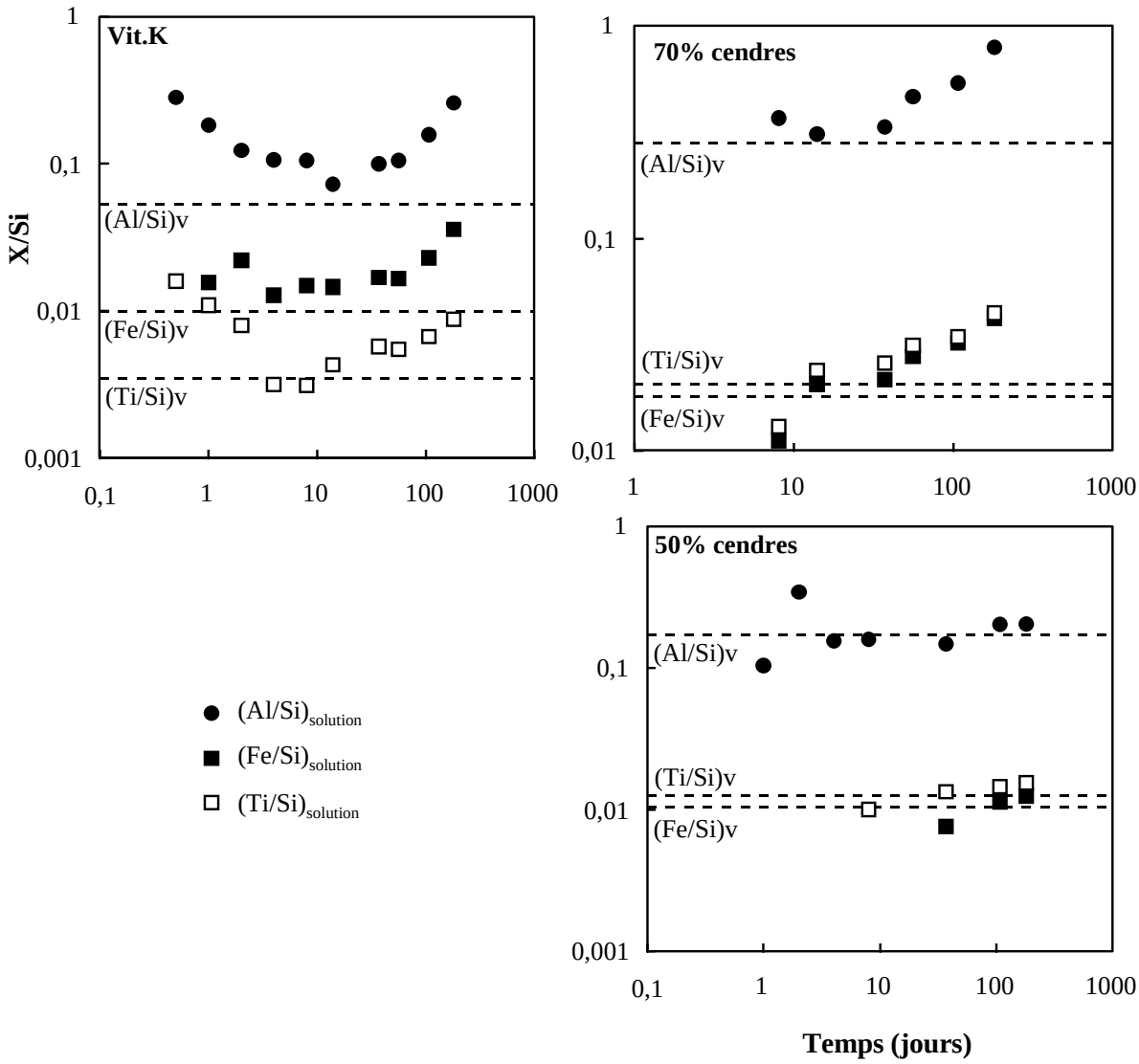


Figure 6-14: Rapports de congruence Al/Si, Fe/Si et Ti/Si en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les points correspondent aux rapports molaires dans la solution tandis que les traits en pointillés représentent les rapports molaires dans le verre sain.

Les rapports de congruence pour les principaux alcalins et alcalino-terreux ont également été reportés en fonction du temps d'altération dans la Figure 6-15 pour une température d'altération de 80°C. D'une manière générale, le comportement de ces éléments modificateurs de réseau semble voisin de celui des éléments formateurs tels que Al, Fe ou Ti. Ainsi, pour le verre Vit.K, une dissolution sélective de Na, K, Ca et Mg est observée dans les premiers temps de l'altération. La dissolution tend vers la congruence sans jamais l'atteindre, puis, à partir de 37 jours, une dissolution préférentielle de ces éléments par rapport à Si s'engage lorsque le temps augmente. Pour le verre à 70% de cendres, la congruence est atteinte

à partir de 8 jours et persiste jusque 37 jours. A partir de ce moment, une dissolution sélective de Ca, Mg, Na et K s'opère. La sélectivité par rapport au silicium croît ici aussi avec le temps. En ce qui concerne le verre à 50% de cendres, l'écart à la congruence aux temps courts est moins marqué que pour Vit.K. Lorsque le temps augmente, la congruence tend à s'établir pour devenir effective vers 37 jours. A 107 et 181 jours, la dissolution semble devenir très légèrement préférentielle pour ces éléments. Les tendances observées pour ce verre sont toutefois peu marquées et devront être confirmées. Parmi les trois verres étudiés, la dissolution du verre à 50% de cendres demeure cependant la plus proche de la congruence à pH=1.

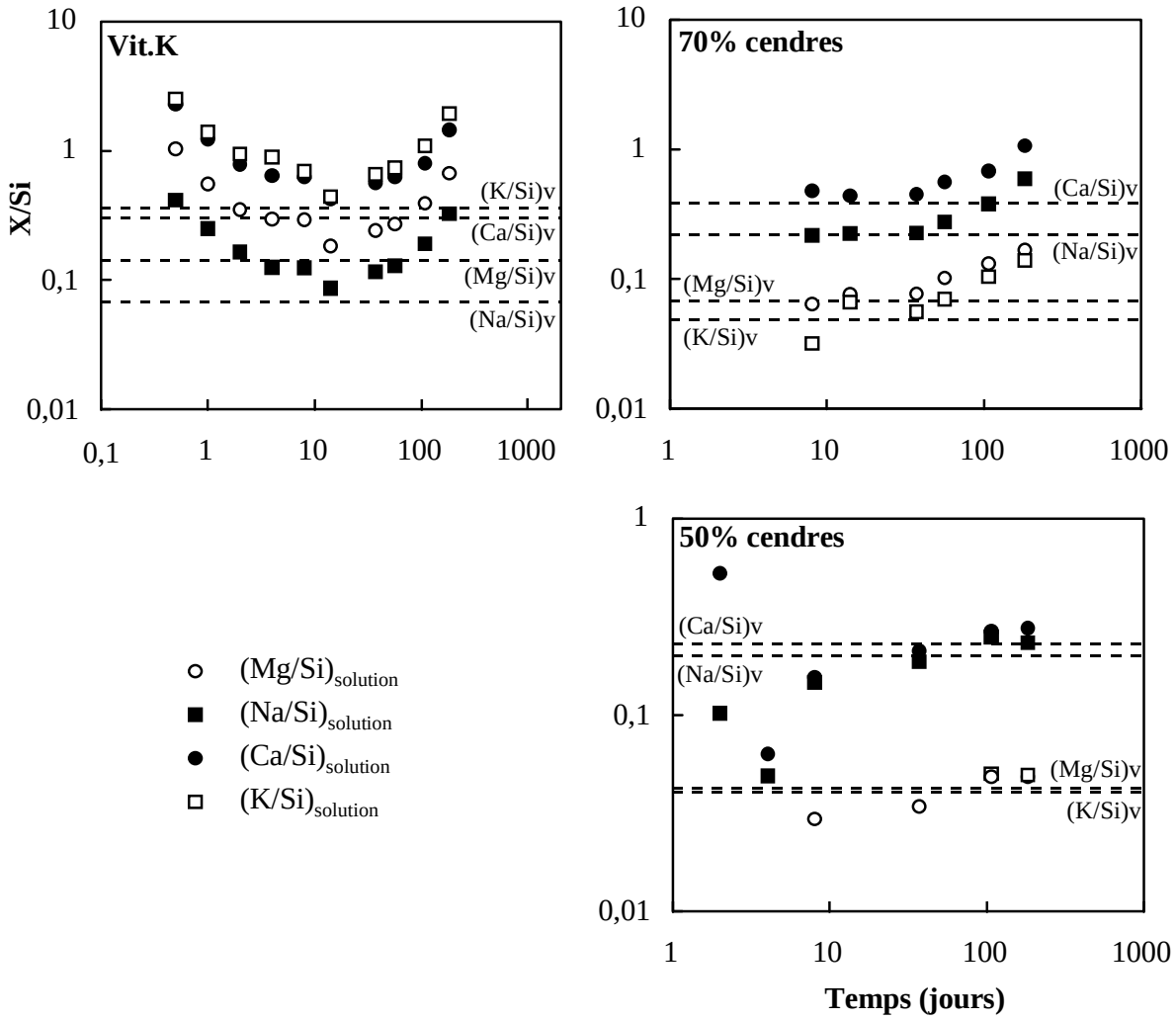


Figure 6-15: Rapports de congruence Ca/Si, Mg/Si, Na/Si et K/Si en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les points correspondent aux rapports molaires dans la solution tandis que les traits en pointillés représentent les rapports molaires dans le verre sain.

L'influence de la température sur la stoechiométrie des réactions de dissolution du Vit.K a été reportée pour les éléments Al, Ti et K sur la Figure 6-16. Pour ces trois éléments formateurs et modificateurs de réseau, la dissolution est sélective aux temps courts quelle que soit la température de lixiviation. Lorsque le temps augmente, les réactions tendent vers la congruence par rapport au silicium. A température ambiante, la congruence est à peine atteinte après 181 jours de lixiviation. Lorsque la température augmente, la congruence a lieu de plus en plus tôt, à savoir qu'elle est atteinte entre 37 et 56 jours pour 40°C et entre 14 et 37 jours à 60°C. Il est à noter qu'à cette température la dissolution n'est plus stoechiométrique à partir de 37 jours. Pour le verre à 70% de cendres, les mêmes tendances sont observées: la congruence est atteinte entre 14 et 37 jours à 60°C, et aux environs de 56 jours à 40°C. A température ambiante, la dissolution est proche de la congruence à 181 jours sans toutefois l'atteindre. Concernant le verre à 50% de cendres, la dissolution devient stoechiométrique par rapport à Si entre 14 et 37 jours à 60°C, entre 107 et 181 jours à 40°C, et aux alentours de 181 jours à température ambiante.

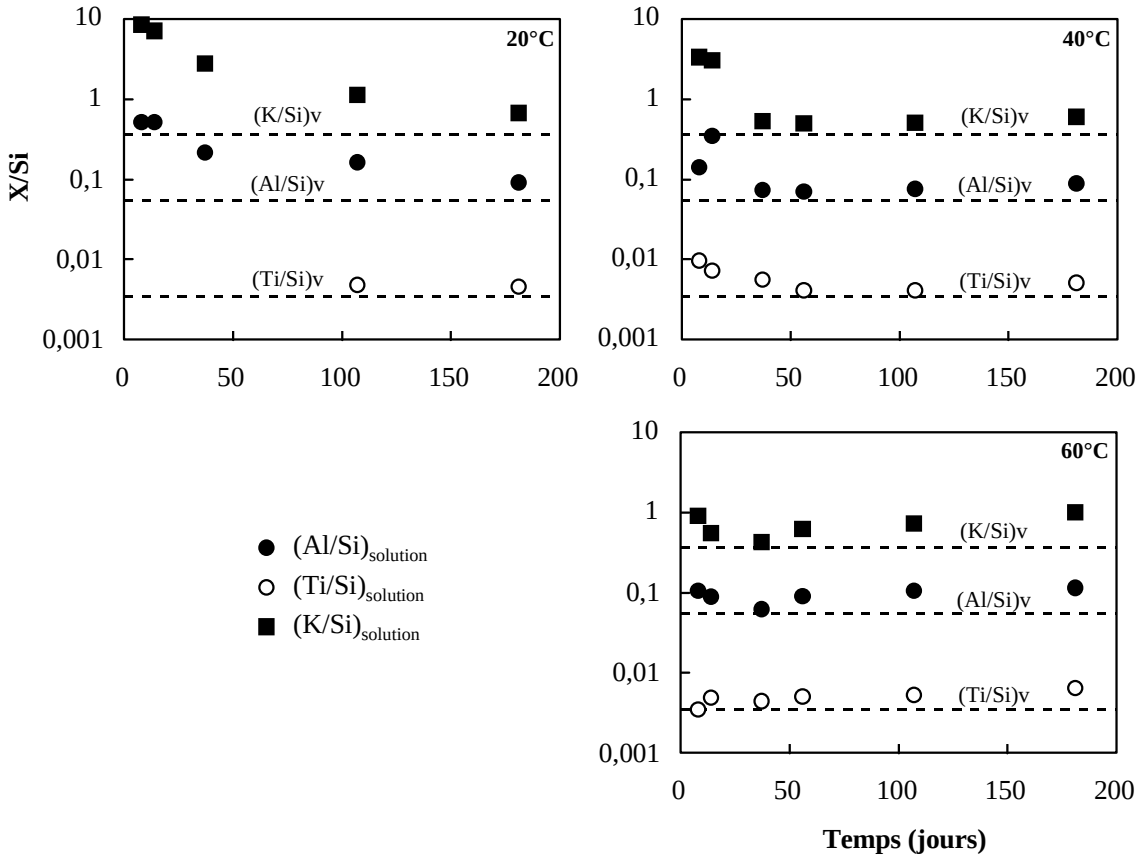


Figure 6-16: Rapports de congruence Al/Si, Ti/Si et K/Si en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=1. Verre Vit.K altéré à 20, 40 et 60°C. Les points correspondent aux rapports molaires dans la solution tandis que les traits en pointillés représentent les rapports molaires dans le verre sain.

D'une manière générale, l'écart à la congruence par rapport à Si et à pH=1 est d'autant plus marqué que la température est basse et que les temps d'altération sont courts. Les réactions de dissolution tendent toutefois vers la congruence lorsque le temps augmente. Les réactions pour lesquelles la saturation en silice est atteinte montrent une reprise d'une dissolution préférentielle de l'ensemble de ces éléments par rapport à Si. La température ne semble pas changer les mécanismes de dissolution mais uniquement accélérer les phénomènes en rendant les réactions plus rapidement congruentes.

L'étude de la stoechiométrie de dissolution sur l'ensemble des éléments analysés révèle des différences de comportements selon les éléments. Ainsi, certains éléments semblent se dissoudre de façon congruente par rapport au silicium tandis que d'autres se dissolvent de façon plus sélective dans les mêmes conditions d'altération. Afin de vérifier s'il existe une systématique de la dissolution élémentaire, l'écart à la congruence a été reporté en fonction du rayon ionique des éléments considérés comme formateurs de réseau (Al, Fe, Ti, As et P), des alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Ca, Mg et Ba), des éléments de transition (Cr, Mn, Co, Ni et Cu) et des métaux lourds (Zn, Cd, Sb, Sn et Pb). Concernant le verre à 50% de cendres, les données correspondant à une dissolution non stoechiométrique ne sont pas présentées en raison des faibles teneurs en solution des éléments en question (limites de détection).

Eléments	Valence	Coordinence	R ionique (Å)
P	5	4	0,25
As	5	4	0,42
Al	3	4	0,47
Ti	4	4	0,69
Fe	3	4	0,57
Sb	3	6	0,76
Sn	2	6	0,93
Cr	3	6	0,7
Mn	2	6	0,75
Co	2	6	0,73
Ni	2	6	0,77
Cu	2	6	0,81
Zn	2	6	0,83
Cd	2	6	1,03
Pb	2	6	1,26
Mg	2	6	0,8
Ca	2	6	1,08
Ba	2	6	1,44
Na	1	6	1,1
K	1	6	1,46

Tableau 6-21: Valence, coordinence et rayon ionique considérés des principaux éléments constitutifs des verres étudiés. D'après Whittacker et Muntus, 1970.

Le Tableau 6-21 récapitule les rayons ioniques ainsi que les valences et les coordinences envisagés pour les principaux éléments constitutifs des verres étudiés. Les éléments formateurs de réseau sont considérés en site tétraédrique (coordinence IV), tandis que les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition et les métaux lourds sont envisagés en site octaédrique (coordinence VI). La Figure 6-17 représente l'écart à la congruence par rapport au silicium de ces éléments pour les expériences menées sur le verre Vit.K à 20 et 80°C pendant 4, 107 et 181 jours. Ces conditions d'altération ont été choisies afin de suivre l'influence de la saturation en silice sur l'ensemble des éléments. Les expériences à 80°C illustrent en effet le comportement des éléments lorsque la solution est saturée en silice, tandis que les expériences à 4 jours et 80°C et 181 jours et température ambiante permettent d'étudier ces mêmes éléments en conditions de sous-saturation par rapport à Si.

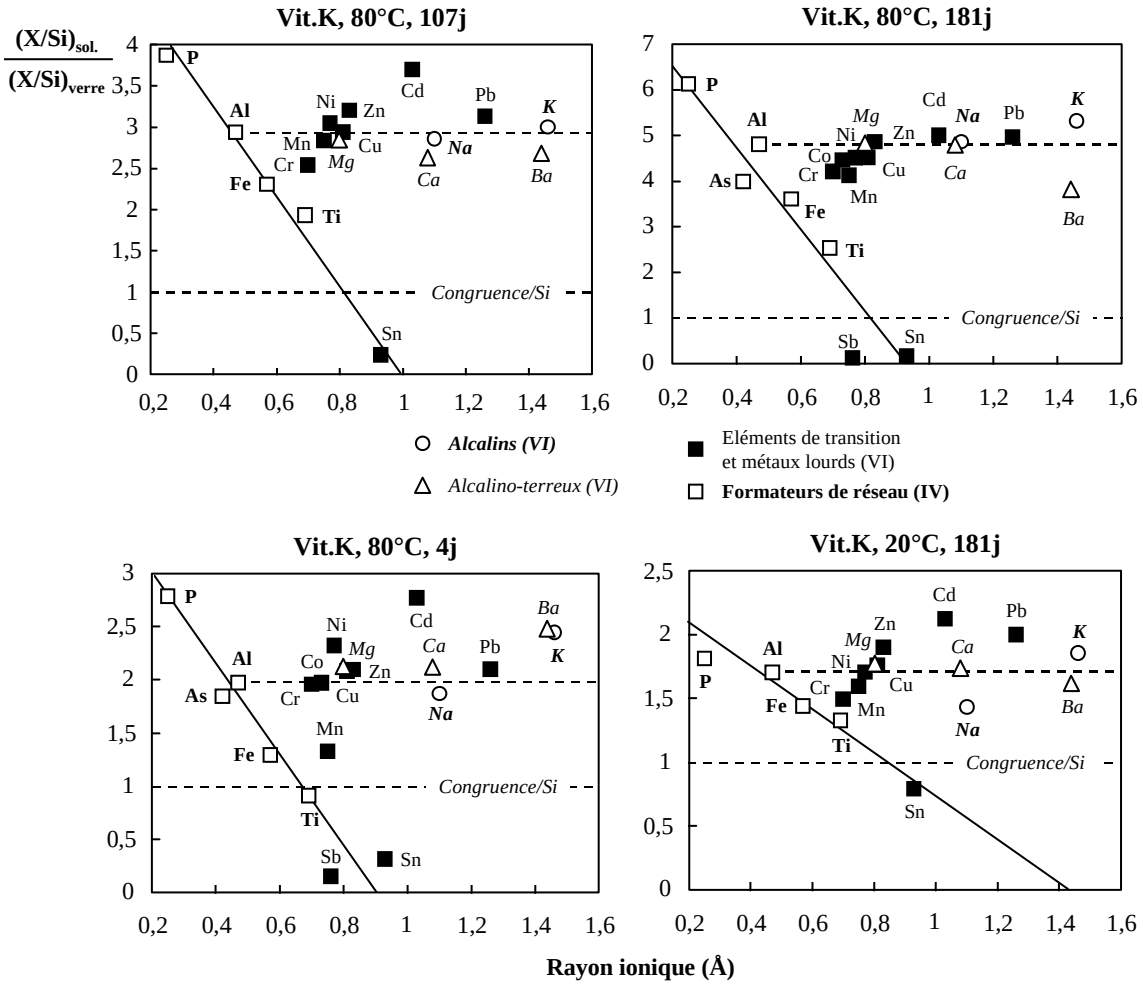


Figure 6-17: Ecart à la congruence par rapport au silicium ($(X/Si)_{sol}/(X/Si)_{verre}$) des principaux éléments constitutifs des verres étudiés en fonction de leur rayon ionique (Tableau 6-21). Expériences sur monolithes à pH=1. Verre Vit.K, conditions de saturation (80°C, 107 et 181j) et de sous-saturation (80°C, 4j et 20°C, 181j) par rapport à Si. Les éléments n'apparaissant pas dans le diagramme sont en dessous de la limite de détection.

Pour l'ensemble de ces expériences, les éléments semblent se diviser en deux familles. D'une part les éléments formateurs de réseau (P, As, Al, Fe et Ti) ainsi que Sb et Sn, et, d'autre part, les éléments de transition, les autres métaux lourds, les alcalins et les alcalino-terreux. Concernant les éléments considérés comme formateurs de réseau (Hess, 1991), ils adoptent un comportement linéaire en fonction de leur rayon ionique. Ainsi, plus leur rayon ionique est petit, plus ces éléments ont tendance à se dissoudre sélectivement par rapport à Si. Le comportement de deux éléments peut également être rattaché à celui des formateurs de réseau: ce sont l'étain et l'antimoine qui présentent un rapport de congruence inférieur à 1, i.e. une dissolution inférieure à celle du silicium.

De façon opposée aux formateurs de réseau, les éléments de transition et les métaux lourds (exceptés Sb et Sn) ont tendance à se relâcher d'autant plus que leur rayon ionique est élevé. Ainsi, il apparaît que, Zn se dissout plus facilement que Cu, lui même plus facilement que Ni, et ainsi de suite jusqu'à Cr. Lorsque le rayon ionique est supérieur celui de Zn (cf. Cd et Pb), ce comportement tend à s'atténuer puis à s'inverser pour présenter une courbe en cloche en fonction du rayon ionique. Ce comportement est détaillé pour d'autres conditions d'altération dans la Figure 6-18. Il apparaît que quels que soient le temps d'altération et les conditions de saturation de la solution, les éléments de transition et les métaux lourds (Cd et Pb) décrivent un comportement en cloche en fonction du rayon ionique, approximativement centré sur la valeur du cadmium, à savoir 1,03 Å.

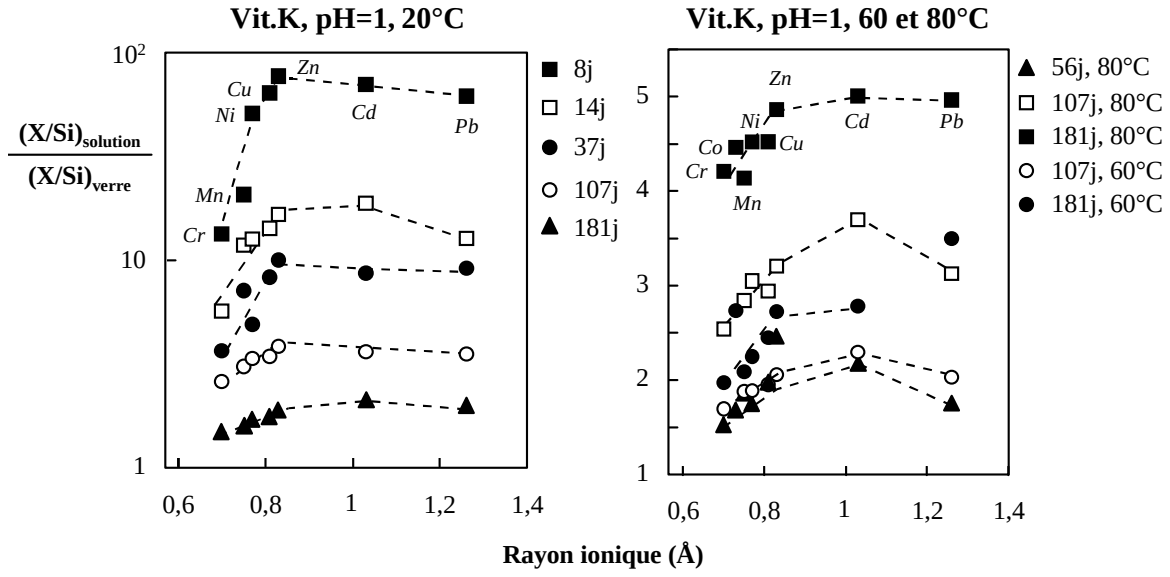


Figure 6-18: Ecart à la congruence par rapport au silicium ($(X/Si)_{sol}/(X/Si)_{verre}$) des principaux éléments de transition et métaux lourds du verre en fonction de leur rayon ionique. Solutions sous-saturées (20°C) et solutions saturées en Si (60 et 80°C). Expériences sur monolithes à pH=1. Verre Vit.K.

Quant aux éléments alcalins et alcalino-terreux (Na, K, Ca, Mg et Ba), ils présentent globalement des valeurs centrées sur celle de l'aluminium (Figure 6-17). Il est toutefois intéressant de remarquer que Mg et Ba ont tendance à se comporter comme les éléments de transition décrits précédemment. Il apparaît en effet que Mg, de rayon ionique intermédiaire entre de Ni et Cu, présente un rapport de congruence proche de ces éléments. De plus, le baryum, de rayon égal à 1,44 Å, semble s'aligner avec les métaux lourds (Cd et Pb) en montrant un rapport de congruence inférieur à ces derniers. De plus, le potassium, de rayon ionique égal à 1,46 Å, se distingue par un rapport de congruence en général plus élevé que celui de Ca et Mg, mais également de Na.

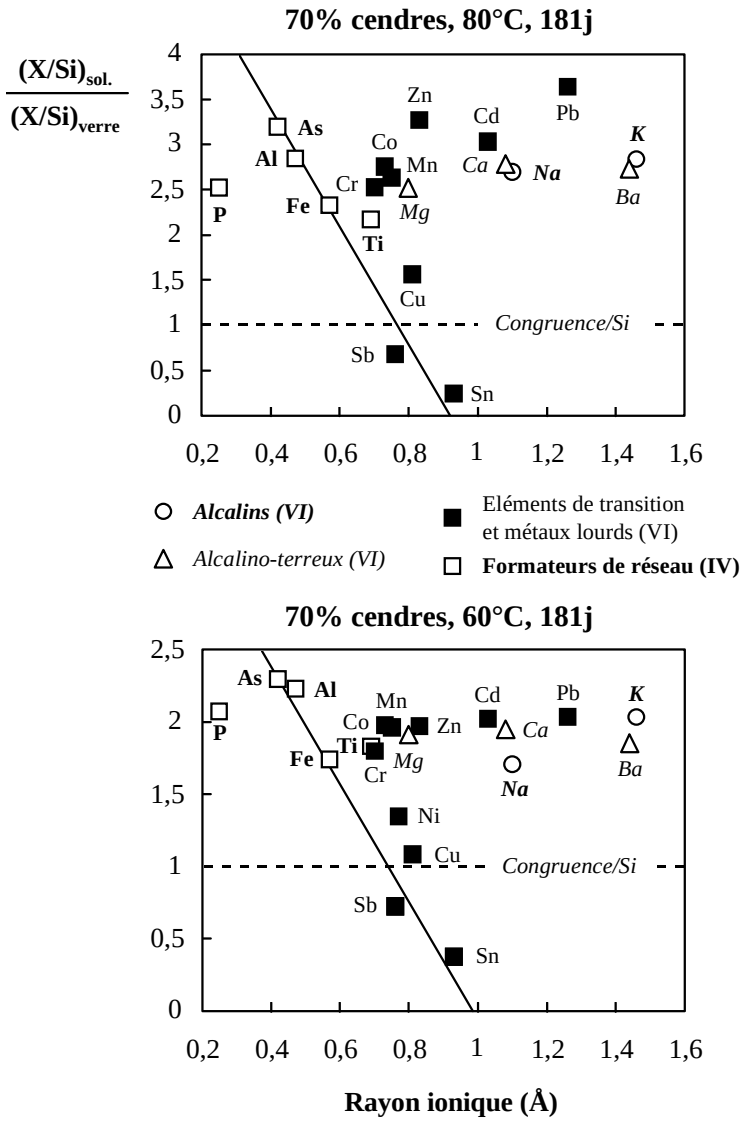


Figure 6-19: Ecart à la congruence par rapport au silicium ($(X/Si)_{sol}/(X/Si)_{verre}$) des principaux éléments constitutifs des verres étudiés en fonction de leur rayon ionique (Tableau 6-21). Expériences sur monolithes à pH=1. Verre 70% de cendres, conditions de saturation par rapport à Si. Les éléments n'apparaissant pas dans le diagramme sont en dessous de la limite de détection.

D'une manière générale, les comportements décrits pour le verre Vit.K sont également valables pour le verre à 70% de cendres. La Figure 6-19 illustre le comportement de différents éléments en conditions de saturation par rapport à Si. Du fait des faibles concentrations en solution, les conditions de sous-saturation n'ont pu être représentées, les incertitudes liées aux analyses masquant les comportements. Il apparaît encore une fois que les formateurs de réseau ainsi que Sb et Sn adoptent un comportement linéaire en fonction du rayon ionique. De même, le comportement en cloche observé pour les éléments de transition et les métaux lourds sur Vit.K semble valable pour le verre 70% de cendres. Les différences rencontrées en particulier sur Ni, Cu et P sont difficilement interprétables et peuvent être liées aux erreurs analytiques.

Bien que les tendances observées soient à confirmer par d'autres expériences, il semble que la dissolution de différents éléments donne des informations quant à leur position structurale dans le verre. Il apparaît en effet que la dissolution n'est pas équivalente pour tous les éléments et qu'il existe des différences liées au rôle de chacun d'eux dans la polymérisation du verre. Ainsi, les éléments considérés comme formateurs de réseau sont d'autant plus labiles que leur rayon ionique est petit, contrairement aux éléments de transition qui voient leur dissolution croître avec l'augmentation de leur taille. Le comportement des métaux lourds et des alcalins et alcalino-terreux de fort rayon ionique renforce également l'idée que les éléments vont occuper des sites d'énergie différente en fonction de leur taille. Ainsi, des éléments de taille trop ou pas assez importante vont provoquer la distorsion du site qu'ils occupent, impliquant des liaisons métal-oxygène plus faibles et donc une mise en solution plus aisée de l'élément. A titre d'exemple, les différences observées entre chrome et zinc peuvent être attribuées au fait que la participation du chrome au site est énergétiquement plus favorable que celle du zinc, en d'autres termes, le chrome "s'ajuste" mieux au site que le zinc.

Un autre fait intéressant transparaissant à travers ces expériences est l'influence de la saturation en silice. En effet, il a été montré que les éléments adoptent des comportements voisins, que la solution soit saturée en silice ou non. Ceci indique que la silice n'influence pas les mécanismes de dissolution, ou bien que les différences observées entre les divers éléments ne sont pas simplement liées aux processus de dissolution mais également à des phénomènes de recondensation prenant place dès le début de l'altération.

6.2.2.8.Discussion sur l'altération à pH=1

6.2.2.8.1. Les mécanismes d'altération

6.2.2.8.1.1.Verres Vit.K et 70% de cendres

L'évolution de la dissolution des différents éléments en fonction du temps et en mode statique a montré pour les verres Vit.K et 70% de cendres qu'il existe deux régions principales caractérisées par des taux de dissolution différents (Figure 6-20). Ces régions sont à rapprocher de celles décrites par Barkatt et al. (1985) ou Guy (1989). La région 1 correspond à la dissolution aux temps courts d'altération. Elle est caractérisée par des vitesses de dissolution élevées. La région 2 correspond à une diminution des taux de dissolution. Il faut également distinguer dans cette région les expériences pour lesquelles la saturation en silice est atteinte des expériences sous-saturées.

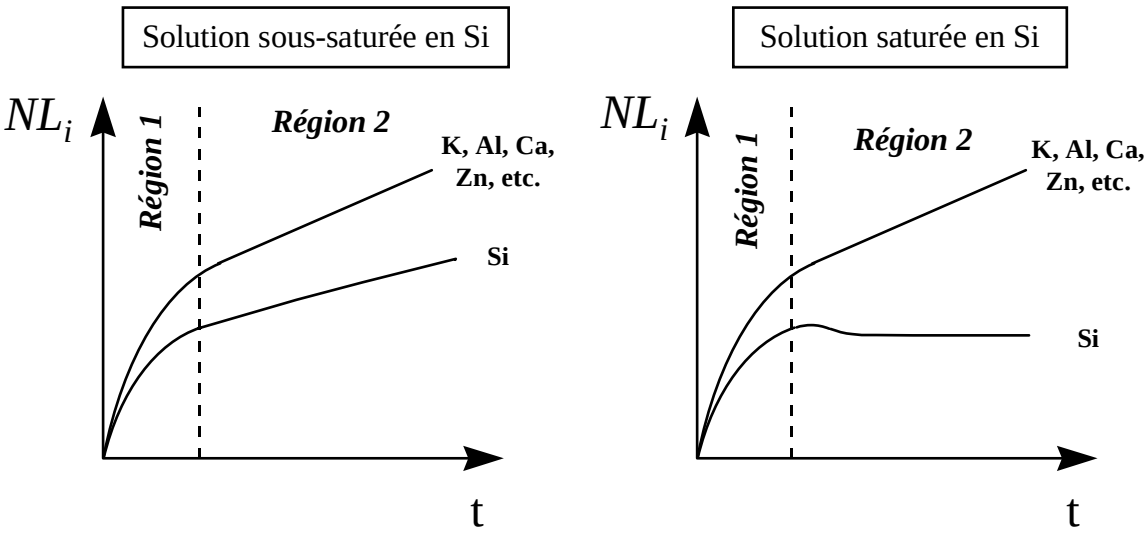
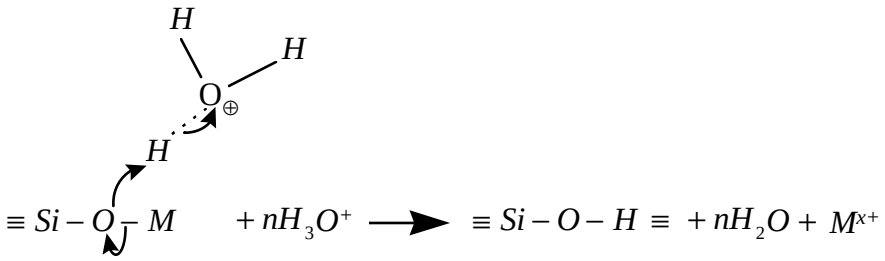


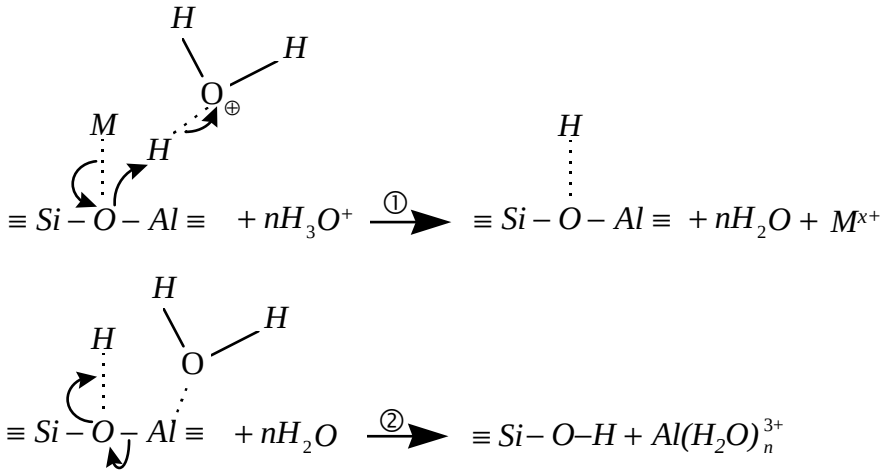
Figure 6-20: Comportement du silicium, des éléments modificateurs et des formateurs trivalents au cours du temps et à pH=1.

•***La région 1*** est caractérisée par un relâchement rapide de l'ensemble des éléments. Sa durée est variable et dépend de la température d'altération et de la composition du verre. Elle a été définie par les vitesses initiales de dissolution (Vo_i). Dans cette région, l'ensemble des éléments mono et divalents se dissout sélectivement par rapport au silicium. Les éléments Ti, Sb et Sn semblent se comporter de façon analogue au silicium et sont peu relâchés par comparaison aux éléments mono et divalents. Les taux de relâchement des éléments trivalents

formateurs de réseau tels que Al ou Fe sont également importants et se rapprochent de ceux des modificateurs de réseau. Ces observations suggèrent une dissolution sélective des modificateurs de réseau et des compensateurs de charge favorisant ainsi l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al (Xiao et Lasaga, 1994) ou Si-O-Fe selon les réactions:



Equation 6-14



Equation 6-15

où *M* est un élément compensateur de charge (Réaction 6-15) ou un modificateur de réseau (Réaction 6-14).

La réaction 6-14 représente l'attaque d'un élément modificateur de réseau par les ions hydroniums de la solution, conduisant à la mise en solution du cation et à la formation d'un groupement silanol Si-OH.

La réaction 6-15 comprend deux étapes: la première représente l'échange simple entre l'élément compensateur de charge et les protons ou hydroniums de la solution (les flèches visualisent les mouvements d'électrons possibles). Dans une deuxième étape qui peut être simultanée avec la première, l'hydrolyse des liaisons pontantes Si-O-Al s'opère impliquant la mise en solution d'un ion Al^{3+} probablement en coordinence VI avec l'eau (Casey et Bunker,

1990). De nombreuses études parmi lesquelles celles de Rana et Douglas (1961a); Rana et Douglas (1961b), Boksay et al. (1967), White (1983), Berger et al. (1987), Eick et al. (1996) ont montré que la dissolution initiale de ces éléments répond à une loi parabolique en fonction du temps. Cette dépendance à la racine du temps serait alors due à la diffusion des cations à travers la couche altérée. Luce et al. (1972) montrent que si la dissolution suit une loi parabolique aux temps courts pour des pH modérés, la dissolution à pH=1,65 de minéraux silicatés magnésiens suit rapidement une loi cinétique linéaire. Murphy et Helgeson (1987) montrent que les profils rencontrés pour les cations mobiles sont en bon accord avec les profils prévus par la théorie de l'état transitoire, ceux-ci pouvant être aussi bien décrits par des lois cinétiques linéaires que paraboliques. Les expériences menées dans cette étude ne permettent cependant pas de conclure à un comportement parabolique dans les stades initiaux de l'altération. Seules des expériences complémentaires à temps courts pourront confirmer ou infirmer cette hypothèse dans le cadre des verres étudiés.

Parallèlement à la dissolution de ces éléments, une dissolution toutefois plus lente des formateurs de réseau tels que Si, Ti, Sb et Sn s'opère. Cette dissolution implique la destruction de liaisons T-O-T. Cette réaction d'hydrolyse des liaisons pontantes est moins rapide que les réactions de dissolution des éléments mono, di et trivalents comme le montrent les vitesses de dissolution de Si, Ti, Sb et Sn comparées à celles de K, Al et Ca par exemple. Cette différence peut être attribuée aux forces de liaisons qui s'avèrent très différentes selon que les groupements engagés dans la dissolution sont des groupements T-O-T ou bien des groupements T-O-M.

Quelle que soit la température d'altération, il a été montré que les éléments formateurs de réseau, de valence 3, 4 ou 5, se dissolvent d'autant plus facilement que leur rayon ionique est petit. Si l'explication de la dissolution importante des formateurs de valence 3 a déjà été formulée, il n'en est pas de même des différences de dissolution des éléments de valence 4 ou 5. Les différences observées peuvent être attribuées à deux mécanismes opposés. Soit la stabilité des tétraèdres est croissante avec le rayon ionique des éléments formateurs de réseau, soit les éléments à fort rayon ionique sont plus facilement réincorporés par réactions de condensation. Cette dernière hypothèse peut être appuyée par le fait que les éléments à fort rayon ionique vont former en solution des complexes aqueux vraisemblablement moins stables que les éléments de petite taille. Ainsi leur réincorporation, impliquant leur désolvatation, sera d'autant plus aisée que les molécules d'eau seront peu liées. L'influence du rayon ionique sur la dissolution des formateurs de réseau serait alors un effet couplé entre la

propension de ces éléments à être hydrolysés et leur recondensation liée à leur capacité à être désolvatés. Ces phénomènes de condensation ont été suggérés dans les pellicules d'altération de verres silicatés (Bunker et al., 1984), et de minéraux silicatés (Westrich et al., 1989).

En ce qui concerne les éléments de transition, une tendance semble également se dégager en fonction du rayon ionique. En effet, le taux de dissolution de ces éléments suit dans la plupart des cas un comportement croissant avec le rayon ionique, à savoir que les éléments se dissolvent d'autant plus facilement que leur rayon ionique est grand. Ce comportement, opposé à celui des formateurs de réseau, peut être expliqué en considérant que les éléments de tailles et de propriétés chimiques voisinent occupent des sites équivalents dans la structure du verre. Ainsi, les différences de taux dissolution observées entre les éléments peuvent être attribuées à un changement des forces de liaisons Métal-Oxygène liées à la distorsion du site lorsque la taille du cation varie. Cette notion de spéciation est également appuyée par le fait que et les métaux de taille importante (Cd, Pb et Ba) montrent un comportement différent des métaux de taille inférieure (éléments de transition). Ces différences sont illustrées par un écart à la congruence qui suit une courbe en cloche en fonction du rayon ionique et peuvent être expliquées par une occupation de sites différents selon la taille de l'élément (Figure 6-21).

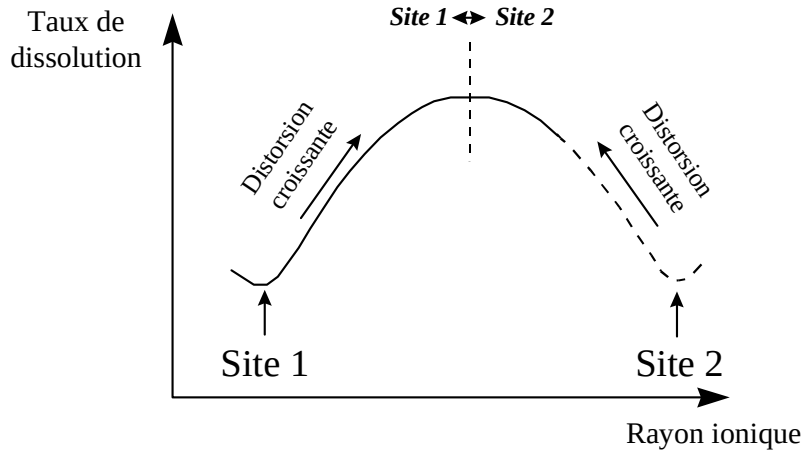


Figure 6-21: Représentation schématique du comportement à l'altération des éléments de transition et des métaux lourds en fonction de leur rayon ionique.

Il est à noter que le comportement des éléments de transition et des métaux divalents en général mis en évidence par Casey et al. (1993a) à propos de la dissolution d'oxydes et d'orthosilicates n'a pas été vérifié ici. Ces auteurs montrent en effet que les taux de dissolution

des éléments alcalino-terreux et des éléments du bloc *p* varient linéairement avec le rayon ionique, tandis que le taux de dissolution des éléments de transition varie avec le nombre d'électrons *d*, et non le rayon ionique.

Les énergies d'activations calculées à partir des vitesses initiales de dissolution ont révélé des énergies élevées comprises entre 70 et 90kJ/mol selon les verres et les éléments considérés. Ces Ea apparentes ont été décrites comme étant caractéristiques d'une dissolution contrôlée par des réactions de surface.

Ainsi, il peut être envisagé dans les premiers stades de l'altération des verres Vit.K et 70% de cendres une dissolution sélective des éléments mono, di et trivalents contrôlée par deux réactions principales. La première est une réaction d'échange ionique entre les éléments modificateurs et les hydroniums tandis que la seconde implique une réaction couplée hydrolyse des formateurs trivalents/échange ionique avec les compensateurs de charge. Quant aux autres éléments formateurs, et en particulier Si et Ti, ils se dissolvent suivant une réaction d'hydrolyse impliquant des ions hydroniums et/ou des molécules d'eau. Cette réaction favorable en milieu alcalin est, en milieu acide, plus lente que les réactions précédentes. La formation de groupements silanols favorisée par les réactions précédentes peut cependant affecter la stabilité du réseau silicaté résiduel et donc accentuer le relâchement du silicium lorsque le temps d'altération augmente. Enfin, les phénomènes de condensation doivent être pris en compte dans le bilan de la dissolution des éléments formateurs de réseau.

•***La région 2*** correspond à une dissolution linéaire de l'ensemble des éléments en fonction du temps. Ce taux de dissolution constant traduit l'approche d'un régime permanent impliquant un équilibre dynamique entre la solution, le verre et les produits secondaires. Deux cas se distinguent toutefois des expériences menées sur les verres Vit.K et 70% de cendres. Le premier est caractérisé par une vitesse de dissolution constante de la silice tandis que le second s'applique aux expériences pour lesquelles la saturation en silice est atteinte.

1.Cas des solutions sous-saturées en silice:

A partir d'un certain temps d'altération variant de quelques jours à quelques dizaines de jours selon la température et la composition du verre, les taux de dissolution de l'ensemble des éléments diminuent de façon considérable pour adopter un comportement linéaire en fonction du temps. L'approche de cet état stationnaire a pour conséquence de faire tendre la dissolution de l'ensemble des éléments vers la congruence. Ceci peut être expliqué par deux mécanismes conjoints. D'une part les

éléments mobiles dont les vitesses de dissolution sont élevées au départ de l'altération doivent diffuser à travers une pellicule d'altération de plus en plus épaisse, provoquant le ralentissement de leur dissolution. D'autre part, les réactions d'hydrolyse des liaisons pontantes ainsi que les réactions de condensation se rapprochent d'un équilibre dynamique impliquant un taux de dissolution constant des formateurs et en particulier de la silice. Ce phénomène s'accentue d'autant plus que la solution se rapproche de la saturation en silice. Lorsque le taux de dissolution de la silice devient égal au taux de dissolution des éléments mobiles, la dissolution du verre devient stoechiométrique.

2. Cas des solutions saturées en silice

Lorsque les températures sont élevées (>40°C), la saturation en silice à pH=1 est rapidement atteinte dans la solution. Il a été montré que, bien que la solution soit saturée en silice, la dissolution des autres éléments se poursuit montrant toutefois une inflexion des taux de dissolution. En fait, la dissolution devient incongruente par rapport au silicium mais tend tout de même vers un régime permanent comme l'atteste la linéarité de la dissolution des éléments en fonction du temps. Comme le montre la dépendance du rapport de congruence au rayon ionique, les mécanismes de dissolution sont identiques, que la solution soit saturée en silice ou non. Les similitudes entre les taux de dissolution des éléments mono et divalents et l'aluminium démontrent la persistance de réactions couplées échange ionique/hydrolyse. Les énergies d'activation calculées pour les temps longs de dissolution, lorsque le régime est quasi permanent, sont inférieures de 20 à 40kJ/mol à celles calculées pour les stades initiaux de l'altération. Ceci suggère une contribution de processus énergétiques supplémentaires tels que la diffusion des espèces à l'intérieur de la pellicule d'altération, les équilibres chimiques entre les espèces en solution et la ou les phase(s) néoformée(s) constitutive(s) de la pellicule d'altération. Enfin, la dissolution du réseau silicaté suggérée par la dissolution des éléments tels que Al ou Ti semble persister bien que Si soit constant du point de vue de la solution. Ceci implique une dissolution permanente du réseau qui semble s'équilibrer avec la solution par réactions de dissolution-recondensation. Seules des expériences complémentaires (par exemple par traçage isotopique de la solution par ^{29}Si; voir Valle, 1997) permettront de confirmer cette hypothèse.

6.2.2.8.1.2.Verre 50% de cendres

Contrairement aux verres Vit.K et 70% de cendres, le verre 50% de cendres semble adopter un comportement unique pendant toute la durée des expériences menées à pH=1. Les faibles différences observées à temps court et à faible température sont difficilement interprétables et peuvent être attribuées à la précision des méthodes d'analyse.

Il a été montré que la dissolution de l'ensemble des éléments suivait un comportement linéaire à partir des stades initiaux de l'altération et jusqu'à 181 jours. Il semble en effet que la dissolution de ce verre soit stoechiométrique et atteigne rapidement un régime permanent. Il est à noter toutefois que le taux de dissolution de Si diminue à partir de 107 jours à 80°C impliquant dans ces conditions une dissolution légèrement incongruente par rapport à cet élément. Cette diminution peut être attribuée à une diminution de l'affinité chimique de la réaction, la teneur en silice de la solution se rapprochant des conditions de saturation au fur et à mesure que le temps augmente. Les énergies d'activation mises en jeu sont de l'ordre de 70 à 75kJ/mol, i.e. proches de celles calculées pour le verre à 70% de cendres. La différence entre ces deux verres réside dans la valeur du terme pré-exponentiel *A* qui s'avère beaucoup plus élevé dans le cas du verre à 70% de cendres. Ceci montre que bien que les enthalpies des processus de dissolution soient comparables, les taux de dissolution sont très différents entre ces deux verres, le verre à 50% de cendres étant de loin le moins labile des deux.

D'un point de vue des mécanismes de dissolution, les conclusions sont peu évidentes à établir du fait des très faibles concentrations en solution. Il semble qu'une dissolution légèrement sélective par rapport à Si s'opère pour les faibles températures, mais la congruence est rapidement atteinte dès que la température augmente. En considérant que les réactions mises en jeu sont semblables à celles rencontrées pour les deux autres verres (Vit.K et 70% de cendres), quelques hypothèses peuvent être formulées. Les réactions de dissolution mises en jeu à pH acide dans les premiers stades de l'altération suivent une loi linéaire en fonction du temps. Les éléments les plus facilement dissous sont les éléments mono et divalents par réactions d'échange ionique ainsi que les formateurs trivalents par réaction couplée échange ionique/hydrolyse. Les éléments formateurs tétravalents, et en particulier le silicium, se dissolvent moins rapidement que ces derniers mais également de façon linéaire. Ces différences de taux de dissolution entraînent par conséquent la formation d'un gel de silice. Ce gel peut se former soit par dissolution sélective des cations mobiles soit par réactions de condensation des éléments lixiviés. Si les réactions de condensation sont réelles, ils semblent qu'elles s'opèrent dès les premiers stades de l'altération. Les éléments formateurs de réseau du

verre sain participent préférentiellement au gel par comparaison aux éléments qualifiés de modificateurs de réseau. Deux phénomènes peuvent être responsables de la diminution des taux de dissolution. D'une part, lorsque la pellicule d'altération s'épaissit, la diffusion des éléments mobiles à travers cette pellicule peut devenir un facteur limitant de la dissolution. D'autre part, la saturation en silice de la solution semble limiter la dissolution des autres éléments bien que son influence réelle ne puisse être quantifiée par ces expériences. Cependant, même si l'atteinte de la saturation atténue la dissolution des éléments autres que Si, ceux-ci continuent à se dissoudre de façon linéaire et stoechiométrique.

6.2.2.8.2.Approche thermodynamique par le code MINEQL+

Le code MINEQL+ (Schecher et Mcavoy, 1992) permet de calculer les équilibres de phases en solution aqueuse. La dissolution des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres a été modélisée thermodynamiquement pour les conditions suivantes: pH=1 non tamponné, 80°C et 181 jours. Les concentrations en solution ont été déterminées à partir des données réelles en sodium (50 et 70% de cendres) et potassium (Vit.K), et en considérant une dissolution stoechiométrique du verre. Toutes les phases susceptibles de précipiter et prévues par le logiciel ont été considérées. Les simulations conduites sur les trois verres prévoient la précipitation de trois phases: le quartz, une nontronite calcique (smectite) de formule $Fe_2Ca_{(1/2-x)}[Si_{(4-x)}Al_xO_{10}](OH)_2$ avec x=1/3, et un oxy-hydroxyde de titane de formule $TiO(OH)_2$. Il apparaît que la modélisation thermodynamique ne prévoit la réincorporation que de Si, Al, Fe, Ca et Ti, les autres éléments restant en solution. Les données réelles, extraites des expériences, sont comparées dans la Figure 6-22 aux données prédites par le code. Il apparaît que les phases à l'équilibre thermodynamique avec la solution incorporent 99 à 100% du fer, 100% du titane, 75 à 98% du silicium, 1 à 3% de l'aluminium et environ 1% du calcium lixivié. Concernant le verre à 50% de cendres, la prévision thermodynamique montre un décalage important par comparaison aux données réelles. La dissolution de ce verre est quasi stoechiométrique et seul 14% du silicium est incorporé dans les phases secondaires. Pour les verres Vit.K et 70% de cendres, les éléments majeurs participants aux phases secondaires sont Si, Fe et Ti, en accord avec les prédictions thermodynamiques. Toutefois, les quantités réellement réincorporées sont bien inférieures aux quantités prédites. Il est également à noter que les éléments tels que Sb et Sn effectivement réincorporés ne sont pas prévus par le code.

Cette modélisation montre à l'évidence que les phases secondaires issues de l'altération des verres ne sont pas à l'équilibre thermodynamique avec la solution. Ceci peut s'expliquer par le fait que bien que ces phases soient thermodynamiquement stables, leurs cinétiques de cristallisation peuvent être défavorables à leur formation. Ainsi, la cristallisation de quartz paraît assez improbable dans les conditions de l'expérience. De plus, MINEQL+ utilise une banque de données thermodynamiques limitée dans laquelle toutes les solutions solides ne sont pas considérées. Il est également important de noter que les travaux antérieurs sur l'altération des verres ont montré que les phases secondaires sont fréquemment amorphes ou cryptocristallines (cf. par exemple le chapitre sur la caractérisation de l'altération des vitraux médiévaux et les références citées), et que leur cristallochimie peut évoluer au cours du temps (cf. par exemple les phosphates).

Ainsi, la modélisation de l'altération des verres nécessite de i) caractériser les mécanismes de dissolution et leurs cinétiques, ii) caractériser les produits néoformés et iii) acquérir des données thermodynamiques sur ces phases.

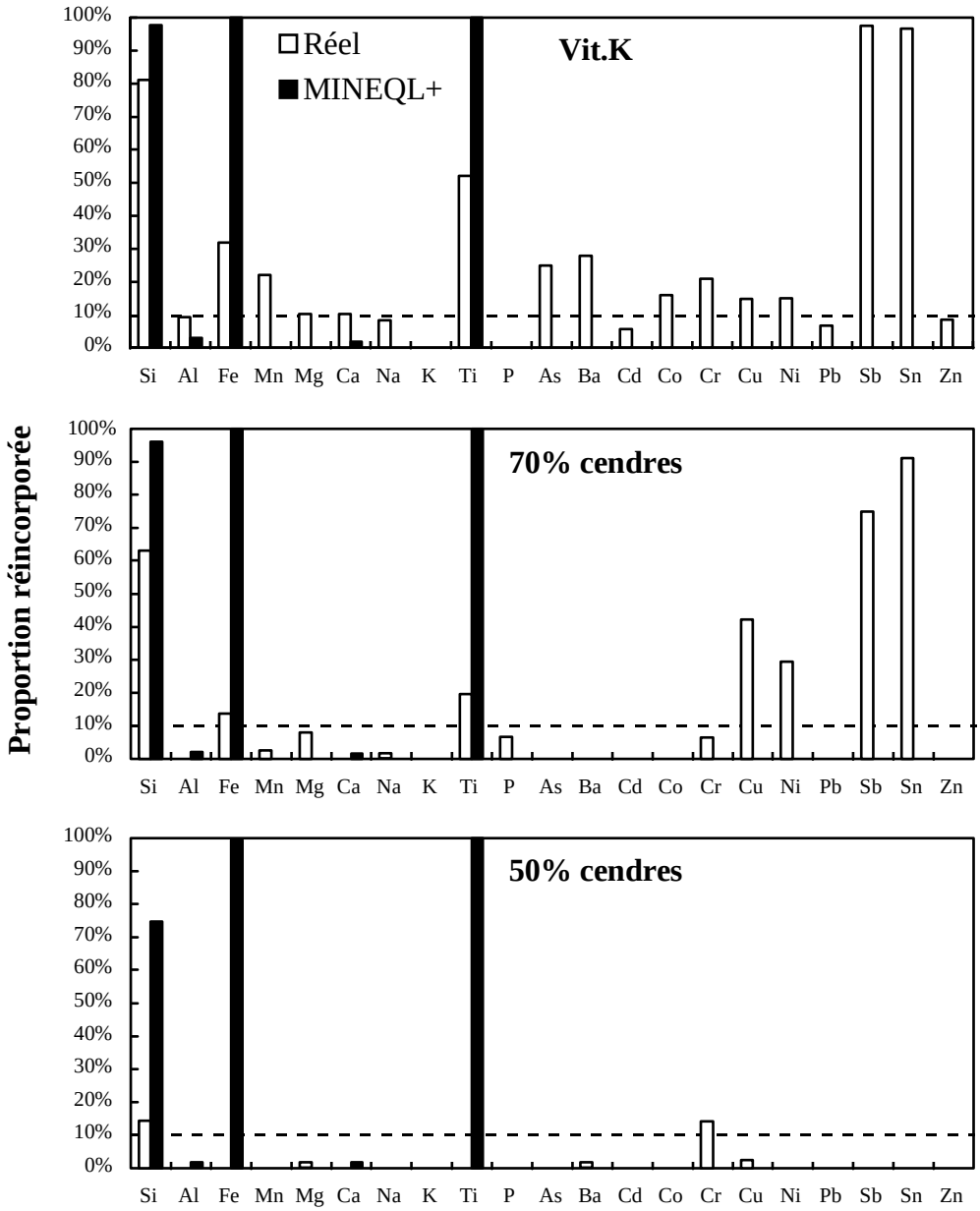


Figure 6-22: Proportion réincorporée dans les phases secondaires des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les valeurs nommées MINEQL+ correspondent à la proportion réincorporée d'un élément après formation des phases thermodynamiquement stables. Les données réelles correspondent à la proportion d'un élément effectivement réincorporée ou retenue dans le gel. Les concentrations initiales ont été déterminées en considérant une dissolution stoechiométrique du verre.

6.2.2.8.3.Dépendance de l'altérabilité à la composition chimique du verre

Les expériences menées à pH=1 en mode statique ont révélé qu'il existe une influence très importante de la composition chimique du verre sur son altérabilité. Ainsi, quels que

soient la température et le temps d'altération, le verre Vit.K s'altère de façon beaucoup plus importante que le verre à 70% de cendres, lui-même plus altérable que le verre à 50% de cendres. A titre d'exemple, pour les expériences menées de 20 à 60°C, le verre Vit.K montre des avancées initiales de l'altération 2 à 3 fois supérieures à celles du verre 70% de cendres (Tableau 6-20). Ce dernier, dans les mêmes conditions, s'altère de 17 à 25 fois plus vite que le verre à 50% de cendres. A 80°C, des différences significatives quant aux vitesse initiales de dissolution peuvent également être mises en évidence pour ces trois verres (Figure 6-23). Cette figure montre que ces fortes différences d'altérabilité sont liées aux différences de polymérisation globale des verres.

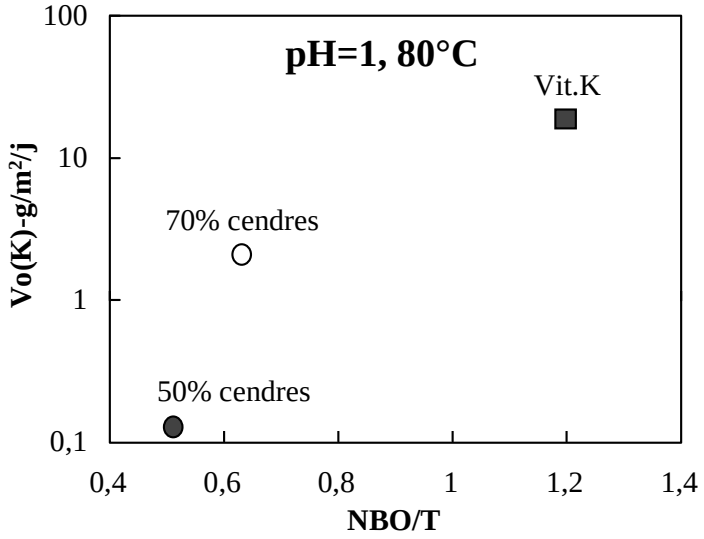


Figure 6-23: Vitesses initiales de dissolution calculée à partir du potassium (Vo(K))en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=1 et 80°C.

Outre les cinétiques d'altération différentes, les expériences à pH=1 ont révélé des stoechiométries de dissolution variables selon le verre considéré. Ainsi, le verre à 50% de cendres montre clairement une dissolution congruente tandis que les verres Vit.K et 70% de cendres présentent une dissolution non stoechiométrique dans les mêmes conditions d'altération. Ceci montre que les mécanismes d'altération semblent également dépendants de la composition chimique du verre, notamment des rapports entre formateurs et modificateurs de réseau, de la nature des formateurs de réseau (rapports Al/Si) et des compensateurs de charge impliqués (Na, K ou Ca).

6.2.3. Comportements des éléments et mécanismes de l'altération à pH=10

Parallèlement aux expériences menées à pH acide, des tests de lixiviation ont été menés à pH=10 afin d'appréhender le comportement des verres en milieu basique et de suivre l'influence du pH sur les mécanismes d'altération (expériences à temps courts), et sur la rétention des éléments polluants dans la pellicule néoformée (expériences à temps longs).

6.2.3.1.Comportement du silicium

Le comportement du silicium pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres est reporté dans la Figure 6-24 sous la forme de *NL(Si)* en fonction du temps d'altération et pour 20, 40, 60 et 80°C. Pour les quatre températures étudiées, le relâchement de Si est rapide aux temps courts puis tend à diminuer lorsque le temps augmente pour adopter une vitesse apparemment constante à partir de 37 jours et jusqu'à 181 jours.

D'une manière générale, le relâchement du silicium est plus important pour le verre Vit.K que pour les deux déchets vitrifiés. Pour ces derniers, il est intéressant de remarquer que les différences observées quant à la dissolution du silicium sont beaucoup moins marquées qu'à pH=1, et en particulier pour les temps longs d'altération et les températures les plus élevées. Cette observation est également vérifiable à partir des épaisseurs équivalentes maximales basées sur les teneurs en silicium (Tableau 6-22). Il apparaît en effet que lorsque la température augmente, les épaisseurs calculées pour le verre à 50% de cendres se rapprochent de celles calculées pour le verre à 70% de cendres pour finalement devenir supérieures à ces dernières. Ainsi, à 80°C, l'épaisseur équivalente maximale est de 2,1µm pour le verre à 70% de cendres et de 2,8µm pour le verre à 50% de cendres, alors qu'à pH=1, l'épaisseur équivalente calculée pour ce dernier est 4 fois moins élevée que celle calculée pour le verre à 70% de cendres.

Contrairement aux expériences en milieu acide, la saturation en silice ne semble jamais être atteinte dans les expériences menées à pH=10. Ceci est dû au fait que les concentrations en solution sont moins importantes à pH=10 qu'à pH=1 et que la solubilité de la silice est plus élevée en milieu basique qu'en milieu acide.

Composition	Température(°C)	Temps(jours)	EE(Si) en µm
50% cendres	20	181	0,5
50% cendres	40	181	1,5
50% cendres	60	181	2,4
50% cendres	80	181	2,8
70% cendres	20	181	0,65
70% cendres	60	107	1,95
70% cendres	80	181	2,1
Vit.K	40	181	2,5
Vit.K	60	181	3,5
Vit.K	80	181	6,4

Tableau 6-22: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=10 sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si.

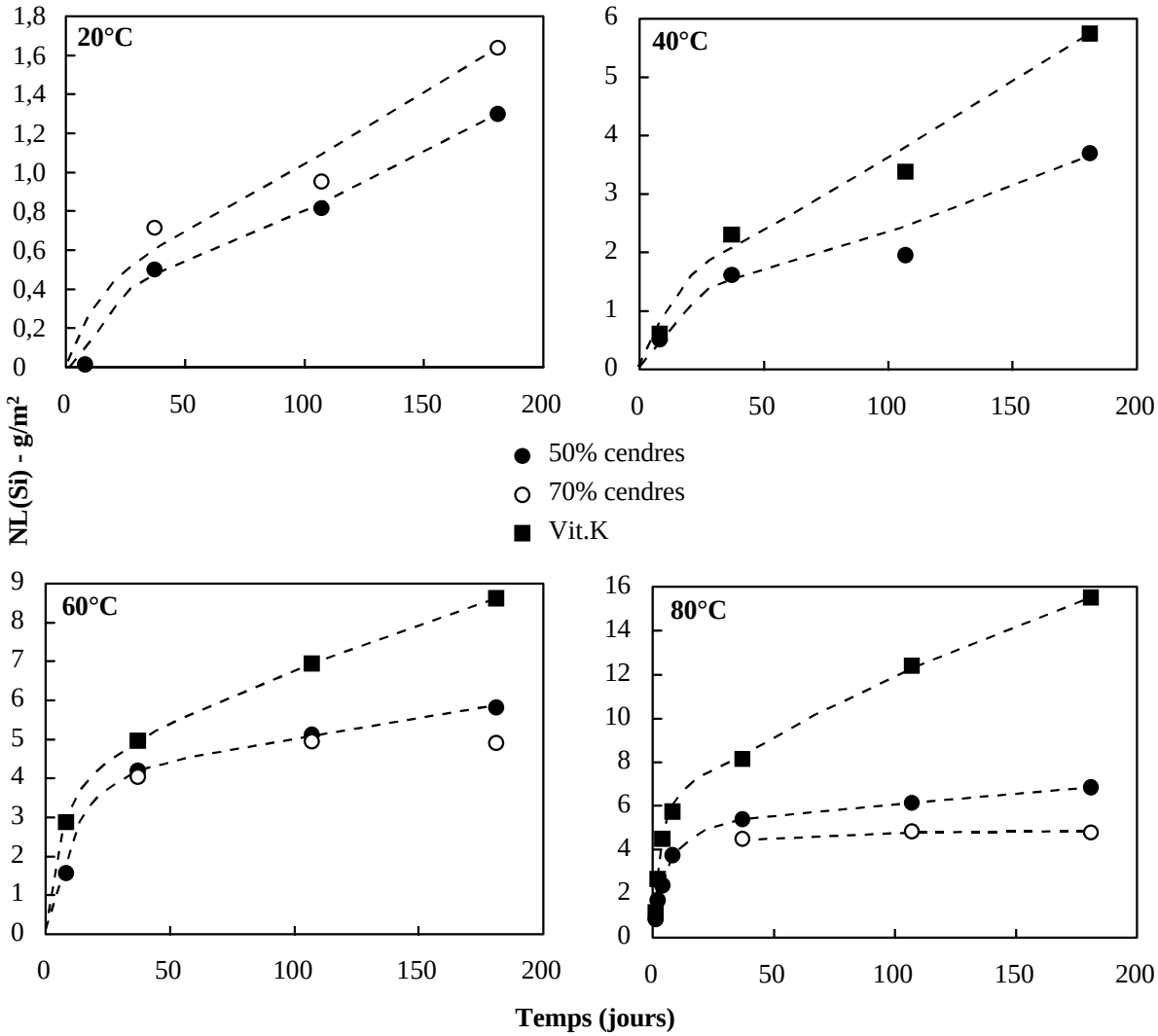


Figure 6-24: Perte de masse élémentaire normalisée de Si (g/m^2) en fonction du temps (jours). Expériences à pH=10 sur monolithes (Vit.K, 70 et 50% de cendres) pour les températures 20, 40, 60 et 80°C.

6.2.3.2.Les principaux éléments formateurs de réseau

Le comportement des éléments formateurs de réseau à pH=10 et 80°C est résumé dans la Figure 6-25. D'une manière générale, le fer et le titane présentent de très faibles concentrations en solutions, généralement en dessous du seuil de détection, et ce, quel que soit le verre lixivié. Le comportement observé peut être attribué à la très faible solubilité de Fe et Ti dans ces conditions.

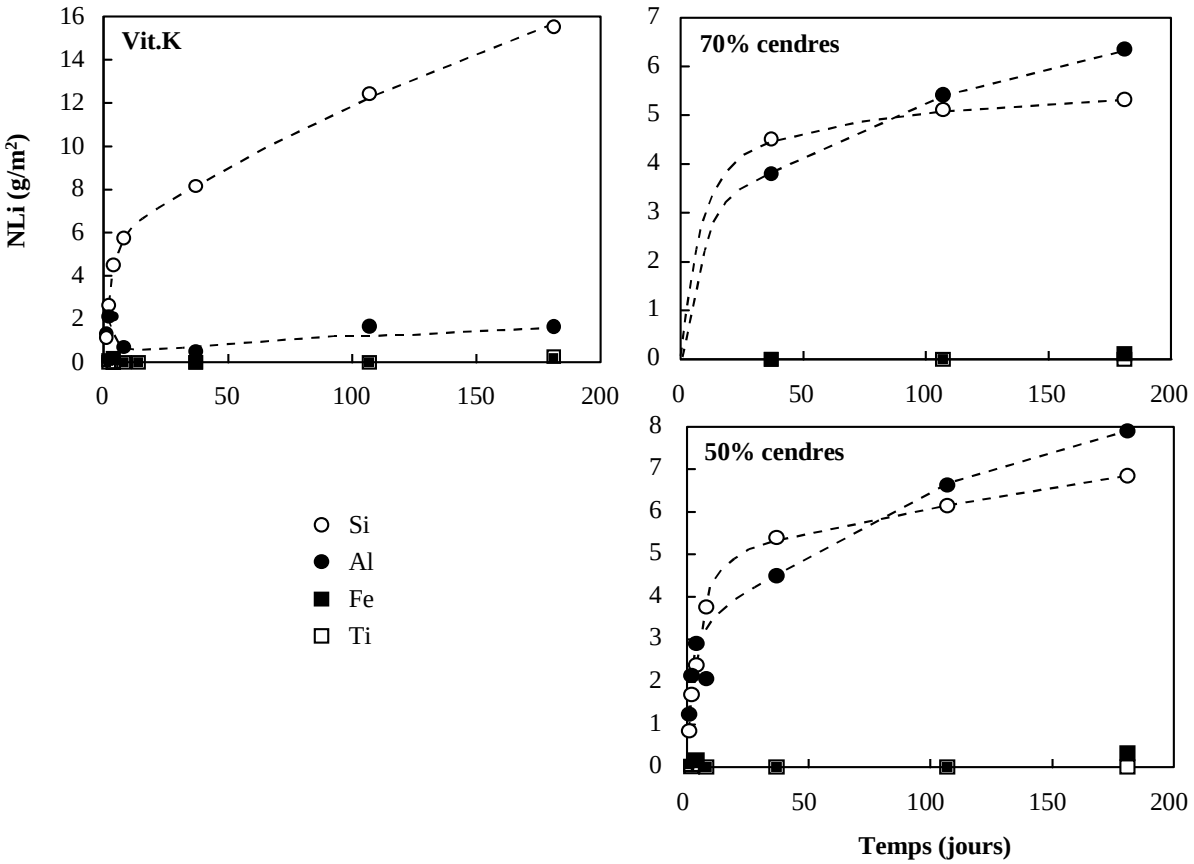


Figure 6-25: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

Concernant Al et Si, deux tendances différentes se dégagent selon les verres considérés. En effet, pour le verre Vit.K, l'aluminium montre une perte de masse élémentaire très inférieure à celle du silicium (par exemple, à 37 jours et 80°C, *NL(Al)=0,5* et *NL(Si)=8,2* g/m^2), tandis que pour les verres 50 et 70% de cendres, les pertes de masse de ces éléments sont du même ordre de grandeur quel que soit le temps d'altération. En outre, le taux de dissolution de l'aluminium (R_{Al}) est proche de 0 pour Vit.K et, par conséquent très inférieur à celui de Si ($R_{Si} > R_{Al} \approx 0$), alors que pour les verres 50 et 70% de cendres, le taux de dissolution de

l'aluminium est supérieur à celui du silicium ($R_{Al} > R_{Si}$). Cette tendance est également observée aux autres températures (cf. Tableau 6-23). Les taux de dissolution reportés dans ce tableau révèlent de plus que la cinétique de dissolution est de 2 à 5 fois (selon la température) plus rapide pour Vit.K que pour les déchets vitrifiés 50 et 70% de cendres. En outre, la comparaison des taux de dissolution de Si et Al pour le verre 50% de cendres et 70% de cendres montre encore une fois que ces verres présentent aux temps longs des cinétiques d'altération équivalentes.

R_i (g/m^2/j)	**T(°C)**	**Si**	***r*^{2}**	**Al**	***r*^{2}**
Vit.K	40	0,023	*0,946*	≈ 0	-
Vit.K	60	0,025*	*0,996*	0,008*	*0,789*
Vit.K	80	0,051*	*0,988*	0,008*	*0,720*
70%cendres	20	0,0064	*0,934*	0,0104	*0,960*
70%cendres	60	0,006*	*0,699*	0,017*	*0,960*
70%cendres	80	0,0056*	*0,920*	0,018*	*0,972*
50%cendres	20	0,0056	*0,989*	0,0075	*0,987*
50%cendres	40	0,0145	*0,849*	0,0192	*0,940*
50%cendres	60	0,011	*0,990*	0,0186	*0,882*
50%cendres	80	0,01	*0,999*	0,024	*0,974*

*Tableau 6-23: Taux de dissolution élémentaires de Si et Al, exprimés en g/m^2/ j, pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période de temps sur laquelle les corrélations ont été calculées est 37-181 jours. * : calcul effectué sans les données à 56 jours.*

Les calculs des taux de dissolution sont basés sur l'hypothèse que la dissolution du verre suit une loi linéaire pour les temps longs d'altération. Cependant, une modélisation empirique des profils montre que la dissolution de la plupart des éléments étudiés peut être appréhendée en considérant soit une dissolution linaire, soit une dissolution en fonction de la racine du temps. Dans le cas d'une dissolution parabolique, les pertes de masses élémentaires peuvent être décrites par l'Equation 6-16, où *NLi* est la perte de masse élémentaire de l'élément "*i*", (g/m^2), *NLo* est l'ordonnée à l'origine de l'équation, et *k* est le taux de dissolution parabolique (g/m^2/j$^{1/2}$).

$$NL_i = NL_0 + k\sqrt{t}$$

Equation 6-16

La Figure 6-26 représente les données de Si et Al obtenues à partir de l'altération du verre à 50% de cendres, altéré à pH=10 et 80°C. Les comportements observés pour ces éléments en fonction du temps ont été modélisés à l'aide des lois cinétiques empiriques linéaires et paraboliques. Les équations ainsi que les coefficients de corrélation sont indiqués sur la figure.

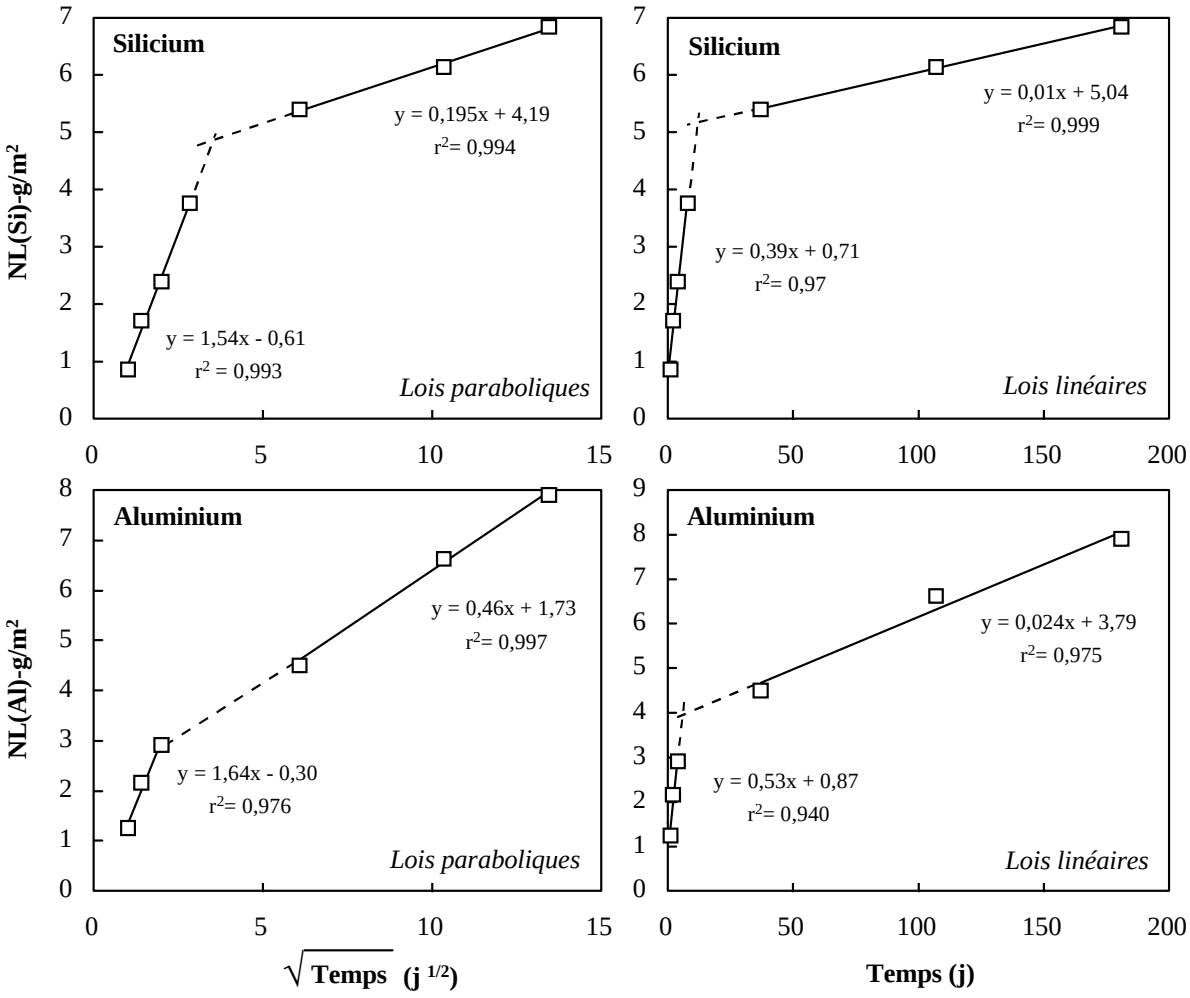


Figure 6-26: Comparaison des modèles cinétiques linéaires et paraboliques. Exemple du verre à 50% de cendres altéré à pH=10 et 80°C. Pertes de masses normalisées de Si et Al exprimées en g/m², en fonction de la racine du temps ou du temps exprimé en jours.

Il apparaît que pour Si et Al et pour les temps courts d'altération (< 37 jours), les données corrèlent mieux avec une loi parabolique, i.e. en fonction de la racine du temps, qu'avec une loi fonction linéaire du temps. En revanche, pour les temps longs d'altération (≥ 37 jours), le comportement de Si peut être décrit par une loi linéaire ou parabolique, tandis que l'aluminium est apparemment mieux représenté par une loi parabolique. Ainsi, la dissolution des verres à pH=10 peut être décrite par des lois paraboliques pour les temps

courts et des lois linéaires ou paraboliques pour les temps longs. Il est à noter que, dans certains cas, un manque de données peut induire une ambiguïté quant au modèle à utiliser (linéaire ou parabolique). Seule une connaissance exacte des mécanismes de dissolution des verres permettra de déterminer les lois cinétiques les régissant. En résumé, une dissolution parabolique apparente peut être le résultat de différents phénomènes tels que des variations de concentrations de l'élément échangeable au niveau la surface de réaction, couplées aux cinétiques de détachement du complexe activé (Murphy et Helgeson, 1987), des variations de pH (e.g. Aagaard et Helgeson, 1982), des précipitations hors équilibre de produits secondaires (e.g. Holdren Jr et Adams, 1982), des variations de surface spécifique (e.g. Schott et al., 1981), ou des phénomènes de diffusion des éléments à travers la pellicule d'altération (e.g. Luce et al., 1972; Grandstaff, 1977).

Les résultats de la modélisation parabolique pour le silicium et l'aluminium sont résumés dans le Tableau 6-24 en fonction de la température pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. La comparaison des paramètres paraboliques et linéaires (Tableau 6-23) indique effectivement, pour les temps longs d'altération, qu'il est difficile d'affirmer si ces éléments suivent des lois cinétiques en fonction du temps ou de la racine du temps.

			Si			Al		
Echantillon	**T(°C)**	**Période (j)**	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2
Vit.K	40	8-181*	-0,59	**0,45**	*0,952*	-	-	-
Vit.K	60	8-181*	1,51	**0,53**	*0,996*	-	-	-
Vit.K	80	1-4	-2,15	**3,35**	*0,998*	-	-	-
Vit.K	80	4-181	2,85	**0,96**	*0,963*	-	-	-
70%cendres	20	37-181	-0,10	**0,12**	*0,873*	-0,61	**0,21**	*0,991*
70%cendres	60	37-181	3,53	**0,11**	*0,773*	2,16	**0,27**	*0,699*
70%cendres	80	37-181	3,87	**0,11**	*0,968*	1,72	**0,39**	*0,973*
50%cendres	20	8-181	-0,28	**0,11**	*0,980*	-0,33	**0,15**	*1,0*
50%cendres	40	8-181	-0,25	**0,27**	*0,905*	-0,77	**0,37**	*0,992*
50%cendres	60	8-181	1,10	**0,37**	*0,892*	-0,09	**0,51**	*0,939*
50%cendres	80	1-4	-0,57	**1,52**	*0,974*	-0,30	**1,64**	*0,975*
50%cendres	80	8-181	3,29	**0,27**	*0,942*	0,85	**0,54**	*0,984*

*Tableau 6-24: Paramètres paraboliques de Si et Al pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en g/m^2/j$^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 jours.*

6.2.3.3.Les principaux alcalins et alcalino-terreux

Le comportement de Ca, Mg, Na et K a été reporté dans un diagramme *NLi=f(temps)* pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés de 1à 181 jours à 80°C (Figure 6-27). Quel que soit le verre étudié, les concentrations en magnésium de la solution se situent à proximité ou en dessous du seuil de détection. Sodium et potassium présentent un relâchement rapide dans les premiers temps d'altération puis leur taux de dissolution diminue à partir de ≈ 37 jours pour les trois verres altérés à 80°C. Quant au calcium, son comportement est différent des éléments décrits précédemment. Les pertes de masse de Ca sont en effet généralement inférieures à celles des alcalins. Il apparaît de plus que le calcium présente un comportement particulier aux temps longs. La Figure 6-28 représente les *NL(Ca)* à différentes températures et de 1 à 181 jours pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Quel que soit le verre étudié, le comportement du calcium est fortement dépendant de la température. En effet, à température ambiante, la dissolution du calcium suit un comportement quasi linéaire pour 50 et 70% de cendres. A partir de 40°C, un comportement de type parabolique s'initie, caractérisé par une dissolution plus rapide aux temps courts. Lorsque la température augmente, le comportement parabolique s'accentue, i.e. la dissolution aux temps courts devient de plus en plus rapide. Aux températures les plus élevées, la dissolution du calcium passe par un maximum variant selon la température et le verre considérés, pour ensuite décroître et augmenter de nouveau en fonction du temps d'altération. Pour le verre Vit.K, ce comportement est observable à 60 et 80°C, températures pour lesquelles le premier maximum est situé autour de 14 jours, et le minimum entre 37 et 107 jours. Concernant le verre à 70% de cendres, le comportement aux temps courts n'est pas documenté. Cependant, il est possible de déterminer les concentrations minimales qui sont atteintes après environ 107 jours d'expérience à 60 et 80°C. Quant au verre à 50% de cendres, seule l'expérience menée à 80°C révèle ce type de comportement. Le premier maximum est situé entre 8 et 37 jours tandis que le minimum est localisé aux environs de 107 jours.

Les taux de dissolution de Ca, Na et K sont représentés dans le Tableau 6-25, les paramètres paraboliques dans le Tableau 6-26. D'une manière générale, les alcalins sont les éléments les plus labiles par comparaison avec les alcalino-terreux et les principaux formateurs de réseau. L'analyse des taux de dissolution de Na et K révèle que ces éléments présentent des taux de lixiviation comparables, le sodium étant toutefois sensiblement moins labile que le potassium. Les taux de dissolution du calcium pour les temps longs et les

températures élevées n'ont pu être calculés, les processus de dissolution n'étant plus les seuls responsables du contrôle des concentrations en solution de Ca. La présence de phosphore dans le verre (Tableau 6-1) et dans le lixiviat indique que les concentrations en Ca peuvent être en partie contrôlées par la précipitation de phosphates de calcium (voir infra).

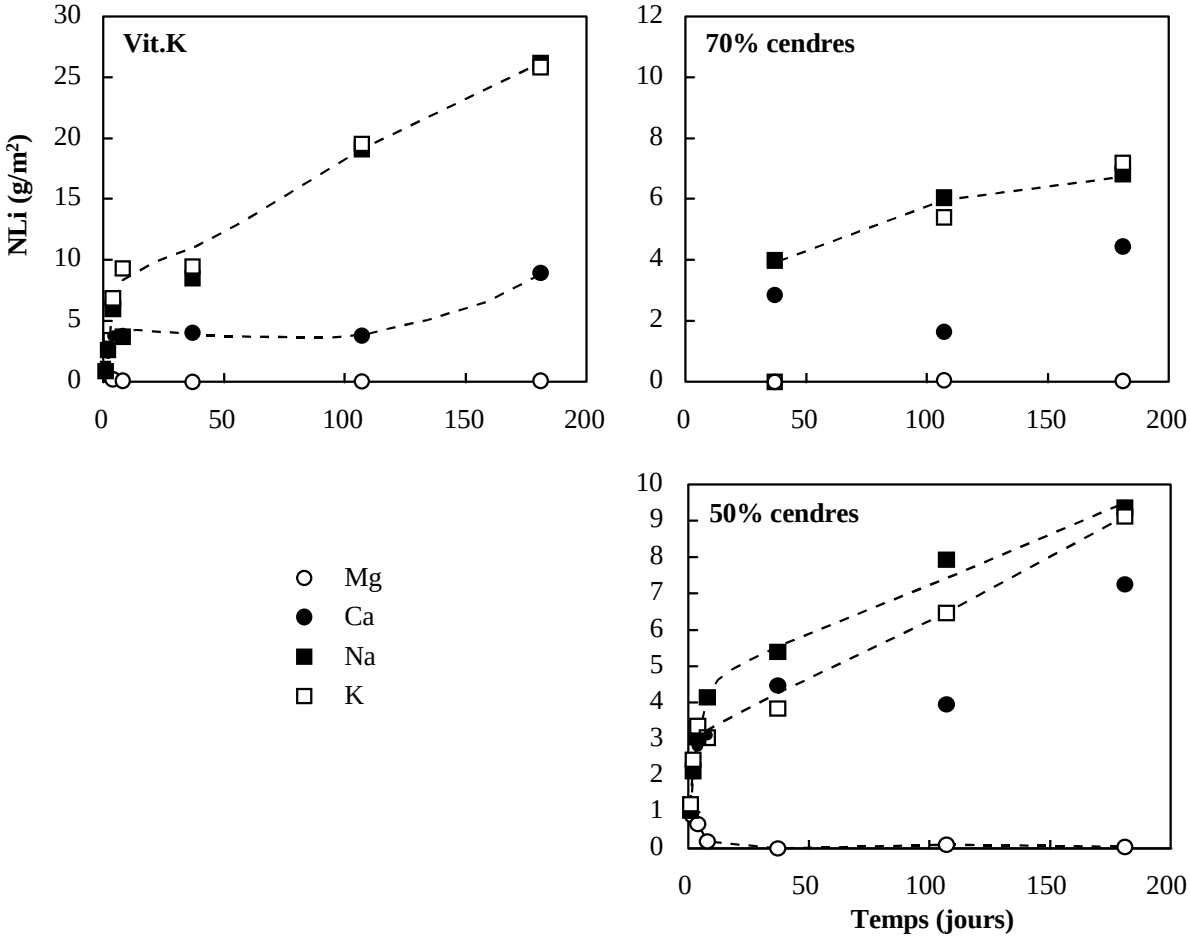


Figure 6-27: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

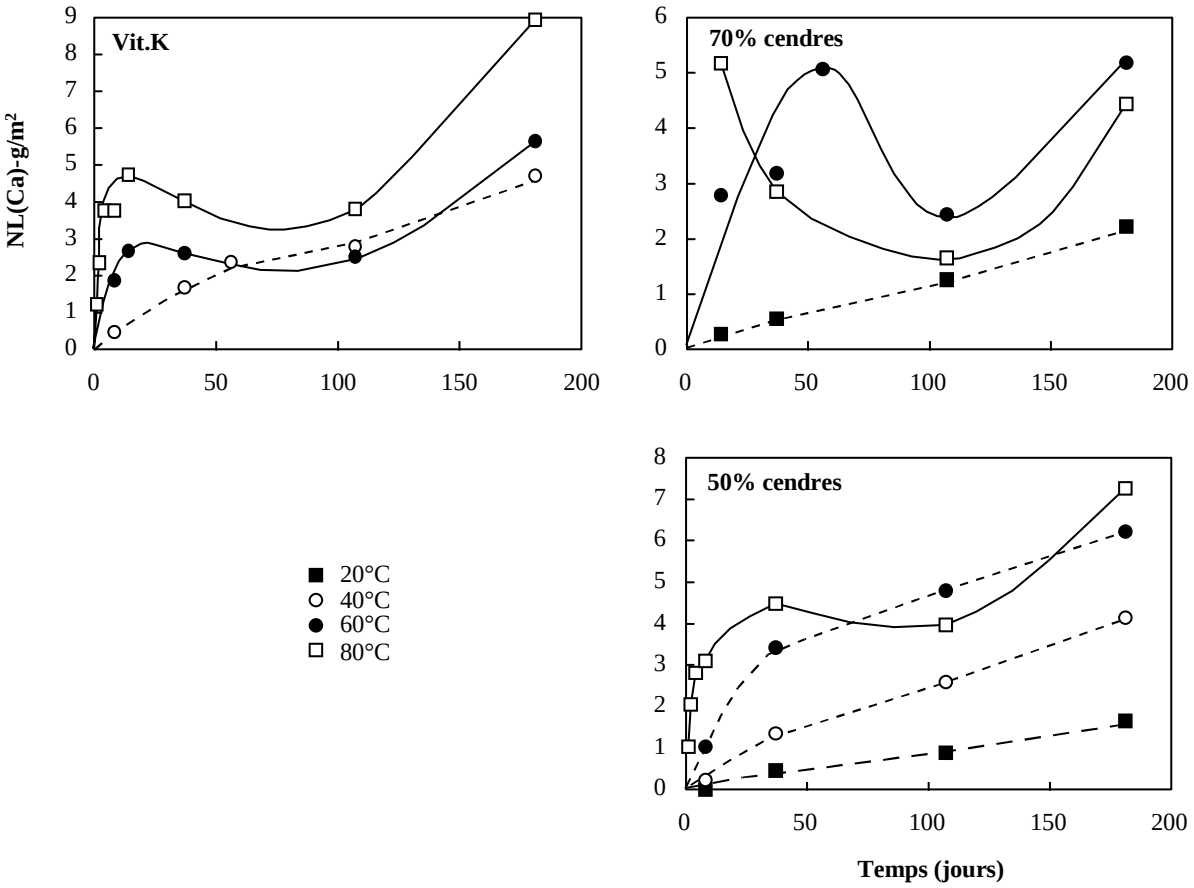


Figure 6-28: Pertes de masse normalisées du calcium exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

R_i (g/m²/j)	T(°C)	Ca	r^2	Na	r^2	K	r^2
Vit.K	40	0,020	*0,963*	0,036	*0,708*	0,036	*0,985*
Vit.K	60	-	-	0,066*	*0,984*	0,064*	*0,973*
Vit.K	80	-	-	0,121	*0,985*	0,109	*0,973*
70%cendres	20	0,0115	*0,994*	0,008	*0,949*	0,017	*0,939*
70%cendres	60	-	-	0,0185*	*0,906*	-	-
70%cendres	80	-	-	0,02*	*0,929*	-	-
50%cendres	20	0,0084	*0,979*	0,0024	*0,986*	-	-
50%cendres	40	0,019	*0,997*	0,022	*0,960*	-	-
50%cendres	60	0,0195	*0,999*	0,022	*0,837*	-	-
50%cendres	80	-	-	0,0274	*0,969*	0,037	*0,999*

*Tableau 6-25: Taux de dissolution élémentaires de Ca, Na et K, exprimés en g/m²/ j, pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période de temps sur laquelle les corrélations ont été calculées est 37-181 jours. * : calcul effectué sans les données à 56 jours.*

			Ca			Na			K		
Echantillon	**T(°C)**	**Période (j)**	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2
Vit.K	40	8-181*	-0,60	**0,38**	*0,972*	-	-	-	-0,60	**0,63**	*0,978*
Vit.K	60	8-181*	-	-	-	-2,35	**1,14**	*0,986*	-0,18	**1,04**	*0,965*
Vit.K	80	1-4	-1,28	**2,53**	*0,999*	-4,39	**5,13**	*0,993*	-4,26	**5,57**	*1,0*
Vit.K	80	4-181	-	-	-	1,14	**1,74**	*0,871*	2,91	**1,60**	*0,94*
70%cendres	20	37-181	-0,85	**0,22**	*0,967*	-0,30	**0,16**	*0,985*	-2,12	**0,31**	*0,880*
70%cendres	60	37-181	-	-	-	2,25	**0,30**	*0,750*	-	-	-
70%cendres	80	37-181	-	-	-	1,72	**0,39**	*0,973*	-	-	-
50%cendres	20	8-181	-0,46	**0,15**	*0,966*	-0,03	**0,10**	*0,821*	-	-	-
50%cendres	40	8-181	-0,83	**0,36**	*0,987*	-0,90	**0,39**	*0,991*	-	-	-
50%cendres	60	8-181	0,06	**0,47**	*0,972*	-0,26	**0,61**	*0,929*	-1,26	**0,70**	*0,990*
50%cendres	80	1-4	-0,59	**1,74**	*0,967*	-0,85	**1,99**	*0,980*	-0,74	**2,09**	*0,968*
50%cendres	80	8-181	-	-	-	2,59	**0,50**	*0,993*	0,98	**0,58**	*0,958*

*Tableau 6-26: Paramètres paraboliques de Ca, Na et K pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m², et k en g/m²/j^1/2. * : calcul effectué sans les données à 14 jours.*

6.2.3.4.Les éléments en traces

Le comportement des éléments majeurs révèle que dans les conditions analytiques choisies, la dissolution des verres étudiés est incongruente. Ainsi, Mg et Fe semblent précipiter dès les premiers stades de l'altération, tandis que le calcium ne présente une décroissance de sa concentration en solution qu'après quelques jours d'altération. Les comportements de ces éléments indiquent que différentes phases secondaires se forment au cours de l'altération. Il convient maintenant de cerner le comportement des éléments en traces afin de distinguer les éléments mobiles des éléments réincorporés dans les phases néoformées.

Afin de déterminer si les éléments en traces sont en équilibre avec une phase solide, leurs concentrations en solution ont été reportées dans des diagrammes de solubilité de différentes phases susceptibles de précipiter (Figure 6-29 et Figure 6-30). Les diagrammes de solubilité présentés dans ces figures ont été déterminés à l'aide du code MINEQL+ (Schecher et McAvoy, 1992) et à 80°C. Les phases solides choisies sont principalement des hydroxydes, ces minéraux étant thermodynamiquement propices au contrôle des teneurs de ces éléments en

solution. Cependant, dans le cas du nickel, du zinc, du plomb et de l'arsenic, des phases thermodynamiquement plus stables que les oxydes ou les hydroxydes ont été retenues en raison d'une meilleure adéquation avec les concentrations effectivement mesurées en solution. Ces diagrammes de stabilité révèlent qu'à pH=10, seuls deux éléments présentent des concentrations très éloignées de l'équilibre avec la phase solide: ces éléments sont l'arsenic et l'antimoine. Il est à noter que le code MINEQL+ ne prévoit aucune phase solide en équilibre avec le baryum et les anions prévus en solution, sachant que les ions sulfates et carbonates n'ont pas été considérés du fait de leurs très faibles concentrations en solution (aucune précipitation de carbonates ou de sulfates possible).

Il est important de remarquer ici que si certaines phases thermodynamiquement stables peuvent contrôler les concentrations en solution, il est nécessaire de ne pas négliger l'aspect cinétique de leur formation. Ainsi, certaines phases pourront être prévues par la thermodynamique mais présenter des vitesses de cristallisation telles que la durée de l'expérience ne sera pas suffisante pour leur permettre de croître. De plus, les données thermodynamiques disponibles rendent compte de la stabilité de phases relativement simples et ne prennent que très rarement en compte des phases substituées ou bien des solutions solides.

Bien que le comportement des éléments de transition et des métaux lourds pour les expériences de lixiviation menées à pH=10 soit difficile à appréhender du fait de phénomènes de précipitation, des tendances générales peuvent être toutefois observées pour les trois verres étudiés. Ainsi, les éléments présentant les pertes de masse les plus élevées (> 1g/m^2 à 181 jours) sont Sb, As et Ba pour les verres 50 et 70% de cendres, et Sb et Ba pour le verre Vit.K, l'arsenic étant en très faible quantité dans ce verre (< 2ppm). Les éléments présentant les plus faibles pertes de masse sont Co, Cd et Ni.

Outre l'aspect quantitatif, des comportements différents sont observables en fonction du temps d'altération. Ceux-ci sont résumés dans la Figure 6-31 pour le baryum, le zinc et le plomb. Ces éléments ont été choisis pour leur représentativité quant au comportement des éléments en traces en général.

Le baryum rapidement lixivié aux temps courts montre ensuite des pertes de masse constantes ou décroissantes en fonction du temps. Bien qu'aucune phase solide ne soit prévue à l'équilibre avec Ba par le code MINEQL+, ce comportement semble indiquer que cet élément atteint la saturation entre 8 et 37 jours. La décroissance des concentrations en Ba aux temps longs pour Vit.K peut être expliquée par la mise en équilibre de la solution avec la

phase réincorporant le baryum et peut donc être liée à des problèmes de cinétique de cristallisation. Le comportement des éléments As, Sb, Sn et Cr est à rapprocher de celui du baryum.

Zinc et cuivre se comportent différemment des éléments énoncés précédemment. Il apparaît en effet sur la Figure 6-31 que le zinc, très fortement lixivié au bout d'un jour d'expérience, voit sa concentration en solution fortement décroître jusqu'à 37 jours pour ensuite légèrement augmenter entre 107 et 181 jours. Cette décroissance rapide dès les premiers temps de l'altération peut être liée à une forte mobilité et à une faible solubilité du zinc, entraînant rapidement la saturation et par conséquent sa précipitation. L'atteinte quasi immédiate de la saturation pour ces éléments montre d'ores et déjà que les phases porteuses de Cu et Zn sont différentes de celles des éléments précédents (Ba, As...).

Quant au plomb, son comportement est différent du zinc et du baryum. En effet, le plomb se lixivie de façon croissante jusqu'à 4 jours, puis les teneurs décroissent rapidement de 4 à 37 jours pour ensuite augmenter assez fortement entre 107 et 181 jours. Ce comportement peut encore une fois s'expliquer par une atteinte rapide de la saturation en plomb, provoquant sa précipitation. Quant à la remontée des concentrations entre 107 et 181 jours, deux hypothèses peuvent être formulées. Soit la phase précipitée se déstabilise (e.g à cause d'une variation de pH) et relâche du plomb, soit celui-ci est plus rapidement lixivié qu'il n'est incorporé dans la phase secondaire.

Les paramètres paraboliques de certains de ces éléments sont présentés dans le Tableau 6-27. Les valeurs manquantes correspondent à des concentrations en limite de détection et/ou à des corrélations trop peu satisfaisantes. Les éléments présentant des pertes de masse élevées à 181 jours (As, Sb et Ba) ont également des cinétiques de mise en solution rapides, d'ailleurs souvent supérieures à celles mesurées pour les alcalins. Les éléments tels que Zn, Sn, Co, Cu, Ni, Cd, Cr et Pb sont rapidement réincorporés dans les phases néoformées. Par conséquent soit leurs concentrations sont rapidement en deçà des limites de détection dans la solution, soit ils présentent des taux de dissolution extrêmement faibles. Dans ce cas les taux de dissolution sont apparents et correspondent à la somme des cinétiques de deux phénomènes antagonistes: la dissolution et la précipitation.

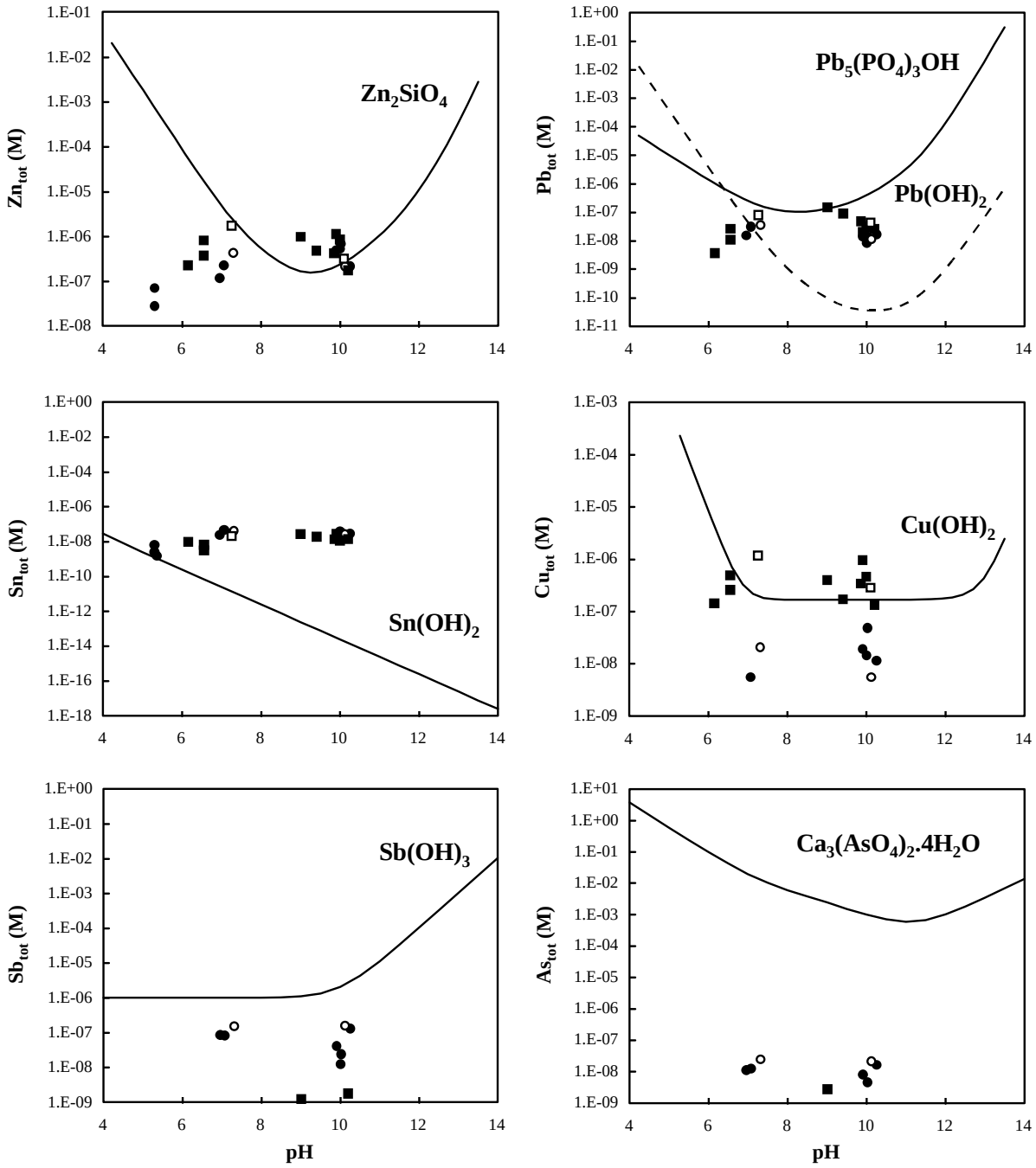


Figure 6-29: Diagrammes de solubilité des éléments Zn, Pb, Sn, Cu, Sb et As en équilibre avec les phases solides susceptibles de les incorporer à 80°C. Les concentrations molaires des éléments issus de l'altération des verres Vit.K (carrés noirs), Vit.Na (carrés blancs), 50% (ronds noirs) et 70% de cendres (ronds blancs) à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 sont également reportées en fonction du pH final de la solution.

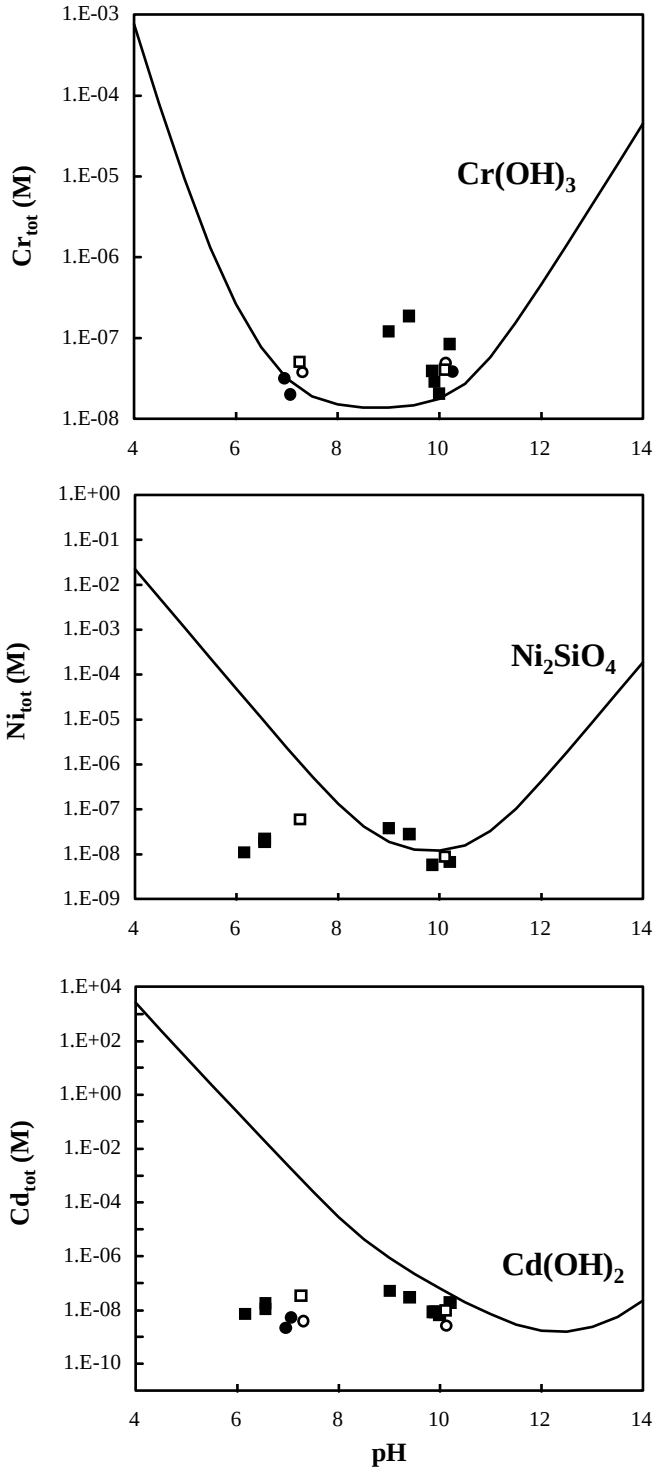


Figure 6-30: Diagrammes de solubilité des éléments Cr, Ni et Cd en équilibre avec les phases solides susceptibles de les incorporer à 80°C. Les concentrations molaires des éléments issus de l'altération des verres Vit.K (carrés noirs), Vit.Na (carrés blancs), 50% (ronds noirs) et 70% de cendres (ronds blancs) à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 sont également reportées en fonction du pH final de la solution.

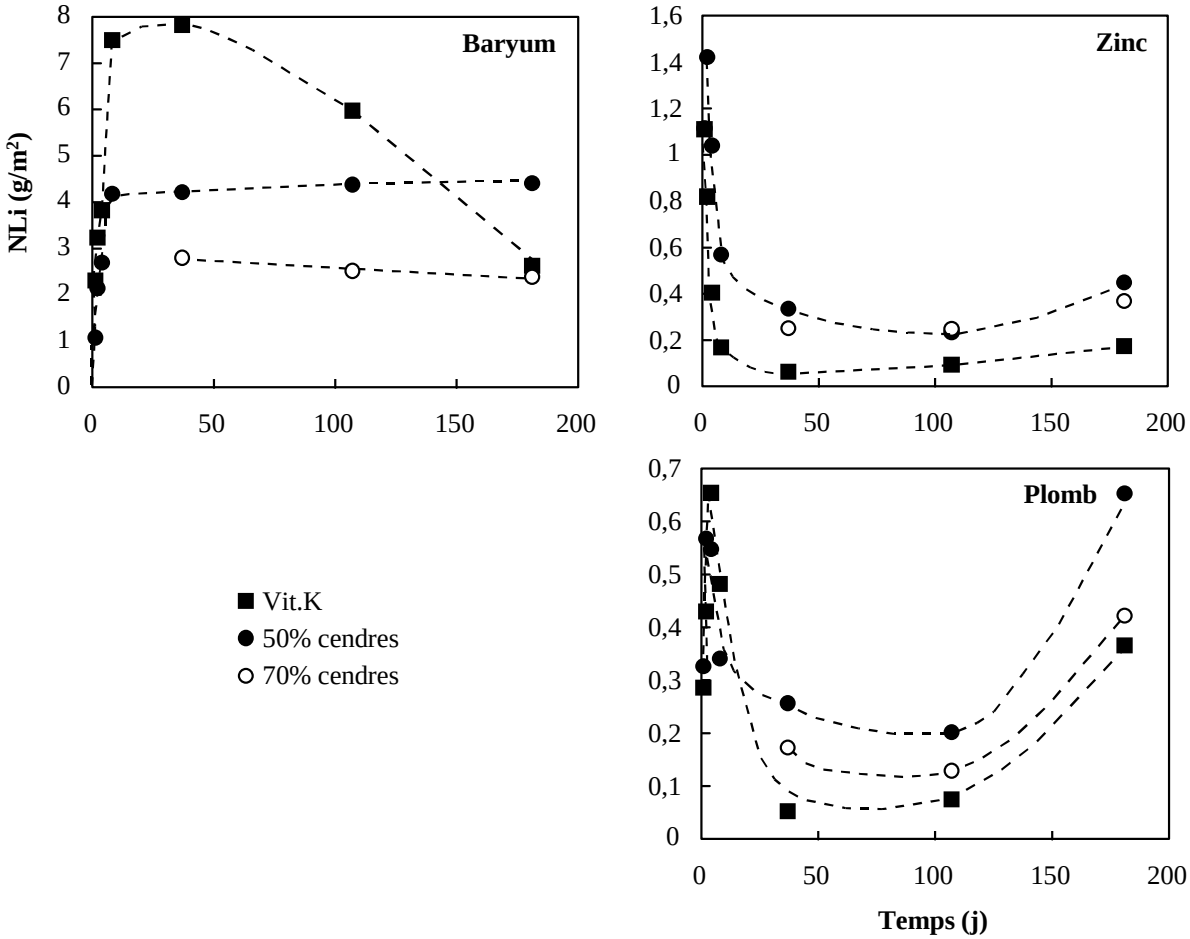


Figure 6-31: Pertes de masse normalisées du baryum, zinc et plomb en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=10 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

			Sb			As			Ba		
Ech.	**T(°C)**	**Période**	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2
Vit.K	80	1-4							0,93	**1,49**	*0,95*
70%c.	20	37-181	-1,26	**0,26**	*1,0*	-2,91	**0,47**	*0,994*	-0,39	**0,18**	*0,977*
70%c.	60	37-181	0,76	**0,48**	*0,989*	-1,58	**0,78**	*0,994*			
70%c.	80	37-181	1,83	**0,48**	*0,989*	-1,54	**0,61**	*0,893*			
50%c.	20	8-181	-0,45	**0,16**	*0,986*				-0,26	**0,14**	*0,987*
50%c.	40	8-181	0,58	**0,41**	*0,964*				-0,04	**0,27**	*0,969*
50%c.	60	8-181				0,514	**0,46**	*0,945*	1,68	**0,25**	*0,877*
50%c.	80	8-181	3,73	**0,51**	*0,965*	-2,82[*]	**0,74**	*1,0*	4,1	**0,02**	*0,961*

			Zn			Sn			Pb		
Ech.	**T(°C)**	**Période**	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2
Vit.K	80	1-4							-0,09	**0,37**	*0,999*
70%c.	20	37-181	-0,48	**0,18**	*1,0*	0,37	**0,09**	*0,489*	0,01	**0,005**	*0,892*
70%c.	60	37-181									
70%c.	80	37-181	0,14	**0,015**	*0,651*	0,16	**0,02**	*0,835*			
50%c.	20	8-181	-0,43	**0,15**	*0,956*	-0,09	**0,13**	*0,828*	-0,03	**0,01**	*0,974*
50%c.	40	8-181	0,61	**0,11**	*0,899*						
50%c.	60	8-181									
50%c.	80	8-181				0,37[†]	**0,01**	*0,999*			

Tableau 6-27: Paramètres paraboliques des principaux éléments en traces pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en g/m^2/j$^{1/2}$. [*] : calcul effectué sans les données à 8 jours. [†]: calcul effectué de 4 à181j sans les données à 37 jours.

6.2.3.5.Influence de la température

L'influence de la température sur l'altération des verres Vit.K 50 et 70% de cendres peut être appréhendée en étudiant l'évolution des paramètres cinétiques de la dissolution lorsque la température augmente. Le Tableau 6-28 récapitule les paramètres paraboliques correspondant à l'évolution de la perte de masse totale (NL_t) des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres en fonction de la racine du temps. Il apparaît que, lorsque la température augmente, la dissolution des verres devient de plus en plus rapide (k_t augmente). Cependant, la modélisation des profils de perte de masse en fonction du temps révèle que les mécanismes d'altération à pH=10

peuvent être décomposés en deux étapes de cinétiques différentes. Ainsi, les expériences menées à 80°C permettent de distinguer ces deux étapes, l'une ayant lieu de 1 à 4 jours et la seconde de 4 ou 8 jours à 181 jours selon les verres. Concernant les autres températures (20, 40 et 60°C), aucune expérience à temps courts (1 à 4 jours) n'a été menée, ne permettant pas d'établir si la période 8-181 jours correspond à la première ou la seconde étape. Il est alors difficile de calculer les énergies d'activation des différents processus à partir des cinétiques d'altération obtenues à différentes températures. Il est toutefois possible de suivre l'influence de la température au cours du temps en calculant les énergies apparentes d'activation à partir des vitesses élémentaires instantanées ($v_i=NL_i/t$). Le Tableau 6-29 résume les *Ea* apparentes déterminées à partir des vitesses instantanées de Si, Na et K pour les expériences menées à 8, 37, 107 et 181 jours. Pour les trois verres étudiés, les énergies d'activation calculées à partir de Si ont des valeurs comparables à celles déterminées à partir des alcalins (Na ou K). Ceci suggère que l'étape limitante de la mise en solution des alcalins (modificateurs de réseau et/ou compensateurs de charges) est identique à celle de la dissolution du réseau silicaté. L'évolution des énergies d'activation entre 8 et 181 jours est représentée sur la Figure 6-32. Après 8 jours d'altération, les *Ea* des verres Vit.K et 70% de cendres sont d'environ 47 et 65 kJ/mol respectivement. Lorsque le temps augmente, les Ea apparentes diminuent et présentent, à partir de 37 jours, des valeurs constantes au cours du temps. Les énergies d'activation apparentes des processus contrôlant l'altération des verres aux temps longs se situent entre 20 et 30 kJ/mol, les différences observées entre les différents verres pouvant être liées aux incertitudes des analyses et du calcul.

L'évolution des énergies d'activation au cours du temps montre qu'en milieu basique, la dissolution du verre semble être initialement contrôlée par des réactions de surface. Lorsque le temps augmente, d'autres processus entrent en jeu, provoquant une diminution des énergies apparentes d'activation. Les expériences étant menées en mode statique et sans agitation, la cinétique de dissolution du verre peut être contrôlée soit par des processus de diffusion (en solution ou dans la pellicule d'altération), soit par la précipitation des phases secondaires.

Echantillon	T(°C)	Période	NLo	k_t	r^2
Vit.K	40	8-181*	-0,23	0,24	*0,980*
Vit.K	60	8-181*	0,42	0,305	*0,987*
Vit.K	80	1-4	-1,14	1,81	*1,0*
Vit.K	80	4-181	1,33	0,49	*0,970*
70%cendres	20	37-181	-0,22	0,088	*0,967*
70%cendres	60	37-181	1,15	0,111	*0,954*
70%cendres	80	37-181	1,18	0,113	*0,914*
50%cendres	20	8-181	-0,12	0,063	*0,962*
50%cendres	40	8-181	-0,23	0,16	*0,967*
50%cendres	60	8-181	0,28	0,22	*0,945*
50%cendres	80	1-4	-0,275	0,82	*0,972*
50%cendres	80	8-181	1,36	0,17	*0,973*

*Tableau 6-28: Paramètres paraboliques correspondant à la perte de masse totale (NL_t) des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k_t en $g/m^2/j^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 jours.*

Ea (kJ/mol)	Temps(j)	Si	r^2	K	r^2
Vit.K	8	**47,3**	*0,982*	**47,1**	*0,987*
Vit.K	37	**29,2**	*0,992*	**26,6**	*0,984*
Vit.K	107	**30,0**	*0,999*	**27,0**	*0,997*
Vit.K	181	**22,7**	*0,980*	**26,7**	*0,997*
		Si		**Na**	
70% cendres	37	**28,0**	*0,945*	**27,7**	*0,952*
70% cendres	107	**25,8**	*0,927*	**21,7**	*0,947*
70% cendres	181	**17,9**	*0,949*	**20,0**	*0,953*
50% cendres	8	**78,7**	*0,914*	**63,6**	*0,985*
50% cendres	37	**35,2**	*0,960*	**28,2**	*0,930*
50% cendres	107	**30,5**	*0,960*	**29,0**	*0,935*
50% cendres	181	**23,8**	*0,914*	**28,7**	*0,923*

Tableau 6-29: Energies d'activation apparentes exprimées en kJ/mol et calculées à partir des vitesses élémentaires instantanées (v_i) de Si, Na et K. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=10 sur monolithes.

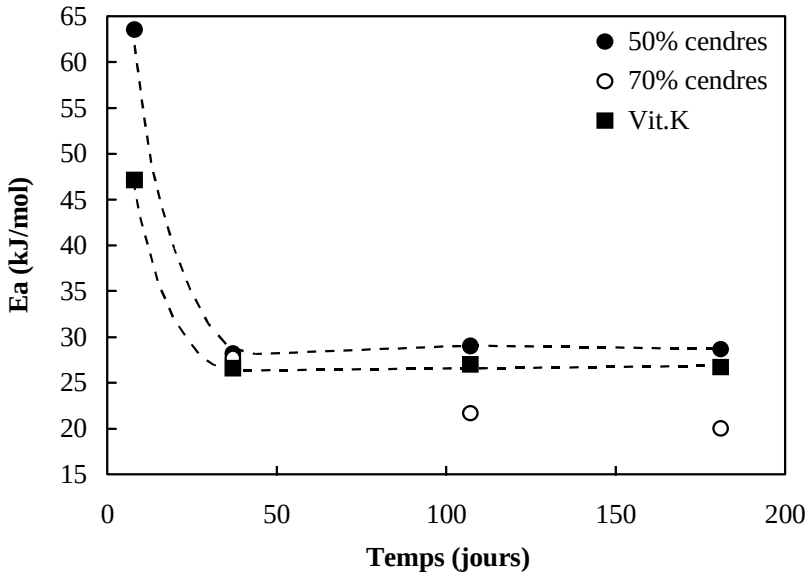


Figure 6-32: Evolution des énergies d'activation apparentes calculées à partir des alcalins (Na pour les verres 50 et 70% de cendres, K pour le verre Vit.K), en fonction du temps d'altération. Expériences à pH=10 sur monolithes.

6.2.3.6.Discussion sur l'altération à pH=10

Il a été montré dans ce paragraphe que la dissolution rapide des verres à pH=10 liée à une faible solubilité de certains éléments dans ces conditions a conduit à une précipitation précoce de produits secondaires. Il est alors difficile dans ces conditions d'appréhender les phénomènes de dissolution et en particulier de déterminer si celle-ci est stoechiométrique ou non dans les tous premiers temps de l'altération. L'étude des concentrations en solution montre à l'évidence que la dissolution est incongruente. Cependant, il est impossible de discerner la sélectivité liée à des différences de mobilité des éléments de l'incongruence liée aux phénomènes de précipitation. Il est toutefois intéressant de remarquer que les valeurs des énergies d'activation apparentes déterminées à partir des alcalins et du silicium sont comparables. Ceci suggère, en accord avec Guy (1989), qu'en milieu basique les formateurs et les modificateurs de réseau et/ou les compensateurs de charges sont solubilisés simultanément, induisant une dissolution stoechiométrique de ces éléments.

La mise en solution des éléments du verre va résulter d'une compétition entre d'une part les cinétiques de dissolution, et d'autre part les cinétiques de précipitation lorsque les éléments sont effectivement réincorporés dans une phase secondaire. L'unique moyen de modéliser la dissolution de ces éléments est donc de connaître leurs taux d'extraction et de caractériser les

phases secondaires afin de déterminer leurs domaines de stabilité et leurs cinétiques de précipitation.

6.2.4. Comportement des éléments et mécanismes de l'altération à pH neutre à faiblement basique

En complément des expériences menées à pH acide et basique, des tests de lixiviation ont été réalisés en eau déminéralisée ainsi qu'à pH faiblement basique (NH_4OH, pH=8). Ces expériences ont pour but de suivre le comportement des verres soumis à des conditions de pH proches de celles rencontrées en conditions naturelles d'altération.

Au contraire des expériences menées aux pH extrêmes (i.e. 1 et 10 dans le cadre de cette étude), le pH des expériences menées en milieu initial neutre à faiblement basique évolue de façon importante au cour du temps (Tableau 6-6). Ainsi, après 181 jours de lixiviation et pour un verre donné, les valeurs du pH sont identiques pour les expériences réalisées en eau déminéralisée et à un pH initial de 8. Pour le verre Vit.K, le pH à 181 jours est de 9, tandis qu'il est proche de la neutralité (pH~7) pour les verres 50 et 70% de cendres. De plus, les expériences à pH=8, réalisées uniquement pour les temps longs d'altération (≥ 37 jours) révèlent des résultats proches de ceux tirés des expériences menées en eau déminéralisée. Par conséquent les résultats des tests de lixiviation menés à pH=ED et 8 seront commentés dans le même temps.

6.2.4.1.Comportement du silicium

Les pertes de masse normalisées du silicium pour les expériences menées en eau déminéralisée sont reportées dans la Figure 6-33 en fonction du temps d'altération et aux températures 20, 40, 60 et 80°C. Pour les temps courts d'altération et les plus basses températures (<80°C), les concentrations en solution sont faibles et la plupart du temps en limite de détection, interdisant de suivre avec précision le comportement de Si dans ces conditions. Concernant les expériences à pH=8, les concentrations à 37 jours sont également très faibles, n'autorisant les observations que pour les durées d'altération 107 et 181 jours.

A 80°C, le silicium semble, de façon analogue à pH=10, adopter un comportement parabolique. Les pertes de masse obtenues à 181 jours et 80°C pour les verres Vit.K, 70 et 50% de cendres sont respectivement 18,3; 5,5 et 5,1 g/m^2, valeurs d'ailleurs comparables à celles obtenues à pH=10 (respectivement 15,5; 4,9 et 6,8 g/m^2). Les épaisseurs équivalentes calculées à partir du silicium (Tableau 6-30 et Tableau 6-31) montrent également que la dissolution à pH neutre à faiblement basique et à 80°C est comparable à la dissolution à pH=10. La différence principale réside dans les temps courts et les faibles températures pour lesquels la dissolution à pH=10 peut être plusieurs dizaines de fois plus élevée que pour les conditions pH=ED et 8.

Composition	Température(°C)	Temps(jours)	EE(Si) en µm
50% cendres	20	107	0,01
50% cendres	40	37	0,01
50% cendres	60	107	0,11
50% cendres	80	181	2,09
70% cendres	20	107	0,02
70% cendres	60	181	0,55
70% cendres	80	107	2,19
Vit.K	20	181	0,19
Vit.K	40	181	0,22
Vit.K	60	181	2,7
Vit.K	80	181	7,54

Tableau 6-30: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=ED sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si.

Composition	Température(°C)	Temps(jours)	EE(Si) en µm
50% cendres	20	181	0,02
50% cendres	40	181	0,22
50% cendres	60	181	0,84
50% cendres	80	181	1,82
Vit.K	20	181	0,17
Vit.K	80	181	7,6

Tableau 6-31: Epaisseurs équivalentes maximales calculées à partir de Si. Expériences à pH=8 sur monolithes. Verres 50%, 70 % de cendres et Vit.K. Les durées présentées correspondent aux concentrations maximales en Si.

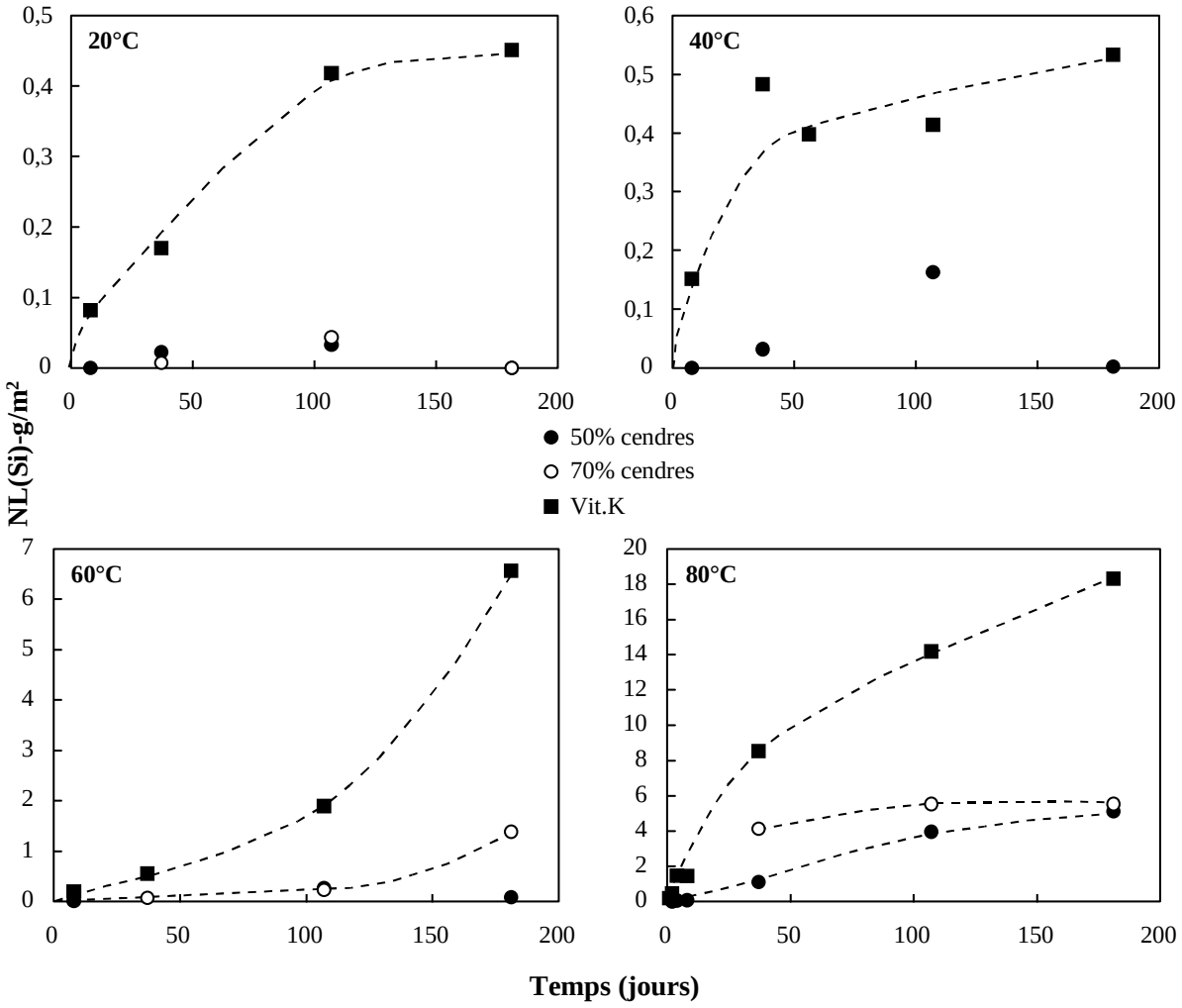


Figure 6-33: Perte de masse élémentaire normalisée de Si (g/m^2) en fonction du temps (jours). Expériences à pH=ED sur monolithes (Vit.K, 70 et 50% de cendres) pour les températures 20, 40, 60 et 80°C.

6.2.4.2.Comportement des principaux formateurs de réseau

Les analogies réalisées à propos du comportement du silicium entre les expériences menées à pH=10 et celles menées à pH=ED et 8 peuvent également être transcrites aux éléments formateurs de réseau tels que Al, Fe et Ti. Il apparaît en effet sur la Figure 6-34 qu'à 80°C, Fe et Ti sont en limite de détection dans la solution pendant toute la durée des expériences menées sur Vit.K, 50 et 70% de cendres. De plus, Si et Al montrent des comportements voisins lors de la lixiviation des déchets vitrifiés 50 et 70% de cendres, alors que pour Vit.K, ces deux éléments se comportent très différemment l'un de l'autre, Al se dissolvant beaucoup plus lentement que Si.

De même que pour pH=10, le comportement des éléments peut être modélisé par des lois empiriques paraboliques ou linéaires. Encore une fois, les données actuelles ne permettent pas d'opter avec certitude pour l'un ou l'autre des modèles. Cependant, les modèles paraboliques semblent mieux ajuster les données expérimentales et, par conséquent, ont été choisis pour le traitement des données à pH=ED.

Le Tableau 6-32 résume les paramètres paraboliques calculés à partir des pertes de masse de Si et Al. Les données à basses températures pour les déchets vitrifiés ne sont pas indiquées du fait des très faibles teneurs de ces éléments en solution. Les taux de dissolution paraboliques (*k*) de ces éléments révèlent i) une très faible dissolution à basse température, ii) des taux de dissolution comparables voire supérieurs à ceux mesurés à pH=10 pour les expériences à plus hautes températures (60 et 80°C), et de façon analogue à pH=10: iii) des taux de dissolution de Al supérieurs à ceux de Si pour les verres 50 et 70% de cendres, iv) un très faible taux de dissolution de Al comparé à Si pour le verre Vit.K. Des comportements identiques sont également observés à pH=8 (Figure 6-35).

			Si			**Al**		
	T(°C)	**Période (j)**	**NLo**	**k**	r^2	**NLo**	**k**	r^2
Vit.K	20	8-181*	-0,03	**0,04**	*0,950*	-	-	-
Vit.K	40	8-181*	0,16	**0,03**	*0,630*	-	-	-
Vit.K	60	8-181*	-2,25	**0,56**	*0,788*	0,40	**0,10**	*0,418*
Vit.K	80	1-181*	-1,65	**1,51**	*0,992*	0,56	**0,10**	*0,616*
70% cendres	60	37-181*	-1,12	**0,17**	*0,762*	-1,08	**0,16**	*0,739*
70% cendres	80	37-181*	3,07	**0,20**	*0,823*	2,02	**0,28**	*0,965*
50% cendres	80	1-181	-0,99	**0,45**	*0,973*	-1,08	**0,49**	*0,964*

*Tableau 6-32: Paramètres paraboliques de Si et Al pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=ED sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m^2, et k en g/m^2/j$^{1/2}$. * : calcul effectué sans les données à 14 et 56 jours.*

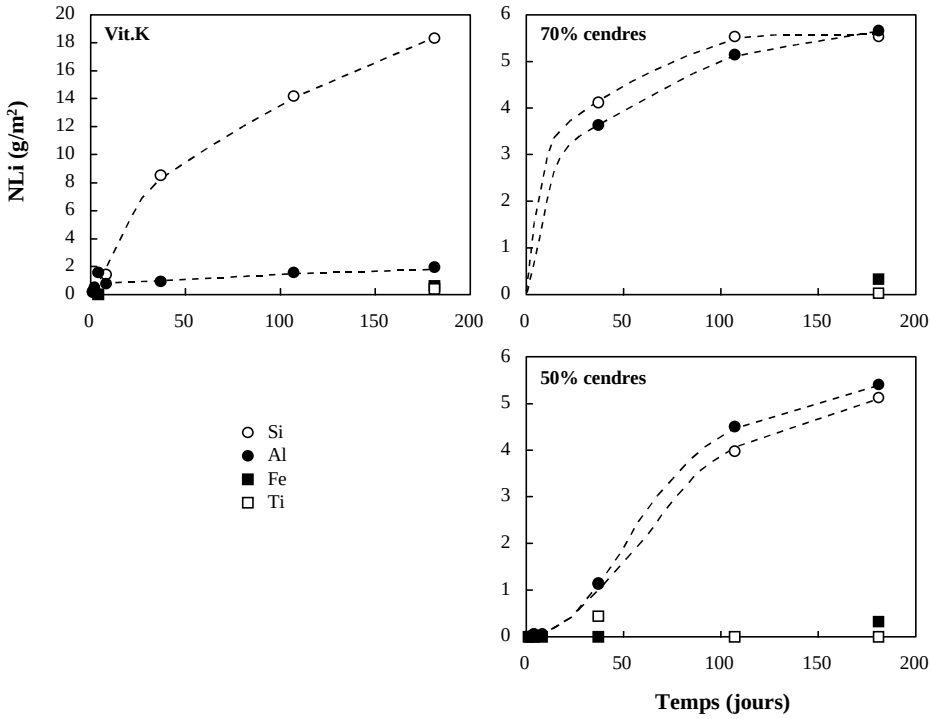


Figure 6-34: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=ED et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

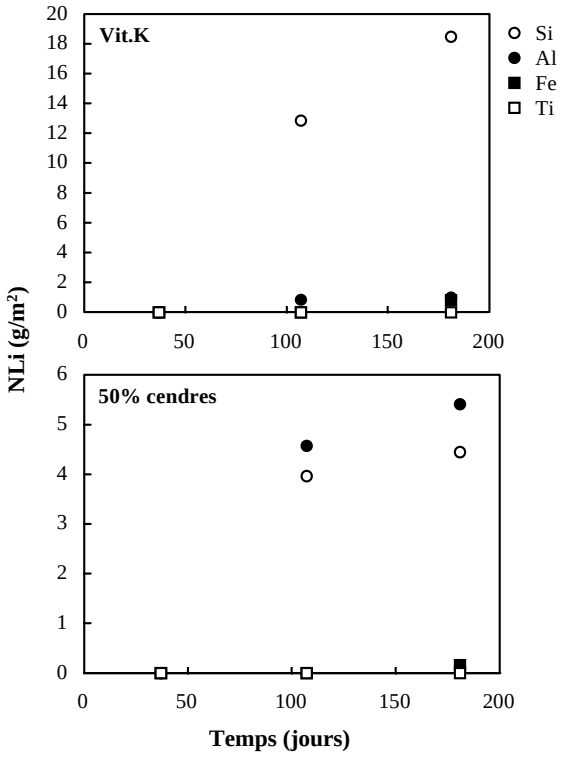


Figure 6-35: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Si, Al, Fe et Ti exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=8 et 80°C. Verres Vit.K et 50% de cendres.

6.2.4.3.Comportement des principaux alcalins et alcalino-terreux

Le comportement des éléments Mg, Ca, Na et K en fonction du temps est résumé dans la Figure 6-36 pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 80°C. Deux types de comportements généraux peuvent être distingués. D'une part, les alcalins (Na et K) se dissolvent rapidement et présentent les pertes de masse les plus élevées des quatre éléments. D'autre part, les alcalino-terreux se comportent de façon variable selon le verre considéré. Pour le verre Vit.K, Mg est en dessous de la limite de détection à 80°C. Le calcium présente un comportement parabolique avec un taux de dissolution inférieur à celui des alcalins. Pour les déchets vitrifiés, la concentration en solution de Mg diminue (70% de cendres) ou bien croît très légèrement au cours du temps (50% de cendres). Quant au calcium, son comportement est relativement semblable à celui des alcalins avec des taux de dissolution comparables à ceux-ci. A pH=8, des comportements similaires sont observés (Figure 6-37).

Le Tableau 6-33 résume les paramètres paraboliques calculés à partir des pertes de masse de ces éléments. Pour les déchets vitrifiés, les taux de dissolution paraboliques de Ca, Na et K sont comparables aux erreurs près, au taux de dissolution de l'aluminium. Pour le verre Vit.K, les taux de dissolution des alcalins sont supérieurs à celui du silicium, et par conséquent supérieurs à celui de l'aluminium. Le calcium se dissout par contre à un taux compris entre ceux des deux formateurs de réseau. Quant au magnésium, lorsqu'il est analysable en solution, son taux de dissolution est inférieur à celui de tous les éléments cités précédemment.

Globalement, les comportements des alcalins et des alcalino-terreux à pH=ED et 8 sont proches de ceux décrits à pH=10. Les différences rencontrées sur Ca et Mg peuvent être attribuées au degré de saturation du système par rapport aux phases qui incorporent ces éléments. Il semble en effet qu'à pH=10, le système soit plus rapidement saturé par rapport aux phases secondaires par comparaison aux pH neutre à faiblement basique. L'évolution du pH au cours du temps indique également que le système tend plus rapidement vers l'équilibre dans le cas du verre Vit.K (pH final ~ 9) par comparaison aux déchets vitrifiés (pH final ~ 7).

Il semble donc que la principale différence entre l'altération à pH=10 et l'altération à pH=ED et 8 réside dans les cinétiques de dissolution du verre. Lorsque la dissolution est rapide (Vit.K), le système est plus rapidement saturé et les phases secondaires contrôlent, du moins en partie, les concentrations en solution des différents éléments.

			Mg			Ca			Na			K		
	T(°C)	**Période (j)**	**NLo**	**k**	***r²***	**NLo**	**k**	**r²**	**NLo**	**k**	**r²**	**NLo**	**k**	**r²**
Vit.K	20	37-181*	0,006	**0,04**	*0,926*	-0,20	**0,06**	*0,996*	-	-	-	0,05	**0,05**	*0,900*
Vit.K	60	8-181*	0,34	**0,10**	*0,500*	-2,28	**0,57**	*0,735*	-1,75	**0,57**	*0,743*	-3,05	**0,74**	*0,716*
Vit.K	80	1-181*	-	-	-	-1,04	**1,01**	*0,989*	-2,39	**2,10**	*0,991*	-2,55	**2,11**	*0,998*
70% c.	80	37-181*	-	-	-	2,02	**0,33**	*0,948*	3,95	**0,23**	*0,932*	-	-	-
50% c.	80	1-181	0,02	**0,22**	*0,870*	-1,47	**0,52**	*0,956*	-1,04	**0,55**	*0,990*	-1,06	**0,51**	*0,989*

*Tableau 6-33: Paramètres paraboliques de Mg, Ca, Na et K pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences à pH=ED sur monolithes. La période représente le Δt utilisé pour calculer les corrélations. NLo est exprimé en g/m², et k en g/m²/j^1/2. * : calcul effectué sans les données à 14 et 56 jours.*

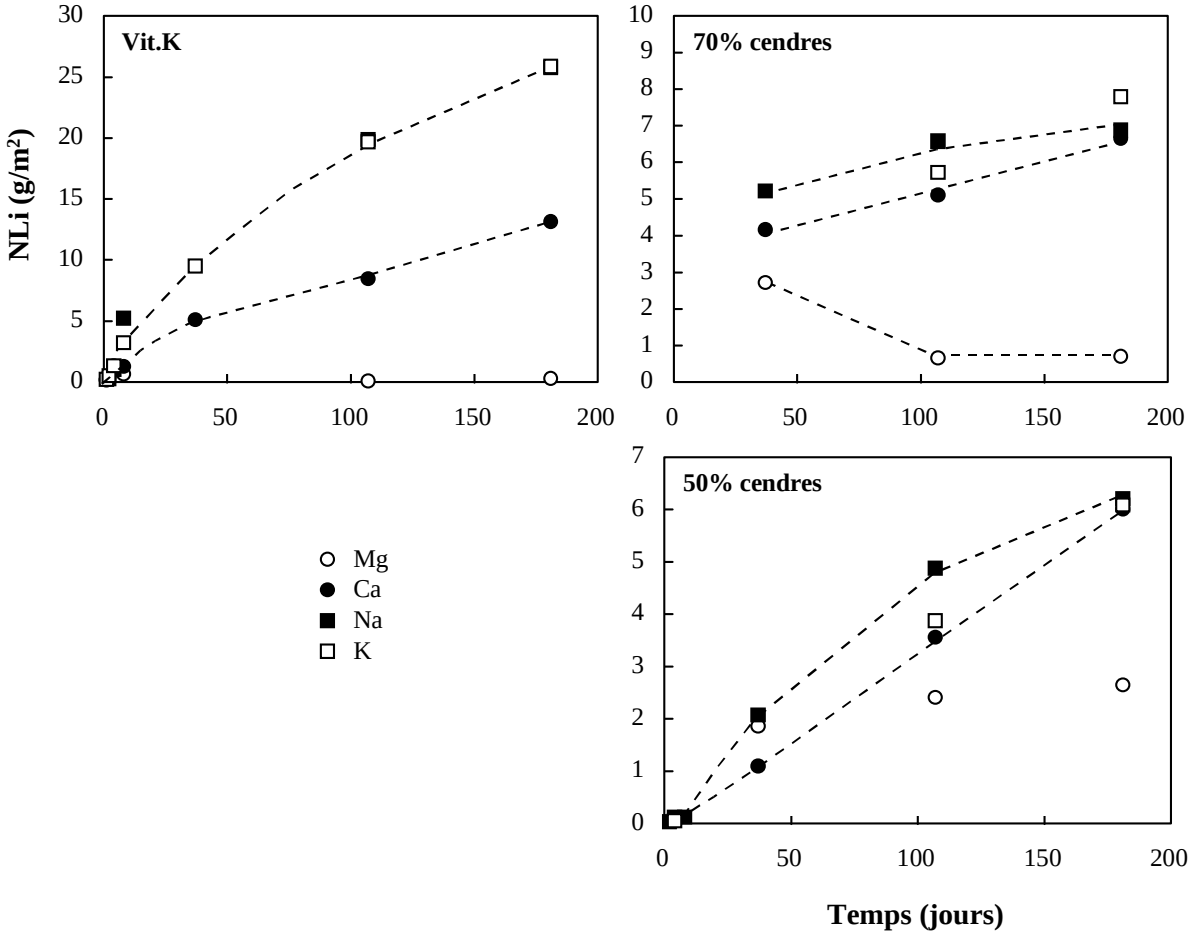


Figure 6-36: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=ED et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

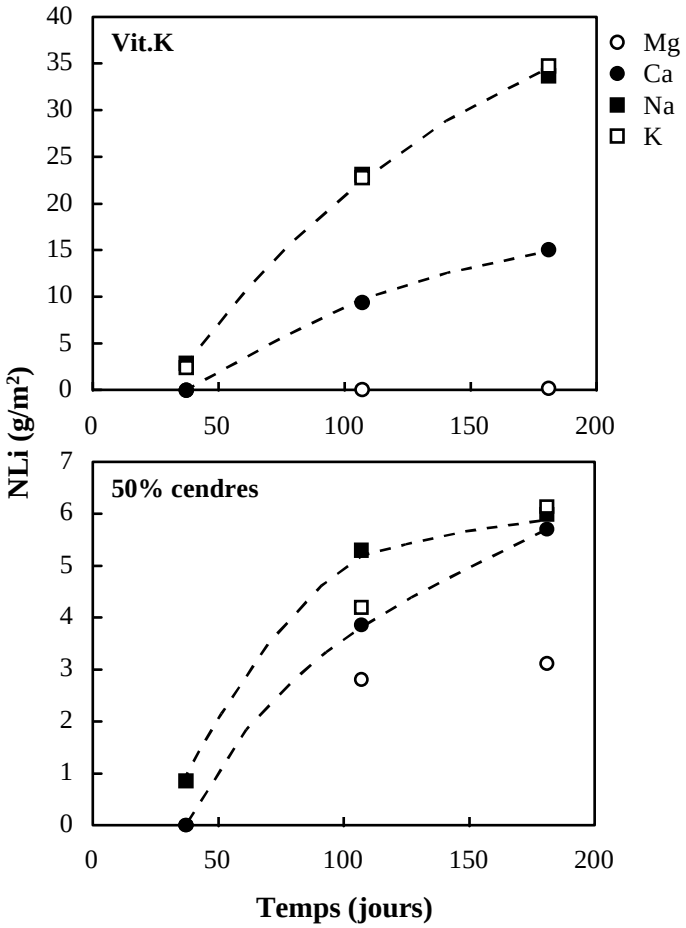


Figure 6-37: Pertes de masse élémentaires normalisées des éléments Na, K, Ca et Mg exprimées en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=8 et 80°C. Verres Vit.K et 50% de cendres.

6.2.4.4.Les éléments en traces

L'analogie de comportements entre pH=ED et 8 et pH=10 est également valable pour les éléments en traces. Qualitativement, les éléments les plus mobiles sont As, Sb et Ba, tandis que les éléments Co et Mn sont la plupart du temps indécelables en solution. Cd, Pb, Sn, Zn, Ni, Cu et Cr ont des comportements intermédiaires pouvant varier selon le verre considéré. Les concentrations en solution de certains de ces éléments ont été reportées en fonction du pH final de la solution dans des diagrammes de solubilité de différentes phases susceptibles de précipiter (Figure 6-29 et Figure 6-30). D'une manière générale, les concentrations en solution croissent en même temps que le pH pour se rapprocher de la limite de solubilité de la phase solide considérée. A 181 jours et pour les quatre verres, les concentrations sont proches de la saturation pour la plupart des éléments, excepté pour As, Sb, Ni et Cd. Ces deux derniers

éléments (Ni et Cd) se trouvent toutefois en très faibles concentrations dans les verres de départ.

Le comportement du baryum à pH=ED et 8 et 80°C est reporté en fonction du temps dans la Figure 6-38. Pour le verre Vit.K altéré à ces pH, le baryum semble atteindre la saturation entre 8 et 37 jours à pH=ED et entre 37 et 107 jours à pH=8. Ensuite de façon comparable à pH=10, les concentrations en baryum dans la solution diminuent lorsque le temps augmente. Pour les déchets vitrifiés, le baryum croît continuellement sur toute la durée de l'expérience. Concernant le zinc (Figure 6-38), son comportement est différent de celui du baryum. Il présente une vitesse de dissolution rapide de 1 à 8 jours, puis les concentrations à 37 jours deviennent négligeables pour ensuite augmenter légèrement jusqu'à 181 jours.

La description du comportement des éléments en traces aux pH neutre à faiblement basique est difficile en raison de la variation importante du pH en fonction des différents verres. D'un point de vue qualitatif, il est possible de déterminer les éléments qui présentent les pertes de masse les plus importantes (Tableau 6-34), mais d'un point de vue quantitatif, il est la plupart du temps impossible de calculer des taux de dissolution élémentaires en raison d'une part de la précipitation de phases secondaires et d'autre part des faibles cinétiques de dissolution aux temps courts d'altération et aux basses températures. De plus, il ne serait pas judicieux de comparer les taux de dissolution calculés à partir des différents verres sachant que les conditions finales, et en particulier le pH, ne sont pas identiques. Il est cependant intéressant de noter que dans ces conditions faiblement agressives, il existe des disparités importantes entre d'une part le verre Vit.K et, d'autre part, les déchets vitrifiés (50 et 70% de cendres). Il semble en effet que les différences entre ces deux types de verres s'accentuent considérablement en conditions neutres d'altération et à basse température par comparaison avec les conditions acides ou basiques. Toutefois, il a été démontré par de nombreux auteurs que des verres (Grambow et Strachan, 1984; Guy, 1989), mais aussi des minéraux silicatés (e.g. Holdren Jr et Speyer, 1985; Knauss et Wolery, 1988; Brantley et Chen, 1995), altérés dans ces conditions neutres présentaient des taux de dissolution faibles comparés aux pH acides ou basiques. Il est alors facilement envisageable de considérer que l'atténuation des différences entre ces différents types de verres, en particulier à pH=10, est liée à la précipitation rapide de phases secondaires entraînant une baisse des concentrations en solution. En résumé, pour les verres peu altérables, les concentrations des éléments en solution résultent principalement des phénomènes de dissolution, tandis que pour les verres moins durables, les phénomènes de précipitation diminuent le bilan global des concentrations

en solution. Dans ce cas, l'analyse de la solution ne donnera qu'un taux de dissolution apparent du verre.

	Vit.K		50% cendres		70% cendres
Eléments	**pH=ED**	**pH=8**	**pH=ED**	**pH=8**	**pH=ED**
Sb	2,10	l.d.	6,97	7,15	8,03
As	12,20	l.d.	5,33	4,71	8,26
Ba	5,87	6,87	4,53	4,38	4,07
Cd	1,76	0,99	1,98	0,80	1,26
Pb	2,07	1,24	1,22	0,61	1,32
Sn	0,93	0,68	0,87	0,47	0,65
Zn	0,95	0,47	0,47	0,25	0,72
Cr	1,93	3,01	0,31	0,49	0,50
Cu	0,36	0,15	0,22	l.d.	0,54
Co	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0,26
Ni	0,66	0,48	l.d.	l.d.	0,97

Tableau 6-34: Pertes de masse normalisées (NLi), exprimées en g/m^2, des principaux éléments en traces pour les expériences à 80°C et 181 jours menées sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Expériences sur monolithes à pH=ED et 8. l.d.: limite de détection.

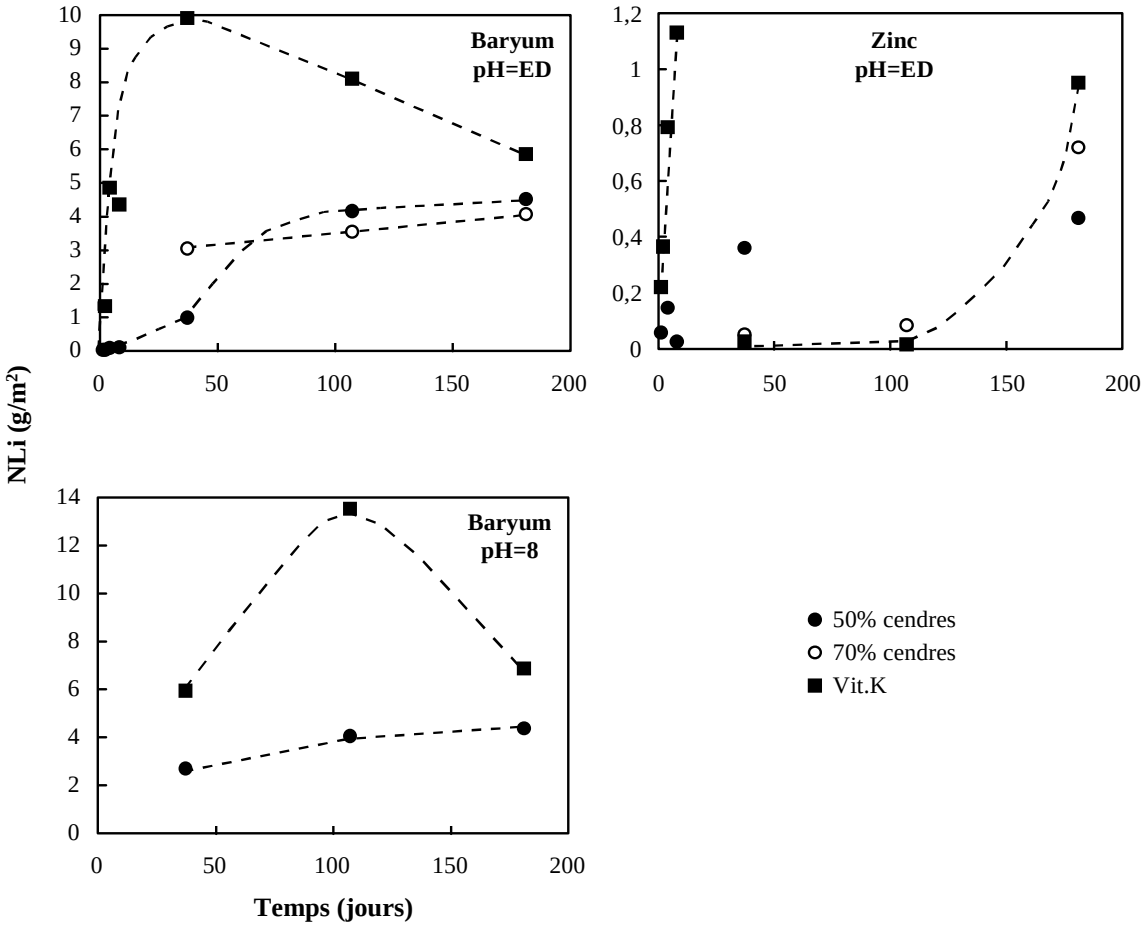


Figure 6-38: Pertes de masse normalisées du baryum et du zinc en fonction du temps d'altération. Expériences sur monolithes à pH=ED et 8 et 80°C. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres.

6.2.4.5.Influence de la température

Les faibles concentrations en solution liées aux phénomènes de précipitation ainsi qu'à une faible cinétique de dissolution ne permettent pas de calculer les énergies d'activation des processus de dissolution des verres 50 et 70% de cendres avec suffisamment de précision. Pour le verre Vit.K, une énergie d'activation apparente a pu cependant être estimée autour de 54kJ/mol à partir des taux de dissolution paraboliques de K et Si (Figure 6-39). Les données à 40°C n'ont pas été considérées dans le calcul de *Ea* en raison des corrélations peu satisfaisantes obtenues sur le calcul des taux de dissolution à cette température.

La valeur d'*Ea* obtenue semble indiquer que l'étape limitante de la dissolution du verre est liée à des réactions de surface. Il apparaît de plus que les *Ea* apparentes calculées à partir de Si et K ont des valeurs comparables suggérant que, de façon similaire à pH=10, le mécanisme de mise en solution de ces éléments est unique.

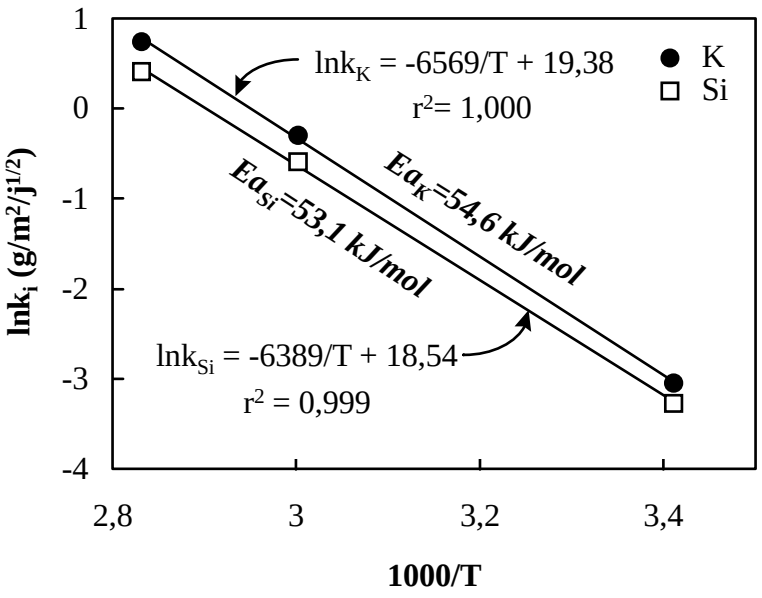


Figure 6-39: Diagramme de type Arrhénius pour le verre Vit.K altéré à pH=ED. Les énergies d'activation ont été calculées à partir des taux de dissolution paraboliques(k_i) du potassium et du silicium.

6.2.4.6.Discussion sur l'altération à pH neutre et faiblement basique

D'une manière générale, les observations effectuées à pH=ED et 8 sont similaires à celles réalisées à propos des expériences à pH=10. L'altération de ces verres, initialement

contrôlée par des réactions de dissolution, devient rapidement influencée par des mécanismes de précipitation qui ont pour effet de diminuer les concentrations en solution de certains éléments. Les éléments les plus mobiles sont les alcalins, l'arsenic, le baryum et l'antimoine. Les concentrations en solution des éléments de transition et du magnésium sont par contre très faibles et semblent contrôlées par la précipitation des phases secondaires. Le calcium et le plomb présentent un comportement intermédiaire vraisemblablement lié à un taux de lixiviation important en partie atténué par la précipitation d'une phase quasi insoluble de type hydroxyapatite. L'aluminium, très mobile lors de l'altération des déchets vitrifiés, atteint très vite des concentrations constantes dans la solution altérante du Vit.K. Enfin, en particulier pour Vit.K, la solution altérante montre une alcalinité croissante au cours du temps, liée à une augmentation des concentrations en solution, celles-ci se rapprochant dans le même temps des valeurs d'équilibre avec les phases solides.

6.2.5. Influence de la surface spécifique du verre et du rapport S/V

L'influence du rapport surface de verre sur volume de la solution a été appréhendée à travers quelques expériences de lixiviation sur les verres Vit.K et 70% de cendres. Les rapports S/V utilisés sont 7,3 et 29,7 cm^{-1} pour le verre 70% de cendres et 28,3 cm^{-1} pour le verre Vit.K. Contrairement aux expériences menées à S/V=0,1 cm^{-1}, les expériences à forts rapports S/V ont été réalisées à partir de verres broyés (voir paragraphe 6.1.1.2). Celle-ci ont uniquement été menées deux périodes de temps (14 et 28 jours) et ne permettent donc pas d'accéder aux vitesses initiales de dissolution (Vo) ou aux taux de dissolution (R). Les vitesses utilisées dans ce paragraphe seront par conséquent des vitesses de dissolution instantanées.

6.2.5.1.Influence du pH à différents S/V

L'influence du pH peut être décrite à travers les vitesses de dissolution calculées à partir des éléments mobiles et non réincorporés dans la pellicule d'altération. La Figure 6-40 représente l'évolution des vitesses normalisées du potassium pour le verre Vit.K et du sodium pour le verre 70% de cendres, en fonction du pH initial de la solution. Les vitesses ont été reportées pour différents rapports S/V, pour deux temps d'altération (14 et 28 jours) et à 80°C. Cette figure montre que, quel que soit le pH, les vitesses de dissolution instantanées augmentent lorsque i) le verre est moins polymérisé (Vit.K), ii) le temps d'altération est le plus

faible (14 jours) et iii) le rapport S/V diminue. Il apparaît de plus que l'influence du pH est moins marquée pour Vit.K que pour le verre 70% de cendres. Ce phénomène peut être expliqué par la précipitation de phases secondaires contrôlant la dissolution du verre et par l'évolution du pH au cours de l'altération (voir paragraphe 6.2.1.2). L'évolution de la solution vers des valeurs basiques est également mise en évidence par le fait que le relâchement devient indépendant du pH initial de la solution pour les expériences menées en conditions faiblement acides à basiques ($pH_{initial}$=3, ED et 10).

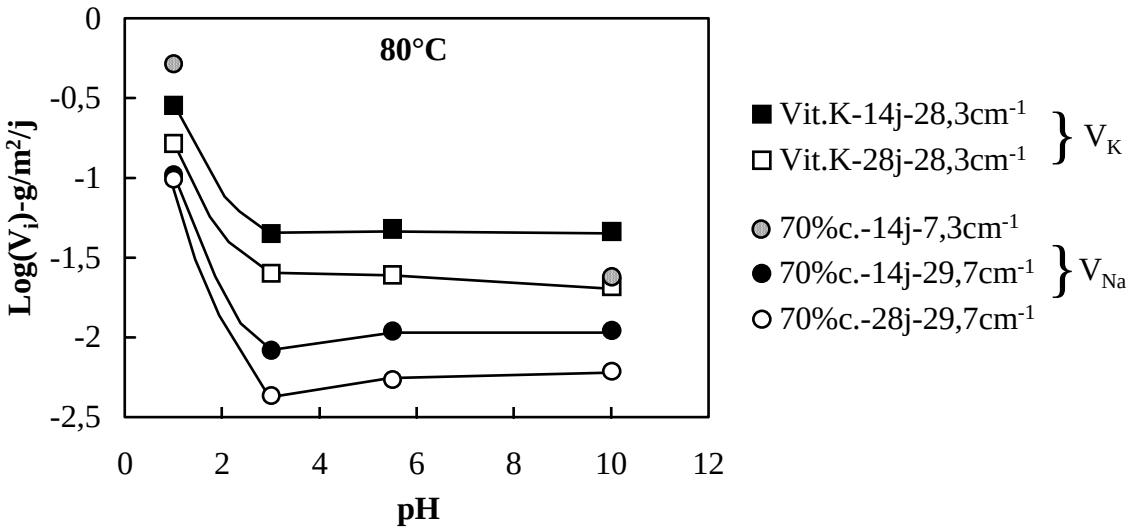


Figure 6-40: Logarithme décimal des vitesses de dissolution des verres Vit.K et 70% de cendres en fonction du pH initial de la solution. Expériences sur poudres à 80°C pendant 14 et 28 jours à différents rapports S/V. Les vitesses de dissolution sont calculées à partir de l'alcalin le plus abondant dans le verre sain.

6.2.5.2.Influence de la température

La Figure 6-41 représente les vitesses de dissolution calculées à partir des alcalins, en fonction de l'inverse de la température, pour les expériences menées à pH=1, 3, ED et 10 et pendant 28 jours sur les verres Vit.K et 70% de cendres. Le rapport S/V pour ces deux verres est respectivement de 28,3 et 29,7 cm^{-1}. La dépendance à la température illustrée sur ces diagrammes d'Arrhénius est différente de celle observée précédemment à partir des expériences sur monolithes. Il apparaît que l'effet de la température à fort rapport S/V est très peu marqué par comparaison avec les expériences à faible S/V. Les vitesses de dissolution calculées à 80°C sont d'ailleurs souvent inférieures à celles déterminées à 60°C. A l'évidence, ces expériences ne permettent pas de calculer les énergies d'activation des phénomènes de

dissolution, quel que soit le pH. Les concentrations en solution atteintes lors de cette série de tests de lixiviation sont très élevées et se situent fréquemment à plusieurs centaines de mg/l (Annexe 2). Il apparaît alors que l'atteinte de la saturation en solution diminue l'effet de la température sur la dissolution globale du verre. De plus, l'influence du pH initial de la solution devient inexistante pour les pH faiblement acides à basiques. Dans ces conditions, l'évolution des vitesses de dissolution en fonction de la température sont comparables quel que soit le pH initial de la solution. Ceci tend à prouver que, à l'atteinte de la saturation, les mécanismes de dissolution/précipitation sont comparables pour toutes les expériences menées en conditions faiblement acides à basiques. Il semble que tous les systèmes évoluent vers un état d'équilibre commun, le pH initial de la solution ne jouant qu'un rôle sur la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint. Il est à noter que ce raisonnement s'applique aux systèmes fermés pour lesquels le pH n'est pas contrôlé et peut donc évoluer librement.

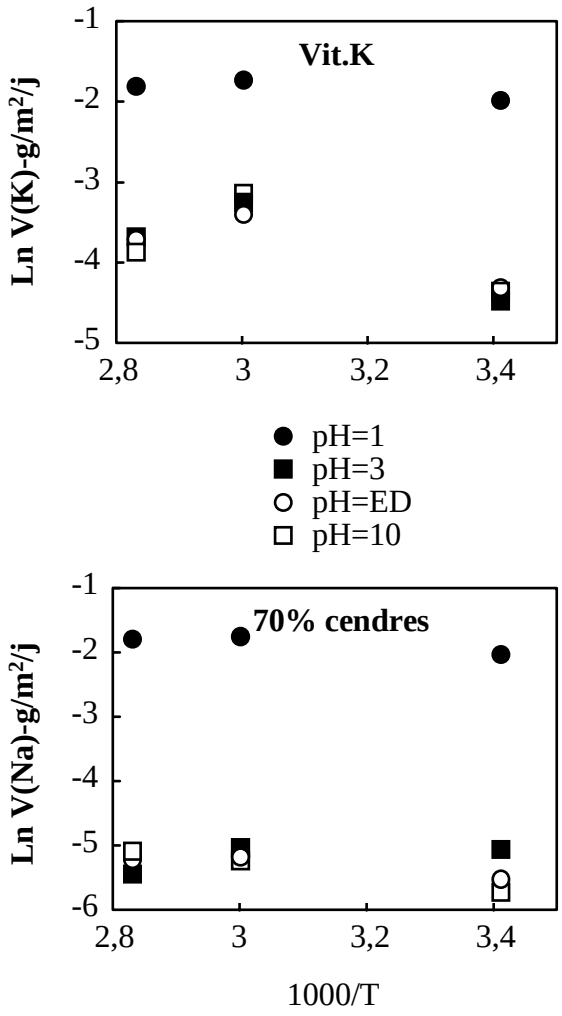


Figure 6-41: Diagramme de type Arrhénius pour les verres Vit.K et 70% de cendres altérés à pH=1, 3, ED et 10 pendant 28 jours. Les vitesses de dissolution reportées sont celles du potassium (Vit.K) et du sodium (70% de cendres).

6.2.5.3.Comportements élémentaires à différents rapports S/V

Le comportement d'un formateur de réseau (Si), d'un modificateur de réseau (Na) et de deux éléments en traces (Zn et Sn) est reporté en fonction du rapport S/V pour les expériences menées à 80°C sur le verre 70% de cendres altéré pendant 14 et 28 jours (Figure 6-42). Pour l'ensemble des éléments, les vitesses de dissolution normalisées diminuent lorsque le rapport S/V augmente. Ceci peut être expliqué par une atteinte plus rapide de la saturation à fort rapport S/V. Il est à noter que ces tendances ont déjà été décrites à propos de la dissolution du verre R7T7 (e.g. Vernaz et al., 1989 et Advocat et al., 1988). Advocat, 1991 montre cependant l'importance de l'ultra-filtration quant à la détermination des concentrations effectives en solution. Cet auteur suggère en effet que la silice mais surtout les éléments de transition ont la propriété de facilement former des colloïdes en solution, pouvant expliquer les teneurs très fortes enregistrées à partir des expériences à fort S/V. Les solution ayant été filtrées à 0,45µm, la présence possible de colloïdes rend l'interprétation des résultats difficile.

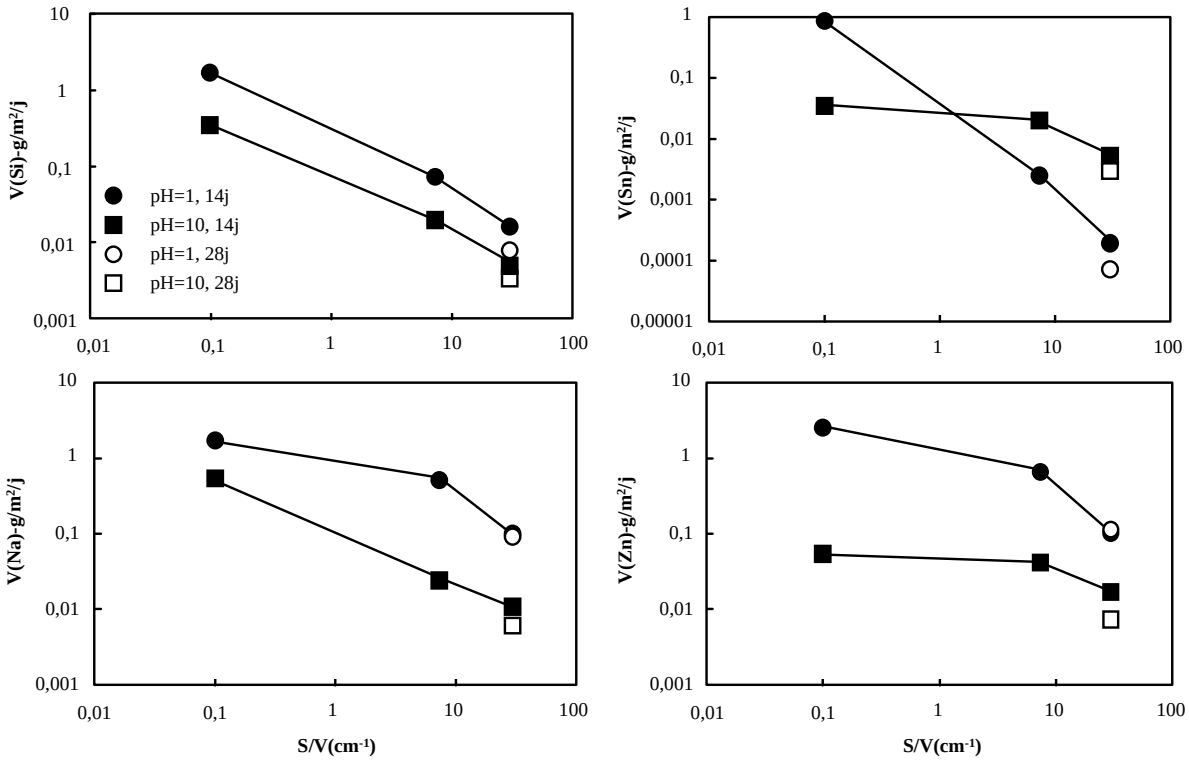


Figure 6-42: Vitesses de dissolution normalisées instantanées de Si, Na, Sn et Zn en fonction du rapport S/V. Expériences à pH=1 et 10, 80°C sur le verre 70% de cendres altéré pendant 14 et 28 jours.

Il apparaît cependant que les tendances observées à partir des expériences sur monolithes soient en partie confirmées par les expériences sur verre broyé. En effet, il a été

montré que l'étain se comporte très différemment en fonction du pH de la solution. A pH=1 sur monolithes, Sn présente des vitesses de dissolution extrêmement faibles attribuées au fait qu'il participe fortement à la pellicule d'altération. Cette tendance est également observée sur verres broyés où le rapport S/V influe de façon importante sur la vitesse de dissolution de Sn (Figure 6-42). En effet, à pH=1, sa vitesse de dissolution diminue d'un facteur 5 000 lorsque le rapport S/V passe de 0,1 à 29,7 cm^{-1}. Par comparaison, la vitesse de dissolution de Si ne diminue que d'un facteur 100 pour la même variation de S/V. A pH basique, Sn ne montre pas un comportement fondamentalement différent des autres éléments en traces.

6.2.6. Influence du remplacement Na-K

L'influence de la nature de l'alcalin majeur (Na ou K) sur l'altérabilité des verres a été testée en comparant les données obtenues à partir d'expériences de lixiviation en mode statique sur un verre potassique (Vit.K) et sur un verre sodique (Vit.Na). La composition de ces deux verres en pourcentage atomique élémentaire est reportée dans le Tableau 6-35. Le verre Vit.K, déjà décrit dans les paragraphes précédents, est un verre silico-calcique et potassique. Le verre Vit.Na est silico-calcique et sodique. Hormis la nature de l'alcalin, ces deux verres présentent une composition chimique très voisine, le verre Vit.K étant toutefois légèrement plus riche en silice.

Les pertes de masse normalisées du sodium et du potassium sont reportées dans le Tableau 6-36 pour les verres Vit.K et Vit.Na altérés tous deux pendant 8 jours, 80°C et à pH=1, ED et 10. A pH=1, pour le verre Vit.K, la perte de masse calculée à partir des alcalins est de ~90 g/m^2, supérieure à celle du verre Vit.Na (~71 g/m^2). L'étude des pertes de masse de l'ensemble des éléments (Figure 6-43) révèle effectivement une plus grande altérabilité du verre Vit.K à pH=1. Concernant les variations de comportements entre les différents éléments, aucune différence majeure n'a été observée pour les deux verres étudiés, indiquant que leur dissolution est quasi stoechiométrique. Il est cependant intéressant de remarquer que pour le verre Vit.Na, Sb et Sn ont des pertes de masse très inférieures à celles des autres éléments, en accord avec les observations effectuées sur verres Vit.K et 70% de cendres.

A pH=ED et 10, les pertes de masse élémentaires des verres Vit.K et Vit.Na sont très voisines. Aucune influence de la nature de l'alcalin ne peut être mise en évidence à partir de ces expériences.

At.%	Vit.K	Vit.Na
Si	49,04	46,35
Al	2,64	2,71
Fe	0,49	0,48
Mn	0,60	0,60
Mg	6,91	7,01
Ca	14,96	14,81
Na	3,27	22,34
K	17,90	1,13
Ti	0,17	0,16
P	2,65	3,04
As	0,00013	0,00015
Ba	0,00091	0,00074
Cd	0,017	0,020
Cr	0,035	0,039
Cu	0,64	0,56
Ni	0,033	0,034
Pb	0,041	0,047
Sb	0,00034	0,00008
Sn	0,017	0,018
Zn	0,59	0,63

Tableau 6-35: Composition chimique en pourcentage atomique des verres Vit.K et Vit.Na.

Echantillon	pH initial	NL(Na)	NL(K)
Vit.K	1	89,9	92,1
Vit.K	5,5	5,2	3,2
Vit.K	10	3,7	9,3
Vit.Na	1	71,3	71,7
Vit.Na	5,5	3,0	3,2
Vit.Na	10	7,8	7,9

Tableau 6-36: Pertes de normalisées du sodium et du potassium (g/m^2). Verres Vit.K et Vit.Na altérés pendant 8 jours à 80°C et à pH=1, ED et 10. Expériences sur monolithes.

En conclusion, les expériences menées sur les verres Vit.K et Vit.Na semblent montrer une légère dépendance de la nature de l'alcalin en altération acide. En milieu neutre à basique, la durabilité des deux verres est comparable. Il convient toutefois de rester prudent sur l'interprétation des données sachant que i) les expériences n'ont pas été dupliquées et n'ont été menées que sur un seul temps et une seule température et ii) les différences observées sur les pertes de masse de Na et K peuvent être attribuées à une mauvaise précision analytique lorsque ces éléments sont en faibles concentrations (voir paragraphe 6.1.2.1).

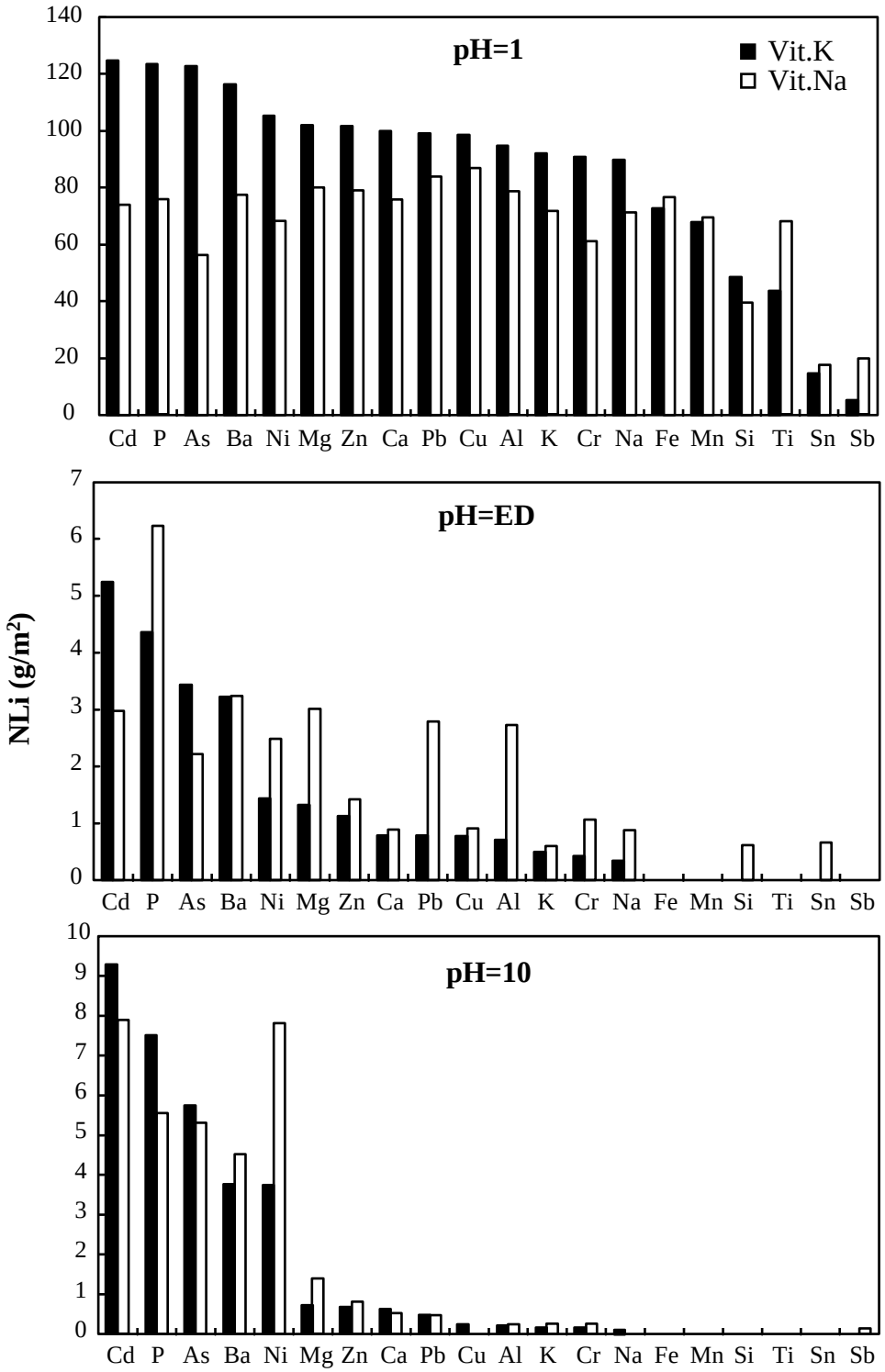


Figure 6-43: Pertes de masse normalisées des principaux éléments constituant les verres Vit.K et Vit.Na. Expériences sur monolithes à 80°C, pendant 8 jours et à pH=1, ED et 10.

6.2.7. Conclusion sur les comportements en solution

Les expériences de lixiviation de cette étude ont été menées en système fermé et en milieu non renouvelé sur 4 verres de compositions différentes: deux verres silico-calciques et alcalins (Vit.K et Vit.Na) dont l'un présente une composition comparable aux vitraux médiévaux de la famille potassique, ainsi que deux déchets vitrifiés (50 et 70% de cendres). La majorité des expériences a été réalisée sur monolithes, quelques tests ayant été menés sur échantillons broyés afin de tester l'influence du rapport S/V. Le pH des solutions, initialement égal à 1; 3; 5,5; 8 et 10, n'a pas été tamponné et a, par conséquent, pu évoluer librement au cours du temps. La durée des expériences a varié de 12 heures à 181 jours.

Ces tests de lixiviation ont permis de mettre en évidence une forte influence du pH de la solution sur l'altération des verres. Il est apparu que les verres étudiés se dissolvent de façon plus importante à pH=1 qu'à pH faiblement acide à basique, et ce, quelles que soient la température et la durée de l'expérience. Seul le verre à 50% de cendres dans les premiers temps de l'altération montre un comportement inverse en se dissolvant plus intensément à pH=10 qu'à pH=1. Il a de plus été établi que les mécanismes de dissolution sont très différents entre d'une part, l'altération à pH=1 et, d'autre part, l'altération en conditions neutres à basiques.

A pH=1, la dissolution initialement sélective tend vers la congruence lorsque le temps augmente. Les éléments les plus rapidement mis en solution sont les éléments alcalins et alcalino-terreux ainsi que les formateurs trivalents (Al et Fe^{3+}). Cette observation suggère une dissolution sélective des modificateurs de réseau et des compensateurs de charge favorisant l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al ou Si-O-Fe, et donc une mise en solution plus aisée des formateurs trivalents. Lorsque le temps augmente, les cinétiques de dissolution de l'ensemble des éléments diminuent. Ce phénomène peut être attribué à une diminution de l'affinité de la réaction de dissolution due à l'approche de la saturation en silice ainsi qu'au développement d'une pellicule d'altération qui peut devenir une barrière diffusionnelle limitant la mise en solution des éléments mobiles. La diminution plus importante du taux de dissolution de la silice par comparaison aux autres éléments tend à rendre la dissolution du verre stoechiométrique quand le temps augmente. Lorsque la silice est à saturation, sa vitesse

d'extraction devient nulle et par conséquent la dissolution du verre devient incongruente. Une étude du comportement des différents éléments a révélé que les formateurs de réseau se dissolvent d'autant plus que leur rayon ionique est petit, suggérant la présence de phénomènes de recondensations favorables aux cations les plus gros donc les plus facilement désolvatables. Certains éléments de transition ainsi que les métaux lourds, les alcalins et les alcalino-terreux supposés jouer le rôle de modificateurs de réseau montrent un comportement opposé attribué aux forces de liaison métal-oxygène et à leur capacité à distordre leur site hôte. Les énergies d'activation mises en jeu lors des processus d'altération à pH=1 (>70kJ/mol) sont compatibles avec un contrôle de la dissolution par réactions de surface. Une baisse de l'énergie d'activation de 20 à 40kJ/mol lors de l'atteinte de la saturation en silice suggère la contribution de processus énergétiques tels que la diffusion des espèces à l'intérieur de la pellicule d'altération ou l'établissement d'un équilibre entre les produits néoformés et la solution.

A pH neutre à basique, la saturation est rapidement atteinte pour un nombre important d'éléments et en particulier les éléments de transition et les métaux lourds. Parmi les éléments alcalins et alcalino-terreux, le sodium et le potassium sont les plus labiles. Le magnésium est rapidement indécelable en solution et le calcium montre un comportement intermédiaire vraisemblablement lié à la précipitation de phases calciques. La présence de quantités non négligeables de phosphore dans les verres de départ induit également une saturation rapide par rapport à des phases phosphatées et en particulier l'hydroxyapatite. Dès lors, l'établissement de mécanismes de dissolution est complexe, la précipitation de phases secondaires venant masquer le comportement des éléments face à la dissolution. Ces expériences montrent toutefois que l'altération à pH neutre à basique est, du moins sur les temps longs, beaucoup moins importante qu'à pH=1. De plus, en milieu non renouvelé les solutions initialement au pH de l'eau déminéralisée deviennent rapidement alcalines. Ceci implique que les verres altérés dans ces conditions montrent des comportement comparables à ceux observés à pH=10. Enfin, la présence de produits secondaires incorporant des quantités importantes d'éléments de transition et de métaux lourds souligne la nécessité de caractériser ces phases afin de connaître leur stabilité et de déterminer les proportions réincorporées d'éléments polluants.

Ces expériences ont également permis d'appréhender la stabilité des différents verres étudiés en fonction de leur composition chimique et des conditions d'altération. D'une manière

générale, les verres étudiés peuvent être classés par stabilité croissante selon l'ordre suivant: 50% cendres>70% cendres>Vit.K≈Vit.Na. Il est cependant important de tenir compte de l'influence des conditions d'altération sur les stabilités relatives. Ainsi, dans les premiers temps de l'altération, le verre à 50% de cendres est plus sensible à une altération à pH=10 qu'à pH=1, contrairement aux autres verres. De plus lorsque le temps et la température augmentent, les écarts entre les différents verres s'atténuent, indiquant l'influence des phases secondaires sur la dissolution apparente du verre. Ainsi, même si la dissolution *sensu stricto* de verre est importante, la dissolution globale de celui-ci pourra être contrebalancée par la précipitation de phases néoformées. Enfin, la formation d'un gel de silice d'épaisseur suffisamment conséquente, notamment à pH=1, peut jouer le rôle de barrière diffusionnelle et diminuer les cinétiques globales de dissolution.

6.3. Etude des pellicules d'altération

Dans la partie précédente de ce chapitre, il a été établi qu'une pellicule d'altération se développe à la surface des verres lixiviés à pH acide, neutre ou basique. Cette pellicule d'altération incorpore différents éléments en fonction des conditions de lixiviation. Afin de déterminer la nature exacte des produits secondaires, une étude par MEB, MET et microsonde électronique a été réalisée sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à 80°C et à pH=1, ED, 8 et 10.

6.3.1. Altération à pH acide

6.3.1.1.Etats de surface

Macroscopiquement, les verres 70% de cendres et Vit.K altérés à pH=1 ne présentent dans les premiers temps d'altération qu'une simple irisation. Lorsque le temps augmente, le verre se dépolit puis une pellicule translucide et fracturée apparaît à leur surface (Photographies 6-2 et 6-3). Quant au verre à 50% de cendres, il ne présente aucune figure d'altération visible à l'œil nu, même après 181 jours d'altération (Photographie 6-4).

Une observation au MEB en électrons rétrodiffusés montre que pour le verre Vit.K une pellicule d'altération est présente après seulement 12 heures d'expérience (Photographie 6-5).

Celle-ci semble homogène en composition et présente une densité moyenne inférieure au verre sain (partie claire au centre du cliché). Lorsque le temps augmente, un réseau polygonal de micro-fractures se développe (Photographies 6-6, 6-14 et 6-15) découpant la pellicule en îlots et provoquant son écaillage. Après 181 jours d'altération, la pellicule présente les mêmes particularités qu'aux temps courts (Photographies 6-9 et 6-10).

Il est à noter à la surface de la pellicule du verre Vit.K (Photographie 6-9) la présence de cupules vraisemblablement liées à des points de dissolution préférentielle.

6.3.1.2.Observation en section

L'observation sur section polie des verres altérés à pH=1 révèle également une pellicule homogène en épaisseur et en composition. La Photographie 6-11 montre une vue en section et en électrons rétrodiffusés du verre Vit.K altéré à 80°C pendant 12 heures. La pellicule d'altération est visible sur le haut du cliché et apparaît plus foncée que le verre sain indiquant un numéro atomique moyen plus faible. La pellicule est de plus adhérente au verre sain. Son épaisseur est d'environ 0,6µm. Lorsque le temps d'altération augmente, la pellicule s'épaissit et atteint 0,7 µm après 1 jour, 6,25 µm après 2 jours, 14 µm après 4 jours (Photographie 6-12) et environ 90 µm après 181 jours d'altération (Photographie 6-13) à 80°C pour le verre Vit.K. Les épaisseurs mesurées à partir de sections observées au MEB sont comparées aux épaisseurs apparentes calculées à partir des concentrations en solution (Figure 6-44). Ces épaisseurs apparentes correspondent au relâchement du potassium soustrait du retrait de la surface déterminé à partir des concentrations en silicium (EE(K)-EE(Si), voir Tableau 6-14). La pente de 1,01 calculée entre les épaisseurs réelles et les épaisseurs apparentes montre que le modèle de calcul des épaisseurs à partir des concentrations est valide pour les expériences à pH=1. Ainsi, le potassium est effectivement très peu réincorporé dans la pellicule d'altération et les concentrations en silicium semblent bien correspondre au retrait de la surface. De plus, la bonne concordance entre les épaisseurs mesurées et calculées indique qu'aucune variation de volume significative n'intervient lors de la formation de la pellicule d'altération.

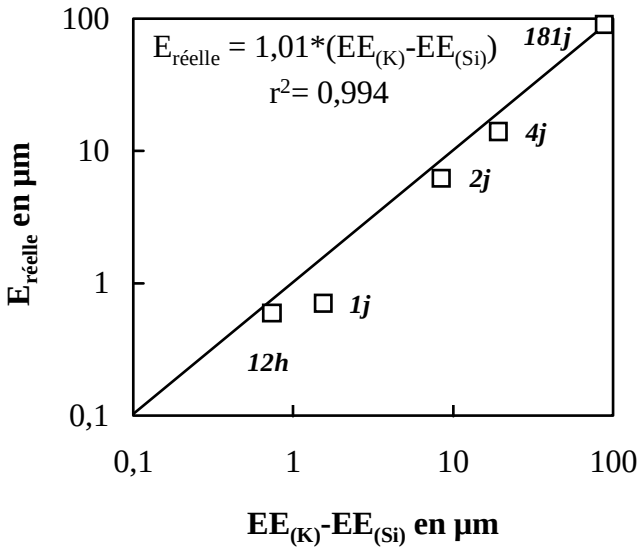


Figure 6-44: Epaisseurs réelles de la pellicule d'altération mesurées sur sections polies en fonction de l'épaisseur apparente déterminée à partir des expériences de lixiviation. Verre Vit.K altéré à pH=1 et 80°C. Expériences sur monolithes.

Une observation en détail de la pellicule d'altération développée sur Vit.K après 181 jours d'altération à 80°C (Photographie 6-14) révèle que la pellicule n'est pas complètement homogène en composition. En effet, celle-ci présente à proximité de l'interface verre sain-verre altéré une alternance de couches sombres et claires en électrons rétrodiffusés correspondant à une différence de numéro atomique moyen donc de composition chimique. Cette caractéristique n'est pas sans rappeler la lamination observée sur les vitraux médiévaux archéologiques.

Enfin, comme le montre la Photographie 6-15, le verre 70% de cendres présente une pellicule d'altération comparable à celle développée sur le verre Vit.K.

Aucune figure de diffraction n'a été observée par MET indiquant le caractère amorphe de la pellicule.

6.3.1.3.Composition chimique

La composition chimique de la pellicule d'altération développée à pH=1, 80°C et après 181 jours de lixiviation a été analysée à la sonde électronique sur les verres Vit.K et 70% de cendres (Figure 6-38). Il apparaît que pour les deux verres, la pellicule est constituée à près de 90% de silice. Les éléments alcalins et alcalino-terreux sont très appauvris dans la pellicule

par comparaison à leurs teneurs initiales. Bien que mineurs, les éléments P, Fe et Ti semblent cependant jouer un rôle particulier dans la composition de la pellicule.

Les profils élémentaires réalisés sur sections polies (Figure 5-16 pour Vit.K et Figure 6-46 pour le verre 70% de cendres) montrent que ces éléments sont en concentrations relativement importantes dans la pellicule par comparaison à leurs teneurs initiales dans le verre sain, et semblent présenter des comportements voisins entre eux. L'étude des corrélations entre P et Si révèle que ces deux éléments sont parfaitement anti-corrélés (Figure 6-47) dans la pellicule du verre Vit.K. Il apparaît de plus que les concentrations en P de la pellicule sont positivement corrélées avec les teneurs en Fe et Ti. Enfin, les pics de concentrations de ces éléments rencontrés dans le verre altéré peuvent être rapprochés de la lamination observée au MEB (Photographie 6-14). La pellicule d'altération serait alors composée à 99% d'un gel de silice hydraté, et à 1% d'une phase mineure riche en phosphore, fer et titane. La lamination, qui n'apparaît que lorsque le verre altéré atteint une épaisseur conséquente, pourrait alors s'expliquer par des phénomènes de surconcentrations locales dans le gel de silice entraînant la précipitation de cette phase secondaire riche en phosphore. Ces phénomènes de surconcentrations pourraient être liés à des différences importantes de cinétiques entre d'une part la lixiviation des éléments et d'autre part leur transport dans le gel de silice. En effet, lorsque la pellicule atteint une certaine épaisseur, la cinétique de diffusion pourrait devenir l'étape limitante de la dissolution de certains éléments. Si ces éléments sont effectivement rapidement lixiviés à l'interface verre sain - verre altéré, il peut s'ensuivre des phénomènes d'accumulation impliquant la précipitation de nouvelles phases à l'intérieur même de la porosité du gel. Dans le cas du Vit.K, si cette hypothèse se révélait exacte, la phase secondaire pourrait être un phosphate dont la formule, dans le cas de Vit.K, serait approximativement $MPO_4.nH_2O$ avec:

$$M \approx 0{,}45\ Fe(III) + 0{,}2\ Ti(IV) + 0{,}15\ Al(III) + 0{,}15\ Ca(II) + 0{,}1\ K(I)$$

Il est à noter que la présence de ce type de phosphate est plausible au regard des concentrations en solution et des diagrammes de stabilité des phosphates à cette température (Figure 6-48).

En résumé, la pellicule d'altération du verre Vit.K est constituée à près de 99% d'un gel de silice hydraté alumineux (Si/Al=10). Une seconde phase mineure (1%) pourrait consister en un phosphate contenant fer, titane, aluminium, calcium et potassium.

Concernant les éléments en traces, ils ne sont que peu ou pas réincorporés dans le gel (Figure 5-16). Les expériences de lixiviation ont toutefois montré que Sb et Sn étaient peu lixiviés à pH=1. Il apparaît en effet que la composition chimique de la pellicule d'altération du verre à 70% de cendres révèle des quantités importantes d'étain (2000 ppm) comparées au verre sain (740 ppm). L'antimoine en faible quantité dans le verre sain (<200 ppm) n'a pu être dosé par sonde électronique mais devrait également présenter un enrichissement relatif important. Des analyses complémentaires, par exemple par sonde ionique, devraient confirmer les observations effectuées à partir des expériences de lixiviation.

D'une manière générale, les phases à l'équilibre thermodynamique prévues par le code MINEQL+, à savoir quartz, nontronite calcique et oxy-hydroxyde de titane (voir paragraphe 6.2.2.8.2), n'ont pu être mises en évidence dans la pellicule d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=1 et 80°C. L'explication réside dans le fait que les cinétiques de précipitation peuvent être défavorables à l'apparition des phases pourtant thermodynamiquement stables. De plus, les calculs d'équilibre ont été effectués en considérant une dissolution stoechiométrique du verre puis la précipitation de phases secondaires à partir de l'ensemble des éléments en solution. Cette hypothèse suppose que les cinétiques de mise en solution de tous les éléments sont identiques, donc qu'il n'existe pas de gel résiduel dû à l'extraction préférentielle de certains éléments.

Il est également important remarquer que les phénomènes condensation, s'ils prennent effectivement part à la formation de la pellicule d'altération, ne sont en aucun cas considérés lors des simulations thermodynamiques.

Enfin, le système verre-solution aqueuse ne peut être considéré comme un système binaire que lors des premiers stades de l'altération. A partir de l'instant où une pellicule d'altération se forme, le système devient ternaire. Il est alors nécessaire de considérer les équilibres entre verre sain, solution et verre altéré, les concentrations à saturation étant alors contrôlées non seulement par la dissolution du verre sain mais également par les phases

secondaires de la pellicule d'altération. Ces phénomènes sont importants notamment lors de la prédiction des taux de dissolution par l'intermédiaire de modèles qui considèrent l'activité de l'acide orthosilicique à saturation.

Poids % d'oxyde	Vit.K	70% cendres
Na_2O	l.d.	l.d.
MgO	0,09 ± 0,05	l.d.
Al_2O_3	0,23 ± 0,08	0,35
SiO_2	87,8 ± 2,8	89,8
P_2O_5	1,0 ± 0,6	0,22
K_2O	0,09 ± 0,06	l.d.
CaO	0,16 ± 0,09	0,095
TiO_2	0,26 ± 0,13	0,58
MnO_2	l.d.	l.d.
Fe_2O_3	0,45 ± 0,28	0,19
SnO_2	n.d.	0,27
Total	90,1 ± 4,1	91,5

Tableau 6-37: Composition chimique moyenne de la pellicule d'altération développée à pH=1 sur les verres Vit.K et 70% de cendres altérés pendant 181 jours. Hormis Sn, l'ensemble des éléments en traces sont en limite de détection (l.d.). La composition déterminée sur le verre à 70% de cendres correspond à une seule analyse. La composition déterminée sur le verre Vit.K correspond à la moyenne des points du profil réalisé dans la pellicule d'altération; la précision correspond à l'écart-type calculé sur 50 points. n.d.: non dosé.

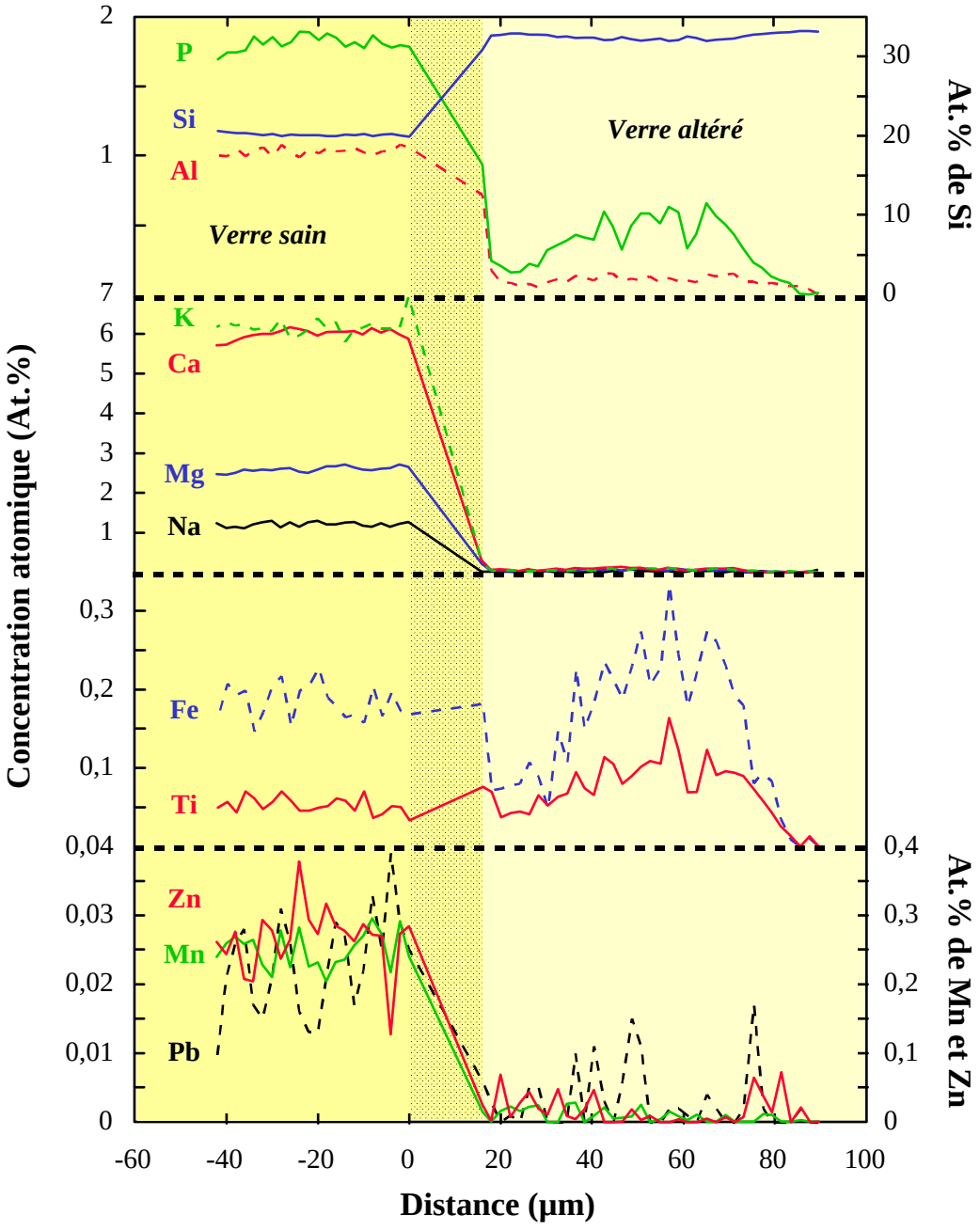


Figure 6-45: Profils chimiques réalisés à la sonde électronique dans la pellicule d'altération perpendiculairement à la surface du verre. Comportement des éléments majeurs Si, Al, P, Ca, Mg, Na, K, Ti et Fe et des éléments en traces Mn, Zn et Pb. Les concentrations sont exprimées en pourcentage atomique. Verre Vit.K altéré à pH=1, 80°C pendant 181 jours. Expériences sur monolithes. La partie grisée correspond à l'espace entre la pellicule d'altération et le verre sain lié à la confection de l'échantillon.

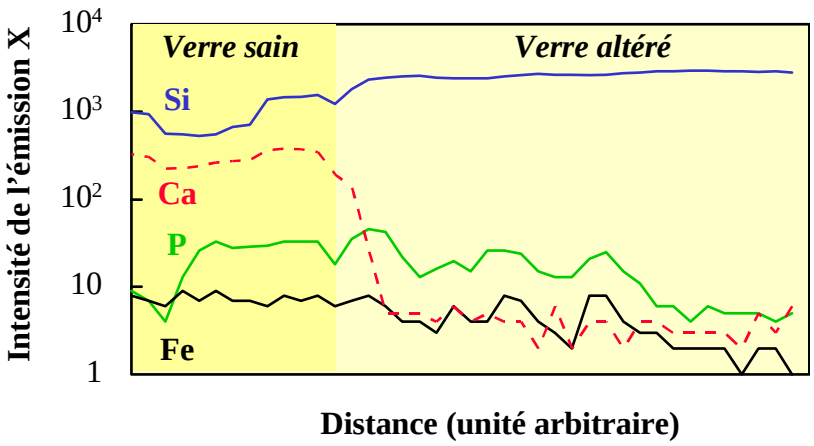


Figure 6-46: Profils d'intensité d'émission X de Si, Ca, P et Fe réalisés perpendiculairement à la surface du verre sur la pellicule d'altération du verre 70% de cendres. Expérience à pH=1, 80°C et 181 jours sur monolithes.

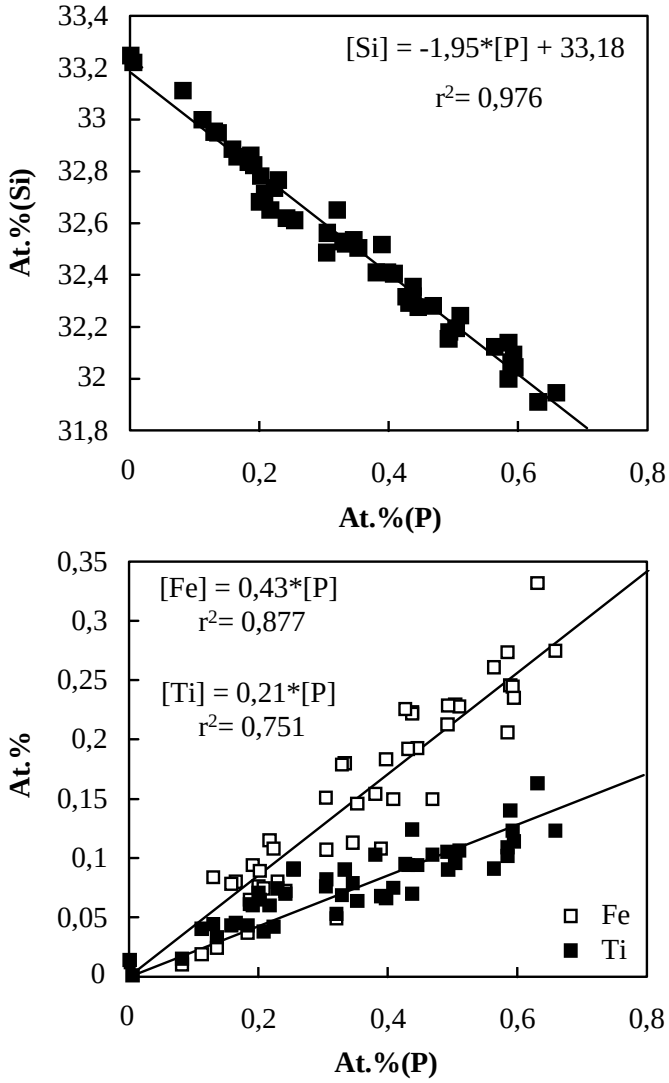


Figure 6-47: Concentrations en pourcentage atomique de Si, Fe et Ti en fonction de P dans la pellicule d'altération du Vit.K altéré pendant 181 jours à pH=1 et 80°C. Expériences sur monolithes. Les concentrations ont été déterminées par sonde électronique.

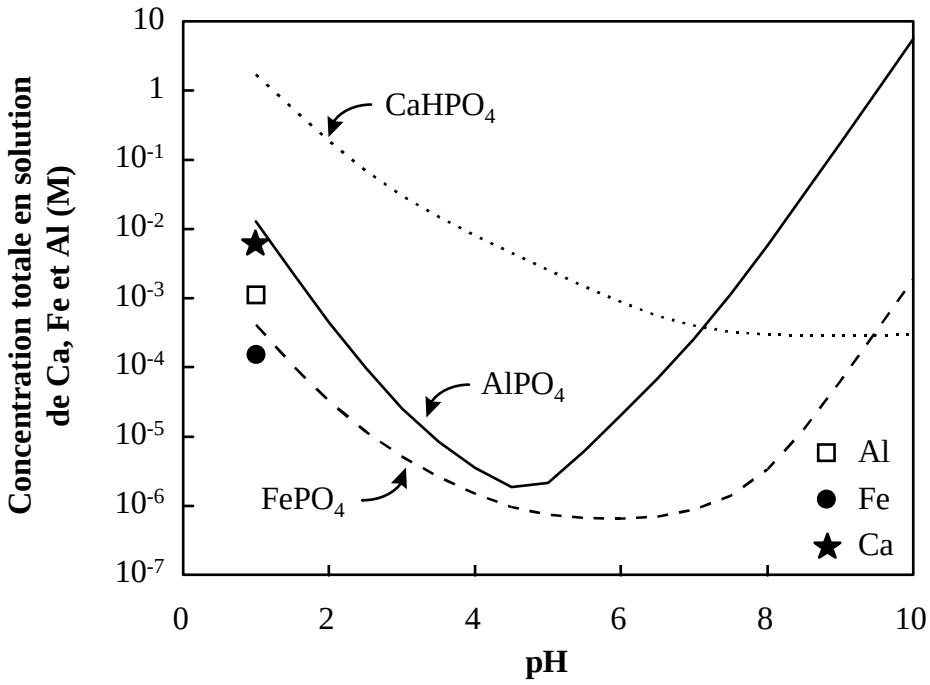


Figure 6-48: Diagramme de solubilité de Ca, Al et Fe en équilibre avec leur phase phosphatée à 80°C. Les concentrations molaires en solution de Ca, Al et Fe issues de l'altération du verre Vit.K à 80°C et pendant 181 jours sont également reportées en fonction du pH de la solution.

6.3.2. Altération à pH neutre à basique

6.3.2.1.Etats de surface

Les verres altérés à pH neutre à basique développent à leur surface une pellicule blanche et opaque (Photographies 6-16, 6-17, 6-18, 6-22, 6-23 et 6-24). Elle est peu adhérente et se desquame rapidement. Le détachement de cette pellicule, bien qu'accentué par les phénomènes de dessiccation, est toutefois visible lorsque le verre se trouve encore dans la solution. De plus le phénomène de desquamation est d'autant plus marqué que le temps d'altération et la température augmentent, par conséquent que la pellicule s'épaissit.

A 80°C, la pellicule d'altération est visible à l'œil nu après 2 jours d'altération pour Vit.K et 4 jours pour le verre à 50% de cendres.

Au MEB, la pellicule d'altération à pH=ED, 8 ou 10 apparaît très différente de celle développée à pH=1. D'une manière générale elle se présente sous la forme d'une pellicule poreuse et filandreuse partiellement recouverte d'amas organisés en "pelotes". Ces

caractéristiques sont observées sur l'ensemble des verres étudiés altérés à pH=ED (Photographies 6-19 et 6-20), à pH=8 (Photographie 6-21) et pH=10 (Photographies 6-25 et 6-26). Ce type de structure a également été décrit à propos de l'altération en eau déminéralisée de verres boro-silicatés et alumineux (e.g. Trotignon, 1990; Gin, 1994). La surface de la pellicule d'altération présente également des cristaux organisés de diverses manières selon les conditions d'altération et la composition du verre de départ. Ces cristaux peuvent être allongés et former des baguettes dispersées à la surface de la pellicule d'altération (Photographie 6-27). Des cristaux cruciformes peuvent également être rencontrés (Photographie 6-28). Enfin, ceux-ci peuvent s'organiser sous forme de sphérules constituées de très fines aiguilles croissant à partir d'un centre commun (Photographie 6-29). Cette morphologie très particulière rappelle celle observée sur des cristaux de phosphates d'octa-calcium (OCP) (Le Geros et Le Geros, 1984) se développant à l'intérieur de tissus humains.

6.3.2.2.Observation en section

Les observations en sections n'ont pu être réalisées sur l'ensemble des pellicules d'altération en raison de leur faible épaisseur et de leur mauvaise cohésion avec le verre sain (problèmes de desquamation et d'arrachage lors de la confection des sections polies). Il a toutefois été possible d'observer les pellicules développées sur le verre Vit.K altéré à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 pendant 181 jours. A pH=ED (Photographie 6-30), la pellicule, située sur le haut du cliché, est constituée de trois phases distinctes. D'une part, une très fine couche sombre de quelques centaines de nanomètres se trouve à la surface du verre. Sous cette première couche se trouve une pellicule de quelques micromètres d'épaisseur et plus claire en électrons rétrodiffusés. Enfin, une phase blanche semble naître de cette couche pour affleurer à la surface de l'échantillon. A pH=8 (Photographie 6-31) il est également possible de discerner des phases de numéro atomique moyen différent. Ces phases semblent s'organiser sous forme de couches successives à partir de l'interface verre sain - verre altéré jusqu'à la surface. Il est encore à noter la présence de petites phases sphériques et denses affleurant à la surface de la pellicule. Enfin, à pH=10 (Photographie 6-32), la pellicule est beaucoup moins bien conservée que dans les cas précédents. Il est cependant possible de distinguer ici encore la présence de phases lourdes naissant dans la pellicule et affleurant à la surface.

6.3.2.3.Observation au MET

En complément des observations au MEB, une étude par MET a été effectuée sur les pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à 80°C et à pH=ED et 10 pendant 181 jours. Les échantillons ont été obtenus par simple grattage de la pellicule d'altération avec la grille porte-échantillon. D'une manière générale et quels que soient le verre étudié et les conditions d'altération, la pellicule se compose principalement de deux phases. D'une part une phase organisée sous forme de filaments enchevêtrés les uns dans les autres compose la majeure partie de la pellicule (Photographies 6-33 et 6-34). Elle est amorphe ou très faiblement cristallisée (Photographie 6-35). Par la suite, cette phase sera nommée gel de silice. D'autre part une seconde phase se présentant sous la forme de cristaux en baguettes (Photographie 6-36) ou cruciformes (Photographie 6-37) est dispersée à l'intérieur ou à la surface du gel de silice (Photographies 6-38 et 6-39). Une vue à plus fort grossissement de cette phase (Photographies 6-40 et 6-41) révèle une texture fibreuse dont l'ensemble des fibres suit une même direction. Les clichés de diffraction des électrons montrent que cette phase est relativement bien cristallisée (Clichés de diffraction des photographies 6-42 et 6-43). Les analyses chimiques ont révélé qu'elle est riche en calcium et en phosphore.

6.3.2.4.Composition chimique et minéralogique

Les deux phases décrites précédemment ont été analysées par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) couplée au MET ainsi que par sonde électronique lorsque la pellicule présentait une épaisseur suffisante. D'une manière générale, les principaux éléments appartenant à ces phases sont le silicium, le magnésium, le calcium et le phosphore. Les deux phases étant intimement liées au sein de la pellicule d'altération, il est difficile de déterminer précisément la composition chimique des pôles purs. Ainsi, il est important de considérer que chaque analyse peut être le résultat d'un mélange entre les différentes phases de la pellicule d'altération. Afin de les individualiser, les résultats des analyses par sonde électronique et par MET ont été reportées dans un diagramme ternaire Si-P-Ca (Figure 6-49). Il apparaît que l'ensemble des analyses s'aligne sur deux droites différentes indiquant qu'elles sont le résultat de deux mélanges différents entre d'une part un pôle Si-Ca et d'autre part un pôle Ca-P. La composition du pôle siliceux et calcique semble varier selon les conditions d'altération et le verre considérés. D'une manière générale, le gel du verre Vit.K est moins calcique que celui

des déchets vitrifiés 50 et 70% de cendres. De plus, les altérations en milieu basique semblent en moyenne favoriser l'incorporation de calcium dans le gel par comparaison aux expériences en milieu eau déminéralisée.

Concernant le pôle phosphaté, il est intéressant de noter qu'aucune analyse n'est exempte de silicium (Si≠0). Ceci suggère que soit le silicium incorpore la structure du phosphate, soit que les teneurs en silicium analysées sont le résultat de la contribution du gel sous le faisceau d'analyse et donc que toutes les analyses correspondent à un mélange entre phosphate et gel de silice.

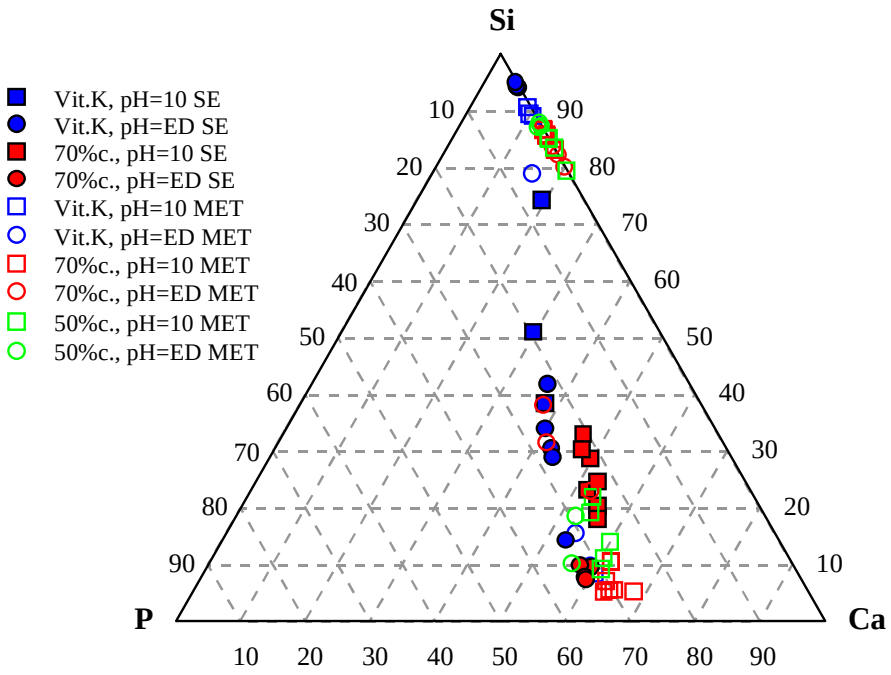


Figure 6-49: Diagramme ternaire en pourcentage atomique de Si, Ca et P. Analyses par sonde électronique (SE) et MET des pellicules d'altération présentes sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours.

Afin de suivre le comportement du magnésium et de l'aluminium à travers les différentes phases de la pellicule d'altération, leurs teneurs respectives ont été reportées dans des diagrammes Mg-P-Ca et Al-P-Ca (Figure 6-50). Concernant l'aluminium (Figure 6-50, a)), les teneurs semblent encore une fois s'aligner entre deux pôles, un pôle alumineux et calcique et un pôle phosphaté et calcique. Les tendances observées comparées à celles décrites précédemment à propos du silicium révèlent un partage important de l'aluminium dans le gel de silice. Quant au magnésium (Figure 6-50, b)), son comportement est semblable à celui du silicium indiquant également un partage important de Mg dans le gel de silice. De plus, les teneurs faibles voire nulles en ces éléments à proximité du pôle phosphaté mettent l'accent sur

le fait que i) ces éléments n'incorporent que peu ou pas la structure du phosphate et que ii) le silicium analysé dans les mêmes conditions proviendrait du moins en partie du phosphate et par conséquent ne résulterait pas que d'une analyse moyenne entre gel et phosphate. En d'autres termes, il existerait bien une substitution du silicium probablement avec le phosphore à l'intérieur des phases de phosphates de calcium.

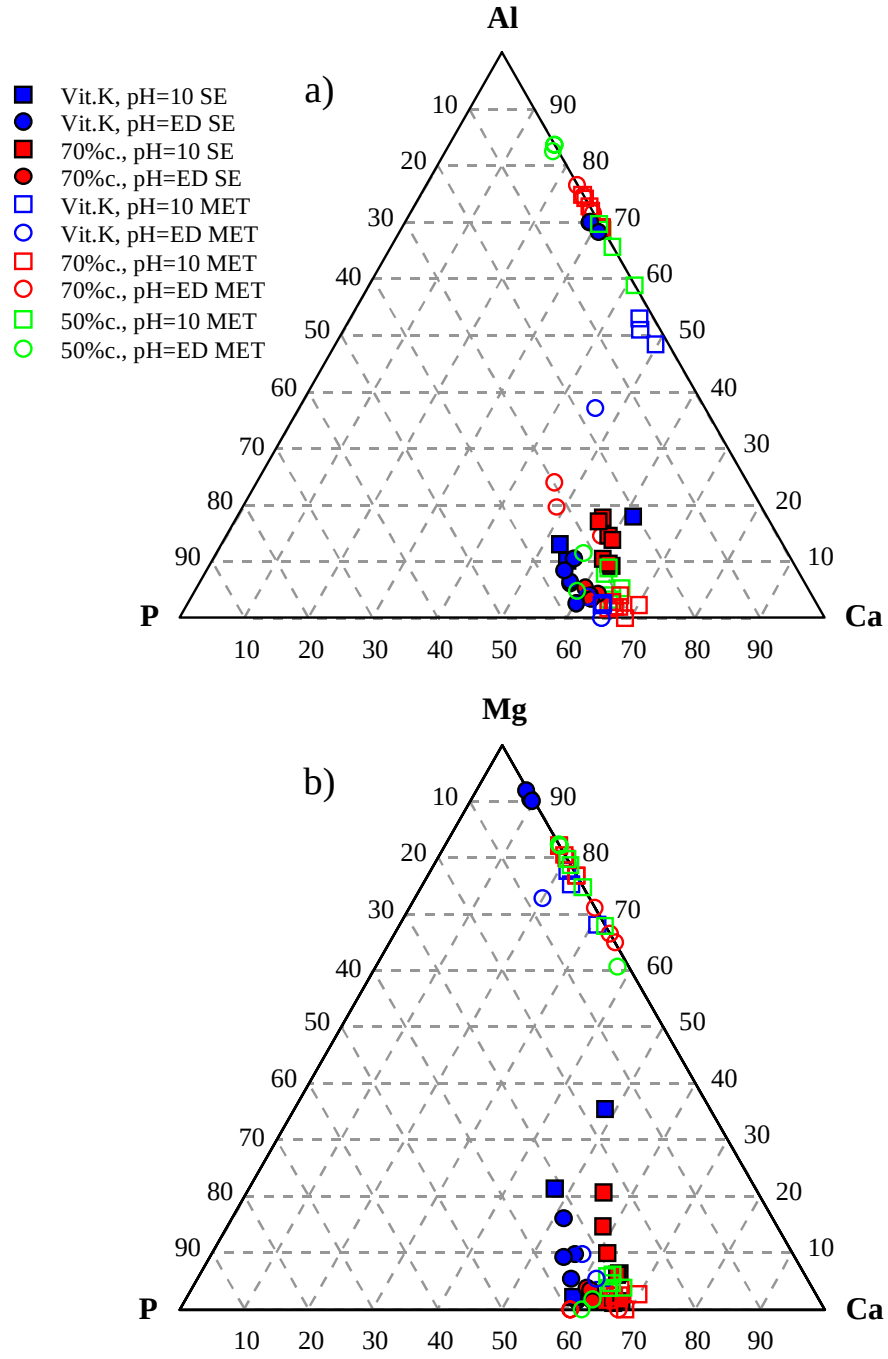


Figure 6-50: Diagrammes ternaires en pourcentage atomique de a) Al, Ca et P et b) Mg, Ca et P. Analyses par sonde électronique (SE) et MET des pellicules d'altération présentes sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours.

En résumé, les analyses des pellicules d'altération ont montré que celles-ci consistent principalement en deux phases. D'une part un gel de silice contenant de l'aluminium et du magnésium, et d'autre part un phosphate de calcium qui serait en partie substitué par du silicium.

La suite de ce chapitre s'attachera donc à caractériser chimiquement et minéralogiquement les deux phases précédemment décrites.

6.3.2.4.1.Le gel de silice

Les compositions moyennes des gels de silice des pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres déterminées par MET (et par sonde électronique pour Vit.K altéré à pH=ED) sont résumées dans le Tableau 6-38. Il apparaît que, quels que soient la composition du verre de départ et le pH de la solution, le gel de silice est constitué principalement de Si (de 33 à 62 pds% de SiO_2), Mg (10 à 24 pds% de MgO), Al (6 à 20 pds% de Al_2O_3) et Ca (3 à 7 pds% de CaO). Outre ces éléments, des quantités relativement importantes de fer (2 à 11 pds% de FeO), titane (jusqu'à 21 pds% de TiO_2), zinc (jusqu'à 5,8 pds% de Zn) et manganèse (jusqu'à 3,2 pds% de MnO) sont également présentes dans le gel. Les éléments alcalins (Na et K) sont très appauvris par comparaison au verre sain. Cependant, la comparaison de leurs teneurs dans le gel montre que le sodium est plus facilement réincorporé que le potassium. Les analyses révèlent également qu'il existe une influence importante de la composition du verre de départ sur la stoechiométrie des phases secondaires. Ainsi, le gel développé sur les déchets vitrifiés 50 et 70% de cendres est plus riche en aluminium, titane et fer que le gel présent sur le verre Vit.K. Par contre ce dernier présente des quantités supérieures de silicium et de manganèse. Il est à noter que la présence de phosphore peut être attribuée à un mélange avec une phase de type phosphate de calcium intimement liée au gel de silice. Le pH de la solution semble également jouer un rôle quant à la stoechiométrie des phases secondaires. En ce qui concerne les déchets vitrifiés 50 et 70% de cendres, la stoechiométrie du gel de silice est très semblable d'un verre à un autre pour un même pH. Il semble cependant que lorsque le pH augmente, les teneurs en magnésium du gel chutent (de $\approx$ 15 pds% à pH=ED à $\approx$ 10 pds% à pH=10) tandis que les concentrations en aluminium augmentent (de $\approx$ 12 pds% à pH=ED à $\approx$ 20 pds% à pH=10). Quant au verre Vit.K, les tendances sont plus difficilement observables. Ceci peut être attribué au fait que les

différences entre le pH final des expériences à pH=ED et pH=10 sont beaucoup moins accentuées que dans le cas des déchets vitrifiés ($\approx 9_{ED}/\approx 10_{10}$ pour Vit.K contre $\approx 7_{ED}/\approx 10_{10}$ pour les verres 50 et 70% de cendres).

Remarque: En raison de la nature même de la grille porte-échantillon, la quantification du cuivre par MET n'est pas réalisable dans notre cas. Cependant, les analyses par sonde électronique révèlent des quantités importantes (3,8 pds%) de cuivre dans le gel du verre Vit.K altéré à pH=ED. Ceci montre que, bien qu'il ne soit pas analysé dans le cadre de cette étude, le cuivre doit être considéré comme un élément jouant un rôle important dans la composition du gel de silice. Ainsi, il serait intéressant d'effectuer des analyses avec une grille de nickel afin de suivre son comportement dans les phases secondaires de l'ensemble des pellicules d'altération.

	pH=10			pH=ED		
Oxyde %	**Vit.K**	**70% cendres**	**50% cendres**	**Vit.K**	**70% cendres**	**50% cendres**
Na_2O	1,83	2,80	2,62	0,14	1,22	5,02
MgO	13,34	15,89	14,59	20,75	10,10	11,04
Al_2O_3	6,15	13,26	11,65	6,37	17,87	20,20
SiO_2	61,60	34,75	35,80	55,75	33,36	33,20
P_2O_5	0,39	l.d.	l.d.	0,14	l.d.	0,28
K_2O	0,39	l.d.	l.d.	0,40	l.d.	l.d.
CaO	6,26	5,66	6,87	3,02	6,78	4,36
TiO_2	1,59	9,07	12,88	0,74	21,14	8,92
MnO	2,37	0,99	0,78	3,21	0,35	0,77
FeO	3,74	11,07	9,31	1,80	7,07	10,55
Cr ppm	1900	l.d.	4200	l.d.	6300	l.d.
Ni ppm	700	l.d.	l.d.	1800	l.d.	l.d.
Zn ppm	20600	57900	44000	33900	14600	56200
Pb ppm	l.d.	7105	6797	3000	l.d.	l.d.
Cu ppm	n.d.	n.d.	n.d.	38000	n.d.	n.d.

Tableau 6-38: Composition chimique moyenne calculée sur une base anhydre du gel de silice analysé par MET (excepté pour Vit.K, pH=ED: analyse par sonde électronique). Expériences sur monolithes. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et à 80°C pendant 181 jours.

Le taux de réincorporation des différents éléments peut être appréhendé en comparant les rapports élémentaires par rapport au silicium du gel à ceux du verre sain. Ces rapports, qui représentent en fait l'écart de la stoechiométrie du gel par rapport au verre de départ, sont reportés dans le Tableau 6-39 pour les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Lorsque le rapport est égal à 1, cela signifie que l'élément considéré se trouve dans les mêmes proportions par

rapport au silicium que dans le verre sain. Lorsqu'il est supérieur à 1, l'élément se trouve en excès dans le gel par rapport au silicium et par comparaison au verre sain. Il apparaît dans le Tableau 6-39 que Mg, Al, Ti, Mn, Fe, et Zn sont systématiquement enrichis dans le gel de silice par comparaison à leurs teneurs initiales dans le verre sain. Par contre, K et Ca présentent un appauvrissement plus ou moins important dans le gel. Le sodium, bien que la plupart du temps appauvri, reste toutefois en proportions remarquables dans le gel par comparaison au potassium. D'une manière générale, ces résultats montrent que les éléments de transition (Ti, Mn, Fe, Ni, Cu) ainsi que le zinc sont des éléments fortement réincorporés dans le gel de silice, quels que soient le verre et le pH (ED ou 10) considérés. En outre, les taux de réincorporation de ces éléments ainsi que ceux du magnésium, ne sont pas équivalents d'un verre à l'autre. Ainsi, les déchets vitrifiés 50 et 70% de cendres présentent une pellicule d'altération incorporant davantage les éléments précédemment cités que le verre Vit.K. Les taux de réincorporation du titane, du fer ou du manganèse peuvent par exemple varier jusqu'à un facteur 10 entre Vit.K et 50% de cendres. Par contre, le taux de réincorporation de l'aluminium semble relativement constant quels que soient le pH et le verre considérés.

	Vit.K		**70% cendres**		**50% cendres**	
(X/Si)gel/(X/Si)vs	**pH=ED**	**pH=10**	**pH=ED**	**pH=10**	**pH=ED**	**pH=10**
Na	0,1	0,9	0,3	0,7	1,5	0,7
Mg	4,0	2,3	6,7	10,1	11,8	14,5
Al	2,4	2,2	2,2	1,6	4,2	2,2
K	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca	0,2	0,4	0,6	0,5	0,6	0,9
Ti	2,5	5,6	23,2	9,6	15,9	21,2
Mn	3,9	2,6	7,9	21,4	36,2	33,9
Fe	2,5	5,1	9,8	14,7	25,4	20,8
Ni	5,0	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Cu	4,4	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Zn	4,2	2,6	5,9	22,3	33,3	24,2

Tableau 6-39: Ecart de la stoechiométrie du gel de silice par rapport au verre sain ($(X/Si)_{gel}/(X/Si)_{verre}$) pour les principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours.

L'ensemble de ces observations révèle que la phase majoritaire des pellicules d'altération, à savoir le gel de silice, présente une composition homogène en éléments mais cependant hétérogène quant à leurs teneurs respectives. La composition chimique du verre de départ influence donc fortement la stoechiométrie des produits secondaires. Ceci peut être attribué dans un premier temps aux concentrations en solution qui diffèrent selon le verre

considéré. Il est cependant important de considérer également les mécanismes de formation de la pellicule d'altération qui peuvent être multiples: précipitation, condensation, gel résiduel dû à une extraction sélective... Ainsi, la nature même des éléments constituant le verre pourra influencer ces mécanismes en favorisant une réaction plutôt qu'une autre. Un exemple probant réside dans le cas du zirconium: il a en effet été montré (Zarembowitch-Deruelle, 1997) que la solubilisation de Zr dans un verre SiO_2-B_2O_3-Cs_2O-ZrO_2-CaO est fonction du taux de dissolution du squelette silicaté. Ainsi, le zirconium ne passe en solution qu'à partir du moment où la silice n'est plus en concentration suffisante dans le gel pour assurer la tenue de son squelette. Cette observation montre à l'évidence que la force des liaisons T-O-T, fonction de l'élément formateur de réseau, joue un rôle important quant au taux d'extraction des éléments et par conséquent quant à la nature de la pellicule d'altération.

Les éléments considérés comme formateurs de réseau, à savoir Si, Al, Ti, Fe^{3+} ainsi que les principaux éléments de transition et le zinc, sont présents en quantités importantes dans le gel de silice des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Parmi les alcalins et alcalino-terreux, seul le magnésium montre des teneurs élevées dans celui-ci. Les analyses et les observations effectuées par MET n'ont pas permis de mettre en évidence la présence d'oxydes ou d'hydroxydes d'éléments de transition, suggérant que ces éléments sont partie prenante de la phase nommée gel de silice. Le caractère amorphe de ce gel ne permet cependant pas sa caractérisation cristallographique ni n'autorise son affectation à une classe minéralogique, bien que sa composition chimique puisse être proche de celle d'argiles (type smectite) ou de zéolites.

6.3.2.4.2.Les phosphates de calcium

Une seconde phase, riche en calcium et phosphore a également été mise en évidence dans la pellicule d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés en milieu neutre à basique. La composition chimique de cette phase phosphatée est résumée dans le Tableau 6-40 pour les différents verres et pH. Ces analyses, bien que réalisées au MET, peuvent résulter d'un mélange entre la phase phosphatée et le gel de silice précédemment décrit. D'une manière générale et quels que soient le verre et le pH considérés, la phase phosphatée (de 25 à 35 pds% de P_2O_5) est riche en calcium (de 35 à 53 pds% de CaO) et pauvre, voire dépourvue, d'éléments alcalins. Il est à noter que les analyses présentent des concentrations relativement importantes en aluminium (jusqu'à ≈12 pds% d'Al_2O_3), magnésium (jusqu'à ≈4 pds% de

MgO) et silicium (jusqu'à ≈26 pds% de SiO_2), éléments majeurs du gel de silice. Il s'avère donc difficile de déterminer avec précision la stoechiométrie de la phase phosphatée, une contribution du gel de silice à l'analyse étant toujours possible. De plus, il a été montré que i) le gel de silice contient du calcium, et que ii) une substitution Si-P est plausible au sein du phosphate (e.g. Carpena et Lacout, 1997). Aucun élément majeur n'étant discriminant, la détermination des proportions de phases pour chaque analyse devient alors problématique. Cependant, les concentrations en calcium de la pellicule d'altération reportées en fonction des teneurs en phosphore montrent que ces deux éléments sont corrélés positivement pour l'ensemble des verres étudiés. Les pentes calculées à partir des corrélations obtenues pour les différents verres et à pH=ED et 10 sont reportées dans le Tableau 6-41. Il apparaît que le rapport Ca/P est surtout dépendant du pH de la solution. En effet, les valeurs de Ca/P pour les expériences à pH=ED varient de 1,54 à 1,59, tandis que pour pH=10, elles sont comprises entre 1,65 et 1,93. Encore une fois, les faibles différences observées pour Vit.K entre pH=ED et pH=10 peuvent être reliées au pH final de la solution. D'une manière générale, ces valeurs sont proches de celle d'une d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ (Ca/P=1,67). Il est cependant important de remarquer que les teneurs en calcium mesurées dans le gel de silice (pour P=0) sont d'une grande importance quant à la détermination du rapport Ca/P. La pente de la droite sera en effet fortement influencée par les valeurs basses en Ca et P.

	pH=10			pH=ED		
Oxyde %	**Vit.K**	**70% cendres**	**50% cendres**	**Vit.K**	**70% cendres**	**50% cendres**
Na_2O	0,66	0,72	0,89	l.d.	0,60	l.d.
MgO	1,86	1,68	2,49	4,33	l.d.	0,83
Al_2O_3	1,82	1,87	3,70	l.d.	11,86	5,44
SiO_2	7,97	6,01	12,66	11,55	26,14	12,34
P_2O_5	34,64	32,04	28,34	33,40	25,47	32,47
K_2O	l.d.	l.d.	l.d.	0,76	l.d.	l.d.
CaO	53,06	55,47	47,60	48,27	34,83	43,96
TiO_2	l.d.	0,64	1,88	l.d.	0,47	1,97
MnO	l.d.	l.d.	l.d.	0,74	0,03	0,15
FeO	l.d.	0,79	1,60	0,11	0,60	1,78
Cr ppm	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Ni ppm	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Zn ppm	l.d.	7700	8300	8400	l.d.	10500
Pb ppm	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.

Tableau 6-40: Composition chimique moyenne calculée sur une base anhydre des cristaux de phosphates de calcium analysés par MET. Expériences sur monolithes. Verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et à 80°C pendant 181 jours.

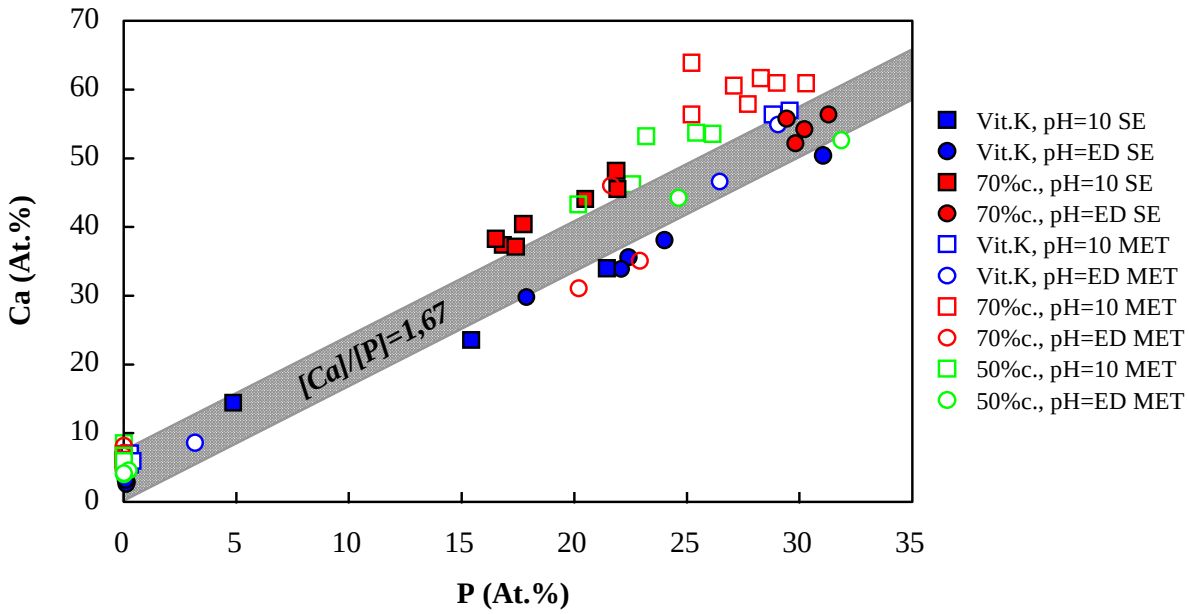


Figure 6-51: Concentrations atomiques en calcium en fonction des teneurs en phosphore des pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. Les symboles pleins correspondent aux analyses par sonde électronique, les symboles vides aux analyses par MET. La stoechiométrie de l'hydroxyapatite est représentée en grisé.

pH	***ED***	***ED***	***ED***	***10***	***10***	***10***
Ech.	**Vit.K**	**70% c.**	**50% c.**	**Vit.K**	**70% c.**	**50% c.**
Ca/P	1,59	1,54	1,56	1,65	1,93	1,84
Ca à P=0	2,42	6,66	4,29	4,60	6,11	6,80
r^2	0,981	0,963	0,998	0,964	0,987	0,994

Tableau 6-41: Stoechiométrie cristaux de phosphates de calcium analysés par sonde électronique et MET sur les pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres lixiviés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. Le rapport "Ca/P" correspond à la pente de la régression linéaire calculée à partir des concentrations en Ca et P des pellicules d'altération. "Ca à P=0" correspond à l'ordonnée à l'origine et renseigne sur les teneurs relatives en calcium du gel de silice.

Concernant les substitutions Si-P dans les phosphates de calcium, la Figure 6-52 représente un détail du diagramme ternaire Si-P-Ca de la Figure 6-49. Il apparaît sur ce diagramme que l'ensemble des analyses effectuées sur les phosphates présentent des concentrations non nulles en silicium. En supposant qu'il existe en effet une substitution Si-P dans les phosphates des pellicules d'altération, le pôle phosphaté pourrait être une hydroxyapatite plus ou moins substituée selon les conditions d'altération. Ainsi, par exemple, pour les déchets vitrifiés 50 et 70% de cendres altérés à pH=10 et 80°C, le pôle phosphaté

pourrait correspondre à une hydroxyapatite siliceuse dont le taux de substitution Si-P serait situé entre 10 et 15% (Figure 6-52). Une substitution de 10% correspond à un rapport Ca/P=1,85, tandis qu'une substitution de 15% correspond à une valeur de Ca/P=1,96; valeurs proches de celles obtenues pour les déchets 50 et 70% de cendres altérés à pH=10 (Tableau 6-41). De même, si on considère que l'hydroxyapatite est effectivement la phase phosphatée des pellicules d'altération, il n'y aurait pas de substitution Si-P pour une altération à pH=ED, les données corrélant avec un pôle hydroxyapatite pur (Figure 6-52).

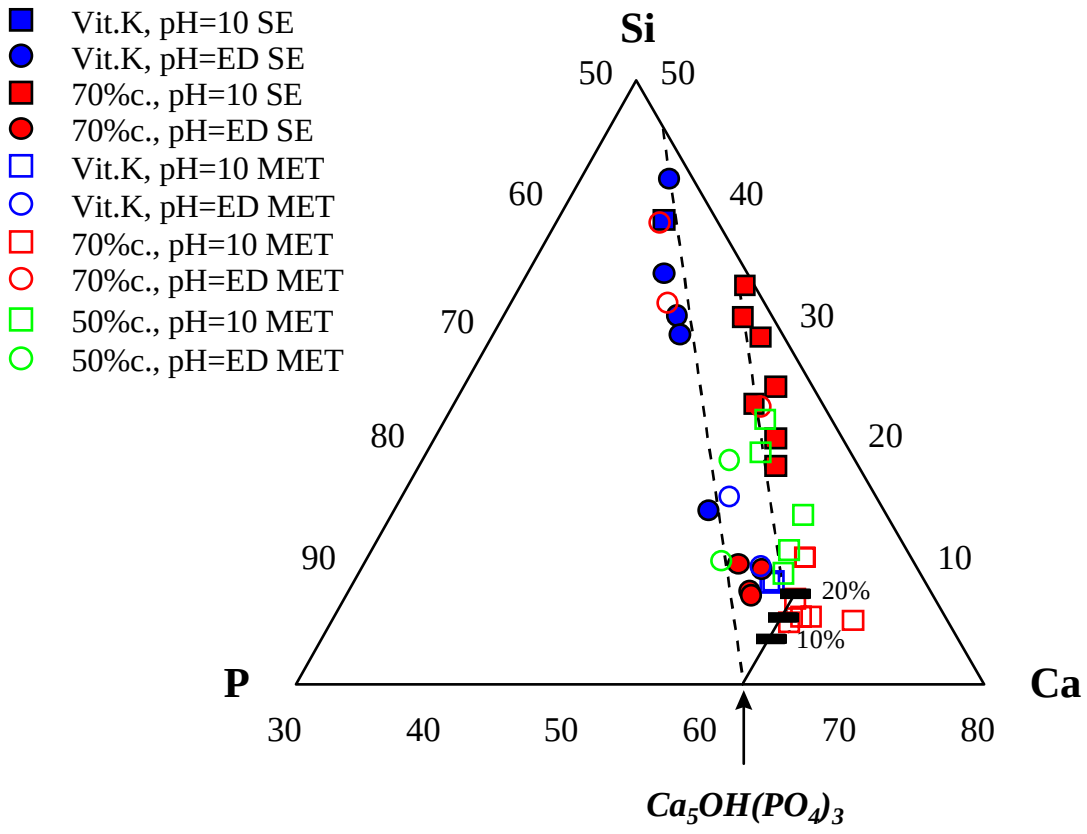


Figure 6-52: Diagramme ternaire Si-P-Ca (pourcentages atomiques). Détail du diagramme de la Figure 6-49 dans la zone Si(50%)-P(30 à 80%). La stoechiométrie de l'hydroxyapatite est également reportée. Les rectangles noirs correspondent à la stoechiométrie de l'hydroxyapatite substituée (Taux de substitution Si-P: 10, 15 et 20%).

Si on reporte les concentration en phosphore des lixiviats des expériences menées à 80°C et pH=ED, 8 et 10 dans un diagramme de stabilité de différents phosphates de calcium, on s'aperçoit que les teneurs en solution sont compatibles avec la précipitation d'hydroxyapatite (Figure 6-53) dans le cas du verre 50% de cendres altéré à pH=ED et 8 ainsi que dans le cas du verre 70% de cendres altéré à pH=ED. Les teneurs en P de la solution sont

par contre supérieures au domaine de stabilité de l'hydroxyapatite pour les expériences à pH=10 pour les trois verres ainsi que pour les expériences à pH=ED et 8 pour le verre Vit.K. Ceci peut être attribué dans un premier temps aux précisions analytiques ainsi qu'aux données thermodynamiques considérées. Il est cependant intéressant d'envisager dans ce cas que la phase phosphatée n'est pas une hydroxyapatite pure mais qu'elle pourrait être une phase substituée, auquel cas la limite de solubilité pourrait être différente de celle du pôle pur.

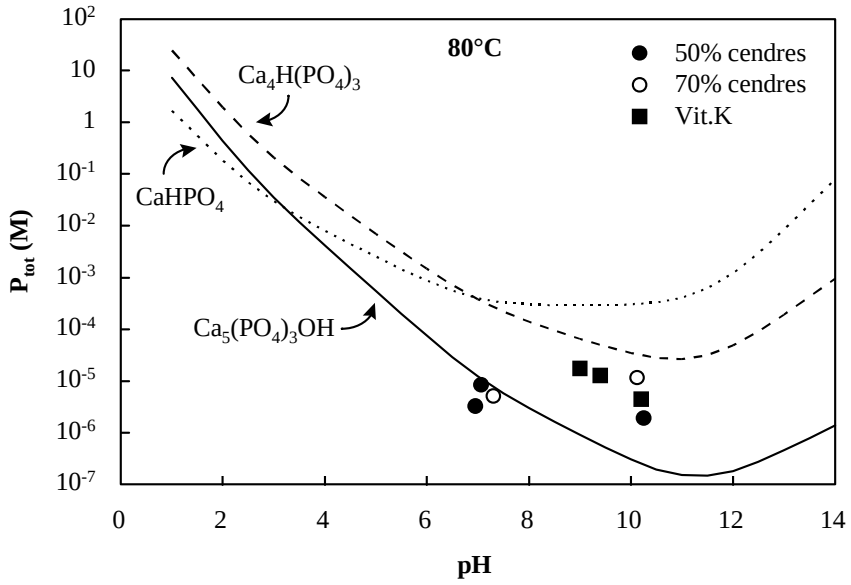


Figure 6-53: Diagrammes de solubilité du phosphore en équilibre avec différents phosphates de calcium à 80°C. Les concentrations molaires de phosphore issu de l'altération durant 181 jours des verres Vit.K (carrés noirs), 50% (ronds noirs) et 70% de cendres (ronds blancs) à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 sont également reportées en fonction du pH final de la solution.

Afin de mieux caractériser les phases phosphatées des pellicules d'altération, des clichés de diffraction des électrons ont été réalisés. Les valeurs des réflexions obtenues sur les phosphates des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH=ED et 10 sont reportées dans le Tableau 6-42. Les distances obtenues sont à comparer à celles d'une hydroxyapatite synthétique ainsi qu'à celles d'une hydroxyapatite mise en évidence dans la pellicule d'altération d'un verre SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5 altéré pendant 1 journée à 40°C dans une solution HCl et Hydroxymethylaminométhane (pH=7,4) (Ehret et al., 1986). Les clichés 1234, 1395, 1402 et 1407 ont été réalisés sur des échantillons polycristallins, tandis que les clichés 147 et 149 l'ont été sur monocristal. Ces deux derniers clichés révèlent une structure hexagonale dans les cas du verre à 50% de cendres et une structure quadratique dans le cas du verre à 70% de cendres.

Les figures de diffraction obtenues ne permettent pas d'affirmer avec certitude que les phosphates de calcium analysés sont des hydroxyapatites. Il est toutefois important de noter que la famille des phosphates accueille une multitude de phases différentes, plus ou moins stables et pouvant évoluer aussi bien chimiquement que cristallographiquement (Nriagu et Moore, 1984). De plus, la diversité des éléments présents dans les verres lixiviés autorise une multitude de substitutions dans les produits secondaires pouvant induire des déformations de la maille cristallographique. Ainsi, les phosphates résultant de l'altération de verres complexes peuvent adopter différentes formes dépendantes des conditions d'altération (pH, température...), de la nature des éléments en solution, de leurs concentrations, du degré de sursaturation de la solution, du temps d'altération mais également de la présence de facteurs catalytiques ou inhibiteurs de la cristallisation tels que la présence de groupements Si-OH. Par exemple, la présence d'ions carbonates ou Mg^{2+} dans certaines proportions favorise la stabilité de phosphates de calcium amorphes (ACP) et les empêche ainsi de cristalliser sous forme d'hydroxyapatite (Posner et al., 1984).

pH	***ED***	***ED***	***ED***	***10***	***10***	***10***		
Ech.	**Vit.K**	**70% c.**	**50% c.**	**Vit.K**	**70% c.**	**50% c.**	**$Ca_5(PO_4)_3OH$[1)]**	**$Ca_5(PO_4)_3OH$[2)]**
n° cliché	**1234**	**1395**	**1402**	**1407**	**147**	**149**		
d (Å)	6,95	3,85	4,76	5,27	3,68	5,06	8,17	3,46
	5,27	3,57	3,91	3,8	3,1	3,76	3,44	3,18
	3,34	3,03	3,45	3,13	3,01	3,1	2,81	2,8
	3,19	2,78	3,19	2,78	1,87	3,01	2,78	2,67
	2,7	2,61	2,78	2,7	1,74	2,55	2,72	1,97
	2,57	2,22	2,08	2,19	1,48	2,16	2,63	1,85
	2,27	2,04	1,85	1,91	1,26	2,07	2,26	1,73
	2,04	1,98	1,64	1,75	1,21	1,87	1,94	1,46
	1,81	1,92	1,54	1,62		1,81	1,89	
	1,7	1,71	1,43	1,47		1,74	1,84	
	1,47	1,49	1,26	1,29		1,5	1,81	
	1,43	1,45	1,15	1,09			1,78	
	1,23	1,23	1,12				1,75	
	1,13	1,1	1,03				1,72	
	1,09	1,01	0,86				1,47	

[1)] Hydroxyapatite synthétique (fichier JCPDS).

[2)] Hydroxyapatite mise en évidence dans la pellicule d'altération d'un verre SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5 (Ehret et al., 1986).

Tableau 6-42: Réflexions principales mesurées à partir des clichés de diffraction des électrons obtenus sur les phases cristallisées riches en calcium et phosphore des pellicules d'altération des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres lixiviés à pH=ED et 10 et 80°C pendant 181 jours. Les réflexions obtenues sont à comparer à celles d'une hydroxyapatite synthétique et d'une hydroxyapatite contenue dans la pellicule d'altération d'un verre SiO_2-Na_2O-CaO-P_2O_5 altéré pendant 1 journée à 40°C dans une solution HCl et Hydroxymethylaminométhane (pH=7,4) (Ehret et al., 1986).

6.3.3. Conclusion sur la chimie et la minéralogie des pellicules d'altération

Les analyses réalisées sur les verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à 80°C et à pH acide et neutre à basique, révèlent la présence de pellicules d'altération de structures complexes, biphasées et constituées d'un gel de silice hydraté et d'une phase phosphatée. La chimie de ces phases ainsi que leurs proportions sont cependant fortement dépendantes du pH de la solution.

En condition acide, la pellicule d'altération est essentiellement constituée d'un gel de silice hydraté très appauvri en la plupart des éléments. Une phase minoritaire (≈1%) identifiée comme étant un phosphate mixte de type $MPO_4.nH_2O$ a également été mise en évidence dans la pellicule d'altération du verre Vit.K.

En condition neutre à basique, le gel de silice présente une composition beaucoup plus complexe, enrichie en Al et Mg ainsi qu'en éléments de transition (Ti, Mn, et Fe) et en Zn. Il est à noter que le gel du verre Vit.K est systématiquement plus riche en silice que celui des déchets vitrifiés (50 et 70% de cendres). Un seconde phase de type hydroxyapatite a également été mise en évidence dans la pellicule d'altération de tous les verres étudiés. Le rapport Ca/P de cette phase semble dépendant du pH de la solution et diminue avec l'acidité croissante de la solution altérante, en accord avec l'éventualité de substitutions P-Si.

Exceptés les phosphates de calcium rencontrés à pH neutre à basique, l'ensemble des autres phases mises en évidence ne présentent pas de figures de diffraction, suggérant leur caractère amorphe ou très faiblement cristallisé.

6.4. Profils élémentaires en profondeur

Les verres altérés pendant des périodes de temps relativement courtes développent à leur surface des pellicules d'altération fines difficilement analysables par les méthodes classiques (MEB, microsonde électronique...). L'étude de ces pellicules doit alors être réalisée grâce à des méthodes d'analyse offrant une très grande résolution spatiale. Ainsi, le MET ou la sonde ionique permettent de réaliser des profils élémentaires à travers des pellicules de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. La sonde ionique permet également de suivre le comportement non seulement des éléments majeurs mais également des éléments en traces. Elle offre de plus la possibilité d'analyser les éléments légers, et en particulier l'hydrogène, et

ainsi de suivre le comportement des agents responsables de l'altération. Des profils en profondeur ont été réalisés sur les verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=1, ED et 10 et 80°C pendant 12h à 56 jours. Le comportement des éléments majeurs, de certains éléments en traces et de l'hydrogène sera présenté en fonction des conditions d'altération et du verre altéré.

6.4.1. Traitement des données

Les conditions analytiques concernant les profils en profondeur à la sonde ionique ont été décrites dans le chapitre 3. Les données obtenues à partir de la sonde ionique apparaissent sous la forme d'un rapport d'intensité entre un isotope de l'élément analysé et un isotope de référence, en l'occurrence ^{30}Si pour nos expériences. Afin de pouvoir comparer le comportement des différents éléments entre le verre sain et le verre altéré, les concentrations ont été normalisées par rapport aux teneurs dans le verre sain. Les concentrations reportées dans les profils correspondent donc à un rapport C/Co défini par la relation suivante (d'après Schweda et al., 1997):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{i_{k,l} / i_{r,l}}{i_{k,b} / i_{r,b}}$$

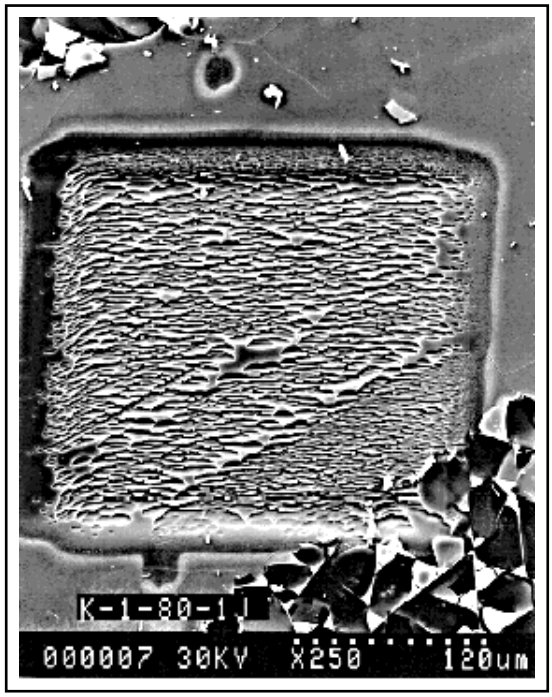
Equation 6-17

où: $i_{k,l}$ correspond à l'intensité secondaire enregistrée sur l'isotope *k* au temps *l*, *r* est l'isotope de référence (^{30}Si) et *b* signifie que l'intensité correspond à une valeur moyenne de l'isotope dans le verre sain.

Les profils en hydrogène sont présentés sous la forme d'un rapport d'intensité secondaire obtenue à la masse 1,0 sur l'intensité standard mesurée à la masse 30 ($^{1}H/^{30}Si$).

La profondeur creusée a été déterminée à l'aide d'un profilomètre (Ecole des Mines de Nancy) (Figure 6-54). La précision atteinte est supérieure à 10 nm et correspond à la résolution en profondeur de la sonde ionique. Le profil élémentaire est alors recalé en profondeur en supposant une abrasion linéaire en fonction du temps. Les vitesses d'abrasion se situent en moyenne aux alentours de 3 à 4.10^{-3} nm/s/nA pour un balayage de 250/250µm. Pour les profils présentés dans la suite de ce paragraphe, la distance 0 marque la surface libre du verre.

a)



b)

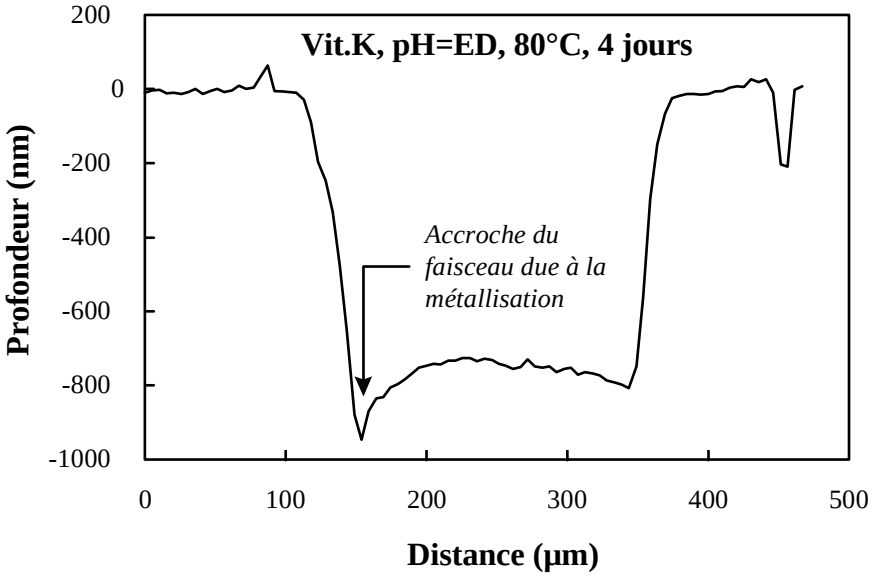


Figure 6-54: Exemple de cratère réalisé à la sonde ionique (CAMECA IMS 3f modifié CRPG) sur le verre Vit.K altéré à pH=1, 80°C et pendant 1 jour. a) Cliché MEB en électrons secondaires. b) Profil obtenu sur le verre Vit.K altéré pH=ED, 80°C et pendant 4 jours, à partir d'un profilomètre (Ecole des Mines de Nancy). Le pic situé à la distance 150µm correspond à une abrasion préférentielle due à l'accroche du faisceau en raison de la proximité de la surface métallisée (Sylvain Weber, comm. pers.).

6.4.2. Profils à pH=1

6.4.2.1.Comportement de H, Na, K et Ca

Les verres Vit.K et 50% de cendres altéré à pH=1 et 80°C ont été analysés par sonde ionique après différents temps d'altération variant de 12 heures à 56 jours. L'analyse des principaux modificateurs de réseau (Na, K et Ca) et de l'hydrogène est reportée sur la Figure 6-55 en fonction de la profondeur et pour différents temps d'altération. Concernant les verres Vit.K et 50% de cendres, il apparaît que quelle que soit la durée de l'altération, K, Na et Ca, fortement appauvris à la surface du verre, s'enrichissent régulièrement de la surface vers l'intérieur du verre jusqu'à atteindre les valeurs du verre sain.

L'hydrogène montre quant à lui un comportement antagoniste à celui des éléments décrits précédemment et présente des concentrations maximales à proximité de la surface libre du verre.

Verre Vit.K: Les profils réalisés pour différentes durées d'altération sont présentés dans la Figure 6-55 pour l'hydrogène et deux éléments mobiles (K et Ca). Lorsque le temps d'altération augmente, la profondeur de pénétration de l'hydrogène croît conjointement avec la profondeur de lixiviation du potassium et du calcium. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que ces deux éléments montrent des comportement voisins quel que soit le temps d'altération. De plus, leur concentration à la surface est proche de zéro ($C/Co \approx 0$) démontrant la forte mobilité de ces éléments et leur très faible incorporation dans la couche de corrosion. En outre, la pellicule d'altération marquée par la région appauvrie en éléments alcalins et alcalino-terreux et enrichie en hydrogène s'épaissit donc au cours du temps, indiquant que la désalcalinisation du verre est plus rapide que le retrait de la surface lié à la dissolution du réseau silicaté. Par conséquent, sur les durées d'expérience présentées, le système n'a pas atteint un régime permanent, en accord avec les données obtenues sur les solutions.

Concernant le comportement de l'hydrogène, les teneurs maximales sont atteintes à proximité de la surface libre du verre aux temps courts d'altération. A 56 jours, le maximum est atteint à 1,2 µm de la surface, indiquant que la pellicule de surface serait moins hydratée que la zone plus profonde de la pellicule d'altération. Ceci peut être attribué soit à la déshydratation de la couche d'altération due à l'étuvage et au vide présent dans la chambre d'analyse, soit à une repolymérisation massive du réseau silicaté -impliquant une libération

d'eau moléculaire- après la lixiviation des éléments modificateurs de réseau, en accord avec Bunker et al. (1986).

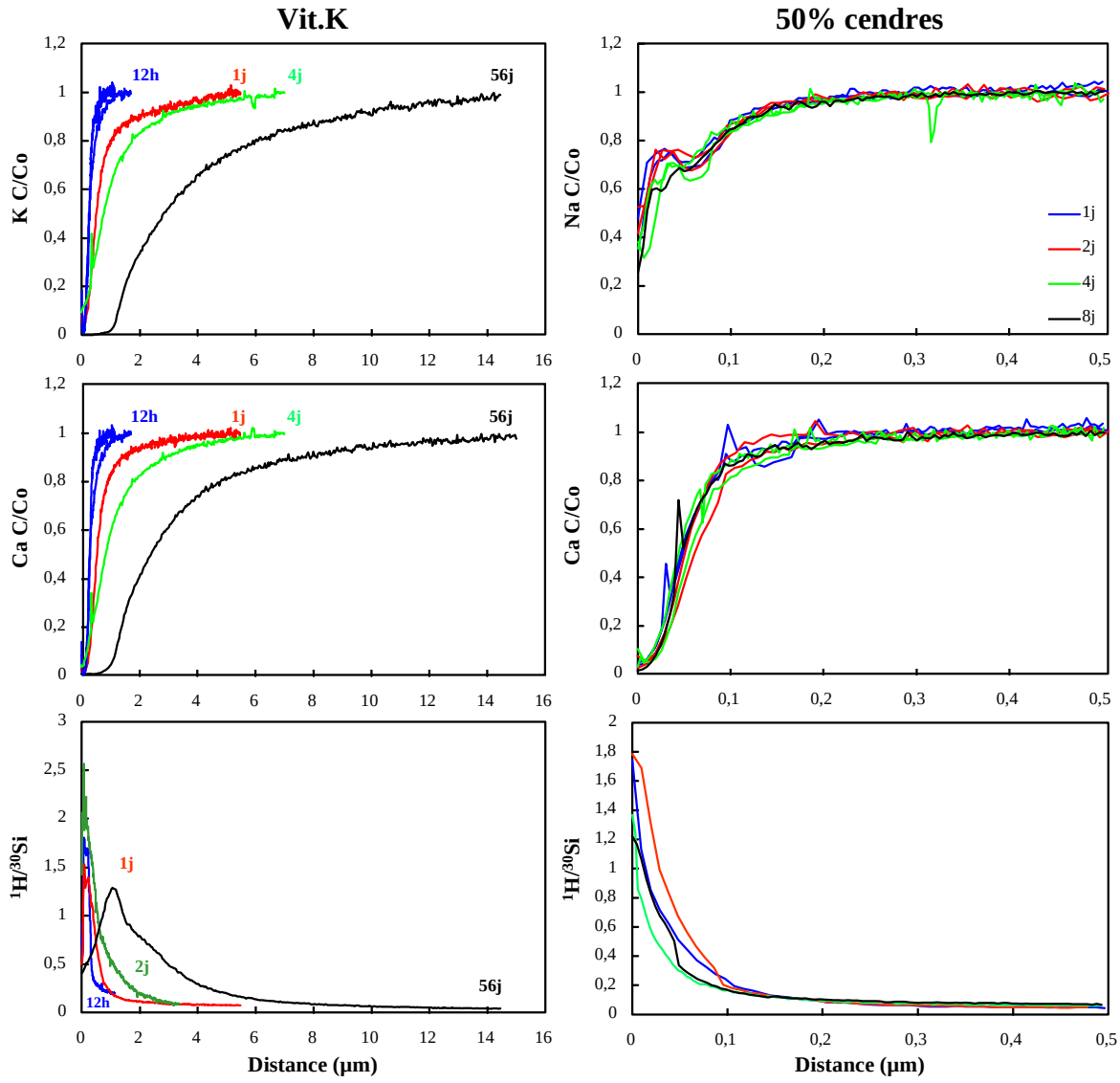


Figure 6-55: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=1 et 80°C pendant 12 heures à 56 jours. Les concentrations de Na, K et Ca sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^{1}H/^{30}Si$).

Verre à 50% de cendres: Le verre à 50% de cendres se comporte différemment du verre Vit.K pour les mêmes conditions d'altération. Les profils du sodium, du calcium et de l'hydrogène reportés dans la Figure 6-55 montrent que la profondeur d'hydratation du verre est constante de 1 à 8 jours. Il apparaît en effet que les profils de Na, Ca et H sont indépendants du temps, suggérant que la dissolution à pH=1 de ce verre atteint rapidement un régime

permanent. Contrairement à Vit.K, le comportement de l'élément alcalin est différent de celui du calcium. Il apparaît en effet que ce dernier présente un comportement sigmoïdal et que sa teneur est proche de zéro à la surface libre du verre. Au contraire, à la surface du verre, les teneurs en sodium ne descendent jamais en dessous de 30% de la valeur du verre sain indiquant que cet élément n'est pas entièrement lixivié ou qu'il participe à la précipitation en surface de produits alcalins. L'épaisseur de la pellicule estimée à partir des teneurs en calcium à C/Co=1/2, est de l'ordre de 50 nm en considérant une vitesse d'abrasion linéaire.

6.4.2.2.Comportement des éléments en traces

Dans la Figure 6-56 est reporté le comportement de quelques éléments en traces en fonction de la distance pour le verre Vit.K altéré à pH=1 et 80°C pendant 12 heures, 1, 2 et 4 jours. Dès les premiers temps d'altération, des différences de comportements sont observées pour ces éléments. Ils peuvent en effet être scindés en deux familles selon les tendances observées à partir des profils en profondeur. D'une part, Cl, Mn, Cu, Ba et Pb décrivent des profils sigmoïdaux comparables à ceux des éléments alcalins et alcalino-terreux majeurs (K et Ca). Leurs profondeurs de lixiviation sont en effet comparables à celles du calcium ou du potassium et leurs concentrations à proximité de la surface sont faibles et en tout cas inférieures à celles de Ti, Cr ou Fe. D'autre part, la deuxième famille est composée des éléments les moins mobiles qui présentent des profondeurs de lixiviation plus faibles que K ou Ca. Leurs concentrations à proximité de la surface sont supérieures à zéro. Ces éléments sont le titane, le chrome, le fer, le nickel et l'étain. Par ailleurs, à l'intérieur de ces deux familles, la mobilité est différente selon l'élément considéré. Un classement peut être établi de l'élément le plus mobile vers le moins mobile. Ce classement peut être réalisé en estimant la profondeur de lixiviation de chaque élément, i.e. la distance d'appauvrissement de l'élément par rapport à la surface. Cependant, les concentrations à d=0 étant non nulles pour un grand nombre d'éléments, une normalisation par rapport à la concentration minimale doit être effectuée pour comparer leurs distances de lixiviation respectives. Cette normalisation par rapport aux concentrations minimales (à proximité de la surface) et maximales (dans le verre sain) conduit à des variations de concentrations dans le profil situées entre 0 et 1. Les distances d'appauvrissement sont estimées pour une concentration normalisée $(i-i_{min})/(i_{min}-i_{max})=0,5$.

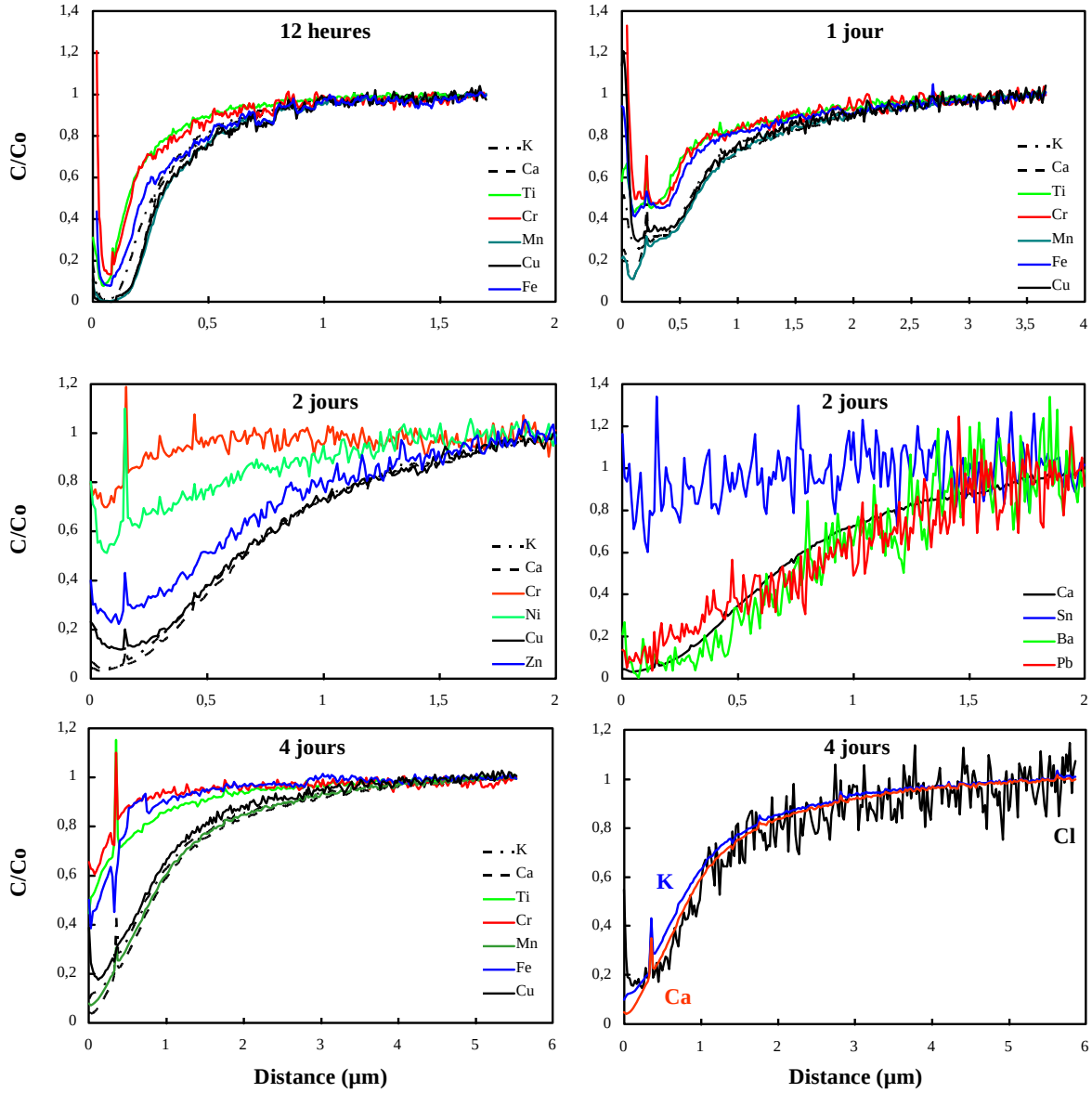


Figure 6-56: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Sn, Ba, Pb et Cl) et de deux majeurs (K et Ca) dans la pellicule d'altération du verre Vit.K altéré à pH=1 et 80°C pendant 12 heures, 1, 2 et 4 jours. Les concentrations sont normalisées (C/Co).

Les distances déterminées pour les différents éléments révèlent des tendances valables quelle que soit la durée d'altération étudiée (12 heures à 4 jours) (Tableau 6-43). Le classement est le suivant:

1) Eléments les plus mobiles: Cl, Mn, Cu, Ca, K (Pb, Cd, Ba, Zn)
2) Eléments intermédiaires: Fe (Ni)
3) Eléments peu mobiles: Ti, Cr (Sn)

Les éléments entre parenthèses n'ont pas été systématiquement analysés lors de chaque profil et présentent une plus grande incertitude quant à leur classement.

Les comportements observés pour ces différents éléments sont en accord avec ceux décrits à partir de l'analyse des lixiviats (voir chapitre 6.2.2: Comportement des éléments et mécanismes de l'altération à pH=1).

Afin de vérifier si les tendances décrites à partir des solutions sont également observables à partir de l'analyse du solide, les distances de lixiviation normalisées au calcium (d_i/d_{Ca}) ont été reportées en fonction du rayon ionique des différents éléments étudiés (Figure 6-57). Le calcium a été choisi comme référence en raison de i) son analyse systématique dans chaque verre, ii) la précision analytique obtenue sur cet élément, et iii) sa forte mobilité. En plus de la vérification du classement proposé précédemment, cette figure met en évidence une dépendance de la distance d'appauvrissement au rayon ionique de l'élément. En effet, de façon similaire aux rapports de congruence décrits dans le chapitre consacré aux analyses des lixiviats à pH=1, i) les distances d'appauvrissement des éléments Ti, Fe, Cr, et Sn décroissent lorsque le rayon ionique augmente, et ii) les éléments de tels que Mn, Cu, Zn, Pb présentent des distances d'appauvrissement comparables à celles des alcalins et des alcalino-terreux.

d_i/d_{Ca}	12h	1j	2j	4j	4j
Ba			1,10	0,98	
Ca	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cl	0,99	1,13			1,15
Cr	0,64	0,71	0,30	0,27	0,41
Cu	1,04	0,99	1,04	1,14	0,98
Fe	0,84	0,88			0,44
K	0,98	0,97	0,98	1,05	1,00
Mn	1,10	1,00			1,01
Ni			0,80	0,22	
Pb			1,30	2,53	
Ti	0,60	0,71			0,46
Zn			0,96	0,98	

Tableau 6-43: Distances d'appauvrissement normalisées au calcium (d_i/d_{Ca}) calculées à $(i-i_{min})/(i_{min}-i_{max})=0,5$ à partir des profils en profondeur réalisés sur le verre Vit.K altéré à pH=1 et 80°C pendant 12heures, 1, 2 et 4 jours.

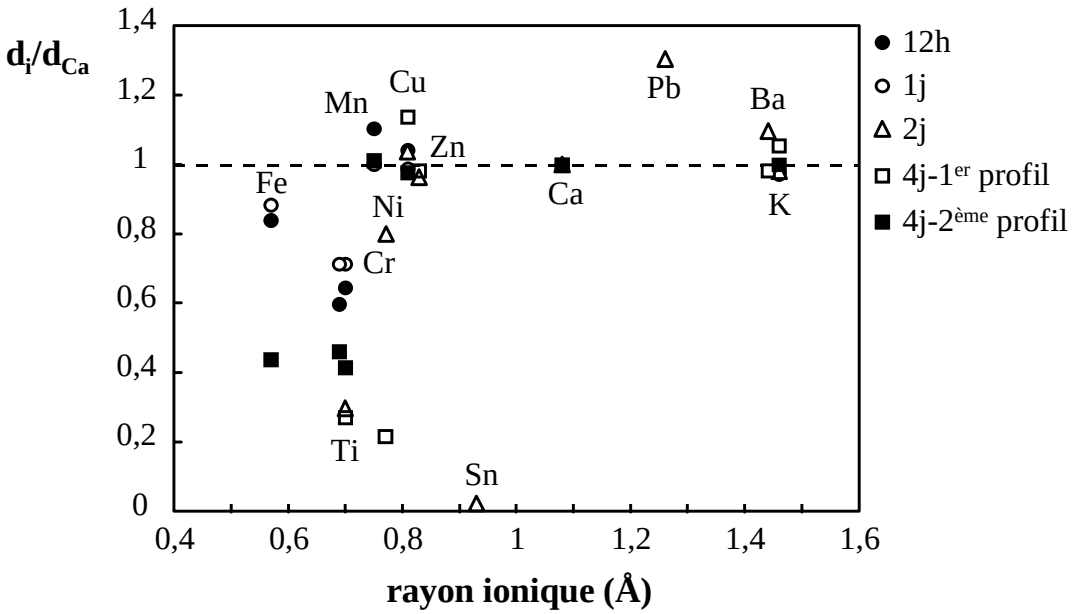


Figure 6-57: Distances d'appauvrissement normalisées au calcium (d_i/d_{Ca}) en fonction du rayon ionique des éléments Fe, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb, Ba et K (Tableau 6-21). Les distances ont été mesurées à $(i-i_{min})/(i_{min}-i_{max})=0,5$ à partir des profils réalisés à la sonde ionique sur le verre Vit.K altéré à pH=1, 80°C pendant 12 heures, 1, 2 et 4 jours (Tableau 6-43).

Les analyses des lixiviats concernant l'altération du verre à 50% de cendres à pH=1 suggèrent, dans ces conditions, une dissolution quasi congruente de ce verre. Les profils réalisés à la sonde ionique après 4 jours à 80°C d'altération (Figure 6-58) montrent que l'ensemble des éléments analysés, exceptés Cu et Ni qui sont enrichis à proximité de la surface, ont des distances d'appauvrissement comparables. Contrairement au verre Vit.K, titane, chrome et fer ne semblent pas se distinguer des éléments alcalins ou alcalino-terreux. Toutefois, des différences sont observables à proximité de la surface libre du verre où certains éléments tels que Cu, Ni, Zn ou Cr, peu solubles, présentent des concentrations plus ou moins élevées qui peuvent être attribuées à la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes ou à la formation d'hydro-silicates d'éléments métalliques comme cela a été suggéré par Petit et al. (1990).

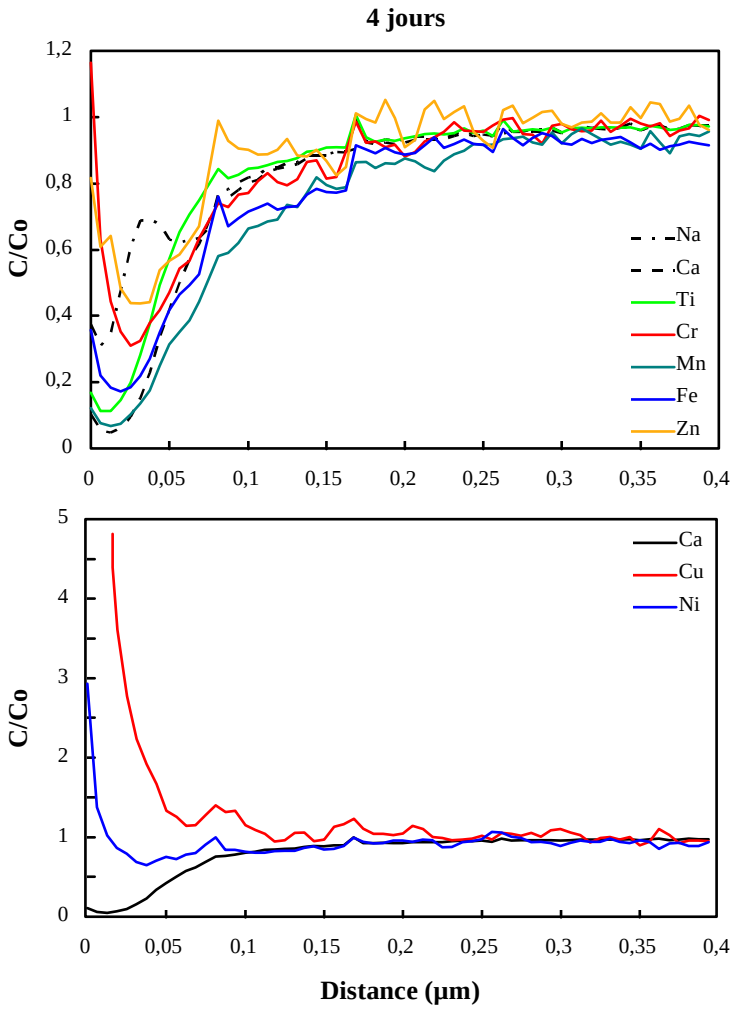


Figure 6-58: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn) et de deux majeurs (Na et Ca) dans la pellicule d'altération du verre 50% de cendres altéré à pH=1 et 80°C pendant 4 jours. Les concentrations sont normalisées (C/Co).

6.4.2.3.Discussion

Les profils multi-élémentaires réalisés à la sonde ionique sur les verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=1 et 80°C ont révélé que, dans ces conditions, une pellicule d'altération hydratée se développe à la surface du verre. Quel que soit le verre étudié, cette pellicule est caractérisée par un enrichissement en hydrogène et un appauvrissement en éléments alcalins et alcalino-terreux. La Figure 6-59 montre que le profil d'hydrogène est anti-corrélé à celui des éléments alcalins et alcalino-terreux suggérant une réaction d'échange ionique entre les protons de la solution (ou les ions H_3O^+) et les éléments modificateurs de réseau ou compensateurs de charge. Le profil réalisé sur le Vit.K indique également que Na, K et Ca se comportent de manière identique alors que pour le verre à 50% de cendres, seul le calcium

montre un profil sigmoïdal régulier avec une concentration faible à proximité de la surface libre du verre. Dans les 50 premiers nanomètres du profil réalisé sur le verre 50% de cendres, Na et K montrent en effet un comportement différent du calcium avec des concentrations élevées au début du profil Plusieurs phénomènes peuvent expliquer le comportement de ces éléments. D'une part, les comportements observés peuvent être dus à une contamination liée à la métallisation. Cette hypothèse pourrait expliquer les concentrations élevées en sodium, mais une contamination en potassium semble peu plausible. De plus, ces surconcentrations à la surface n'ont pas été observées sur le verre Vit.K qui aurait dû, dans ce cas, être également contaminé. En outre, l'hypothèse d'une migration de charges sous le faisceau d'oxygène pourrait expliquer le décalage observé sur le sodium par rapport au calcium après les 100 premiers nanomètres du profil, i.e. dans la région proche du verre sain où les concentrations sont situées entre 0,8 et 1 (en accord les observations de Schweda et al., 1997). Cependant l'hypothèse d'une migration sous le faisceau ne peut en aucun cas expliquer les comportements observés dans les 50 premiers nanomètres du profil, et encore moins le comportement du potassium qui se révèle peu mobile sous le faisceau ionique. La reproductibilité des profils sur différentes expériences suggère de plus que le phénomène est réel et non instrumental ou analytique. Dans ce cas, le verre à 50% de cendres altéré à pH=1 présente à sa surface une couche de 50 à 100 nanomètres d'épaisseur riche en éléments alcalins, et en particulier en potassium. Ces éléments peuvent être soit adsorbés à la surface, par exemple sur des groupements $Si\text{-}O^-$ (voir par exemple Nesbitt et al., 1991), soit participer à des produits précipités alcalins, soit être adsorbés à la surface d'hydroxydes d'éléments métalliques comme suggéré par les fortes concentrations en cuivre et nickel mesurées à la surface de ce verre (voir Figure 6-58). Il est à noter que le verre Vit.K présente également des concentrations importantes (C/Co>1) en éléments métalliques pour les expériences les plus courtes (12 heures et 1 jours). Lorsque le temps augmente, ces surconcentrations de surface disparaissent et laissent place à des profils sigmoïdaux plus réguliers. Ces phénomènes de surface pourraient prendre place dans les premiers temps de l'altération et disparaître ensuite à un stade plus avancé de l'altération. Leur disparition pourrait alors être liée à la dissolution du réseau silicaté sur lequel certains éléments tels que K, Cu ou Ni sont adsorbés.

Les étapes de formation et de destruction de cette couche superficielle pourraient alors être les suivantes: 1) Réaction d'échange ionique à la surface du verre entraînant la mise en solution des éléments modificateurs de réseau ou compensateurs de charge et la formation de groupements silanols, 2) Adsorption de certains éléments métalliques sur des groupements

Si-O$^-$, 3) Dissolution du réseau silicaté entraînant la mise en solution de Si et des éléments adsorbés. Cependant, seules des expériences complémentaires de caractérisation de la surface des verres dans les premiers temps de l'altération pourront confirmer ces hypothèses.

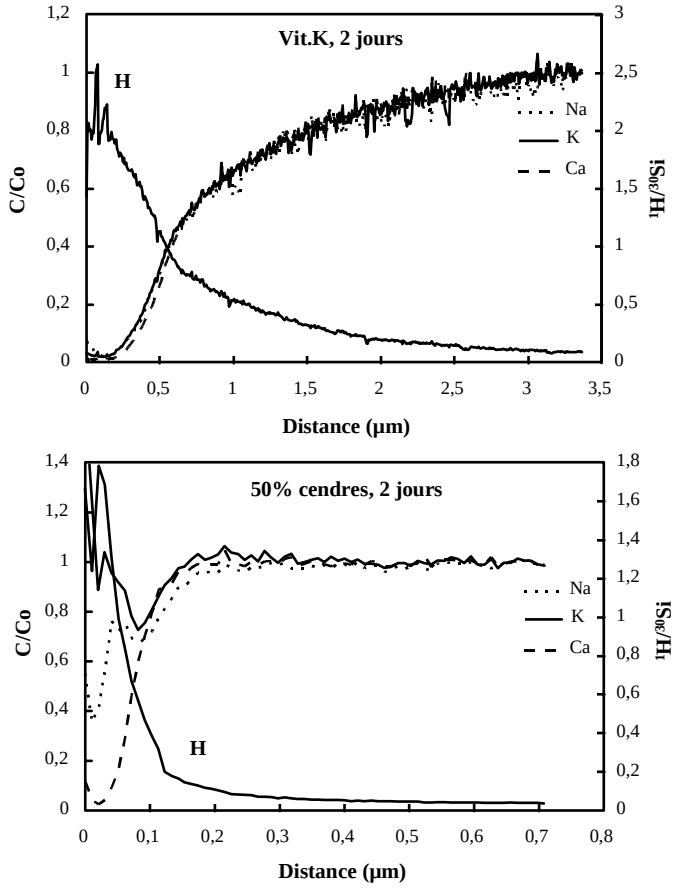


Figure 6-59: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=1 et 80°C pendant 2 jours. Les concentrations de Na, K et Ca sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^1H/^{30}Si$).

Outre cela, les profils réalisés sur les différents verres ont révélé d'autres différences significatives. Il est en effet apparu que le verre Vit.K présente des profondeurs d'hydratation croissantes en fonction du temps, suggérant que la dissolution n'a pas atteint un régime permanent. Au contraire, les profils réalisés sur le verre 50% de cendres après différentes durées d'altération sont tous superposables et donc indépendants du temps. La dissolution du verre à 50% de cendres atteint donc rapidement (avant 12 heures) un régime permanent

marqué par une vitesse du front d'altération égale à la vitesse de retrait de la surface, i.e. de la dissolution du réseau silicaté. La superposition des profils obtenus sur différents éléments montre que la dissolution du verre à 50% de cendres à pH=1 et 80°C est stoechiométrique pour la majeure partie des éléments. Concernant le verre Vit.K, sa dissolution n'est pas stoechiométrique, certains éléments tels que Ti, Cr ou Sn étant peu mobiles par comparaison à d'autres éléments tels que Na; K, Ca, Mn, Cu ou Cl. Il est à noter qu'un même élément peut se comporter différemment d'un verre à l'autre. Le titane, par exemple, est présent en quantités importantes dans la pellicule d'altération du verre Vit.K alors qu'il a tendance à s'appauvrir dans celle du verre à 50% de cendres. La comparaison de l'épaisseur de la pellicule hydratée estimée à partir de C/Co(Ca)=0,5 révèle de plus une altérabilité beaucoup plus prononcée du verre Vit.K par rapport au verre à 50% de cendres (≈50 nm pour 50% cendres contre ≈650 nm pour Vit.K après 2 jours d'altération). Ces résultats sont similaires à ceux tirés de l'analyse des lixiviats.

6.4.3. Profils à pH=10

6.4.3.1.Comportement de H, Na, K et Ca

De façon analogue aux profils réalisés à pH=1, les comportements des éléments Na, K, Ca et H ont été reportés en fonction de la distance à partir de la surface des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=10, 80°C pendant 1, 2 et 4 jours (Figure 6-60). Certains profils ont été dupliqués afin de vérifier la reproductibilité des analyses. Quel que soit le verre considéré, les concentrations de ces éléments à la surface sont élevées et supérieures aux teneurs enregistrées dans le verre sain (C/Co>1).

Après 1 jour d'altération, aucun profil de lixiviation n'est observé à partir des éléments Na ou K, et ce, aussi bien sur le verre Vit.K que sur le verre à 50% de cendres.

Après 2 jours d'altération, le potassium analysé sur le verre Vit.K décrit un profil sigmoïdal avec des teneurs proches de zéro à environ 75 nm derrière la surface. Dans les mêmes conditions, le sodium analysé sur le verre à 50% de cendres ne montre pas de profil de lixiviation mais au contraire présente, en plus du surenrichissement à la surface, une zone surconcentrée située à environ 160 nm derrière celle-ci.

Après 4 jours d'altération, le profil des alcalins Na ou K décrit une sigmoïde mieux marquée que dans les expériences précédentes avec toutefois la persistance de concentrations

élevées en surface. Sur le verre Vit.K, la profondeur du profil de lixiviation à 4 jours semble inférieure à celle mesurée à 2 jours.

Le calcium analysé dans les verres Vit.K et 50% de cendres se comporte différemment de Na ou K. Dans le verre Vit.K après 1 jour d'altération, contrairement au potassium, un profil de lixiviation est observable sur le calcium. Lorsque le temps augmente, ce profil de lixiviation semble surmonté par une zone d'enrichissement située entre la partie lixiviée et le verre sain. Il est à noter que les concentrations minimales toujours supérieures à 0,5 peuvent résulter d'un mélange avec les phases riches en calcium localisées à la surface du verre; et donc refléter une contamination liée à la méthode d'analyse.

Pour le verre à 50% de cendres, le calcium présente une allure sigmoïdale précédée d'un fort enrichissement à la surface. Par contre, contrairement à Vit.K, aucune zone de surconcentration à proximité du verre sain n'est observable. Il est à noter également que les profils de Ca réalisés sur le verre à 50% de cendres à 1, 2 et 4 jours sont tous superposables.

Parallèlement à ces éléments alcalins et alcalino-terreux, des profils d'hydrogène ont été réalisés sur ces verres. Les analyses réalisées sur le verre Vit.K montrent une augmentation de la profondeur de pénétration de l'hydrogène entre 1 et 2 jours. A 2 jours, un plateau est observable au début du profil. A 4 jours, le profil est semblable à celui enregistré après 2 jours d'altération. Toutefois, la profondeur de pénétration et les teneurs en hydrogène à la surface sont inférieures à celles mesurées sur ce dernier. Les profils d'hydrogène effectués sur le verre à 50% de cendres montrent également une hydratation décroissante de la surface vers l'intérieur du verre.

La profondeur de pénétration de l'hydrogène semble croître avec le temps d'altération.

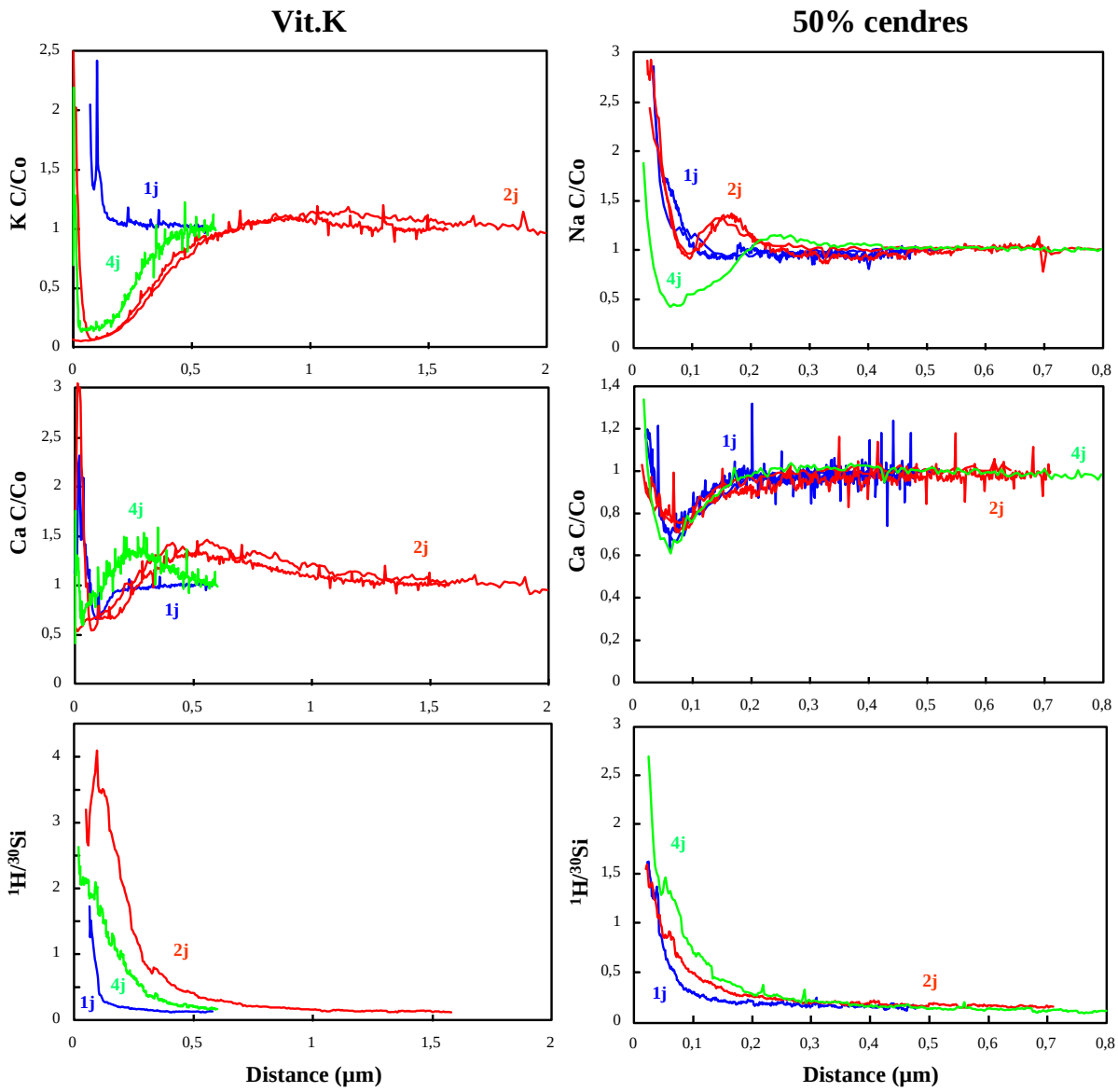


Figure 6-60: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=10 et 80°C pendant 12 heures à 4 jours. Les concentrations de Na, K et Ca sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^{1}H/^{30}Si$).

Le comportement de Mg, Al, P, Ca, Na et K a été reporté en fonction de la profondeur à l'intérieur du verre Vit.K altéré pendant 2 jours à 80°C (Figure 6-61).

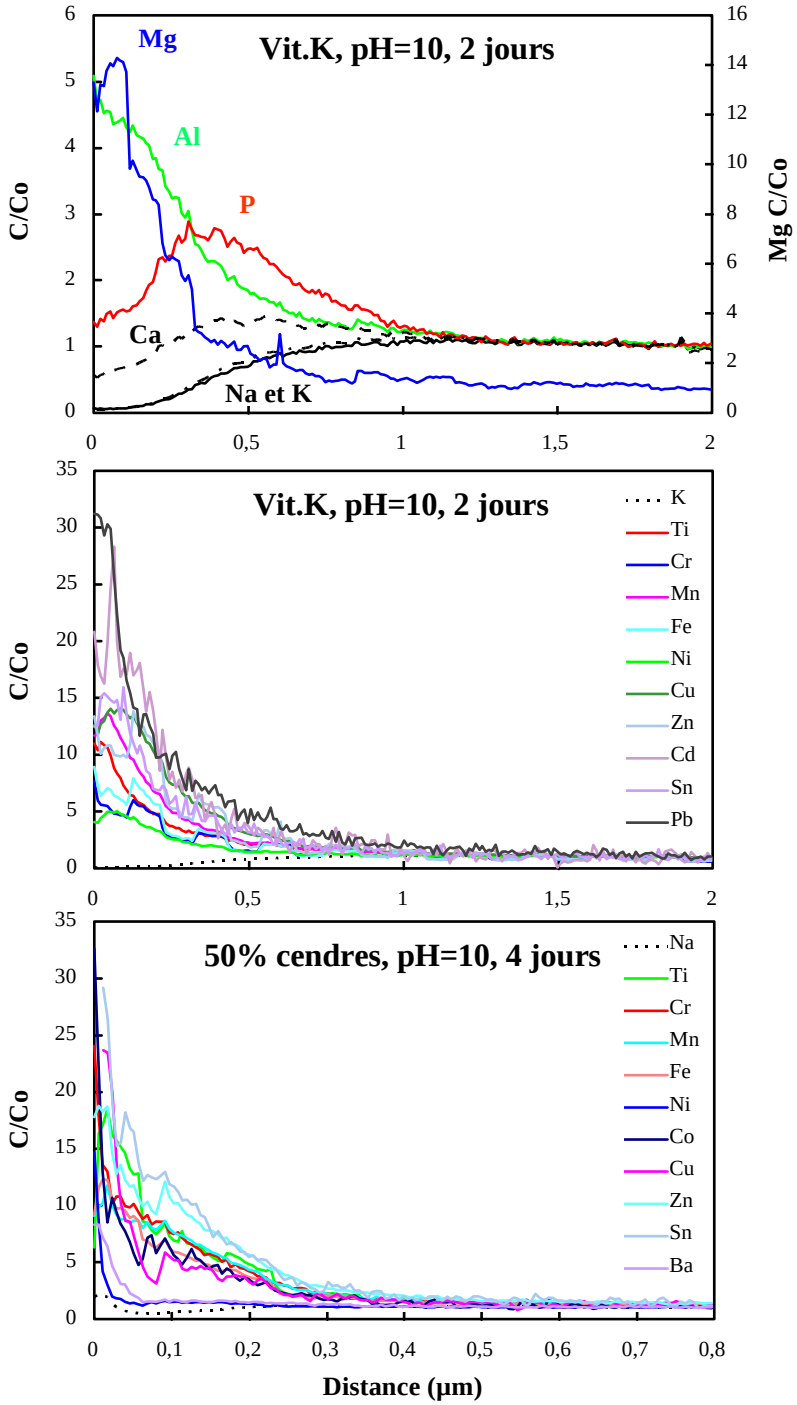


Figure 6-61: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Sn, Ba, Pb) dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=10 et 80°C pendant 2 et 4 jours respectivement. Le comportement de certains majeurs (Na, K, Ca, Mg, Al et P) est également reporté pour le verre Vit.K. Les concentrations sont normalisées (C/Co).

Ces éléments peuvent être scindés en 3 familles selon leur comportement dans le verre altéré. D'une part, Na et K présentent des profils sigmoïdaux superposables et sont fortement appauvris dans la pellicule d'altération. D'autre part, Mg et Al ont des profils comparables. Ils

sont fortement enrichis à la surface du verre et s'appauvrissent au fur et à mesure de l'approche du verre sain. Enfin, Ca et P présentent des profils similaires caractérisés par une zone d'enrichissement localisée entre la surface et le verre sain. Ces profils révèlent que la pellicule d'altération, marquée par des concentrations faibles en alcalins et élevées en hydrogène, peut se décomposer en deux parties de composition chimique différente. Une phase riche en Mg et Al et très appauvrie en éléments alcalins se développe à la surface du verre. Son épaisseur peut être estimée à environ 300 nm. Plus profondément dans la pellicule d'altération, une seconde phase riche en calcium et phosphore semble s'organiser. Les analyses par sonde électronique et MET de la pellicule d'altération de ce même verre après 181 jours d'altération à pH=10, ont mis en évidence la présence de phosphates de calcium et d'un gel de silice amorphe et riche en Mg et Al. Les profils sonde ionique confirment donc la présence de ces deux phases.

Si le comportement du calcium peut être considéré comme un marqueur du développement des phosphates de calcium, il semble que ceux-ci apparaissent dans la pellicule du verre Vit.K après une période d'altération à pH=10 et 80°C située entre 1 et 2 jours. Des profils similaires sur Ca et P ont été obtenus par Touray et al. (1981) à partir de l'analyse SIMS de la surface altérée d'un bioverre plongé pendant 4 heures dans de l'eau pure à 40°C.

Le phosphore n'ayant pas été analysé dans la pellicule d'altération du verre à 50% de cendres, la présence de phosphates ne peut être confirmée dans ce verre. Cependant, les profils réalisés sur le calcium montrent que si un phosphate de calcium existe, contrairement au verre Vit.K, il sera localisé en surface du verre et non à l'intérieur de la pellicule d'altération.

6.4.3.2.Comportement des éléments en traces

A pH=10, parmi les éléments analysés, seuls les alcalins et, dans une moindre mesure le calcium, montrent des profils de lixiviation, i.e. ils sont appauvris dans la pellicule d'altération. L'ensemble des autres éléments métalliques sont systématiquement fortement enrichis à proximité de la surface. La Figure 6-61 montre le comportement d'un certain nombre d'éléments en traces dans les verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=10 et 80°C pendant 2 et 4 jours respectivement. Il apparaît en effet que l'ensemble des éléments présentés sont enrichis de la surface jusqu'à une profondeur d'environ 1 µm pour le verre Vit.K et 0,3 µm pour le verre à 50% de cendres. Les concentrations maximales sont toutefois situées

dans les 100 premiers nanomètres pour le verre Vit.K et dans les 60 premiers nanomètres pour le verre à 50% de cendres. L'étude des concentrations maximales normalisées permettent de classer les différents éléments selon leur taux d'enrichissement par rapport au verre sain. Le classement des éléments les plus enrichis vers les moins enrichis pour les verres Vit.K et 50% de cendres est le suivant:

1) Pb (Cd)
2) Cr, Fe, Ti, Zn, Mn, Cu, Sn (Co, Mg)
3) Ni, Ba (Al)

Les éléments entre parenthèses n'ont pas été analysés dans chaque profil et présentent une plus grande incertitude. Encore une fois, la présence en quantités importantes de ces éléments métalliques peut être attribuée à la précipitation d'hydroxydes ou d'hydrosilicates. En considérant que le magnésium et l'aluminium marquent la présence d'un gel de silice hydraté, l'hypothèse d'une association intime entre ces éléments métalliques et le gel de silice peut être avancée en raison de la similitude des comportement de ces éléments avec Mg et Al. Cependant, seule une étude plus poussée de l'évolution des pellicules dans les premiers temps de l'altération permettra de caractériser les produits de surface.

6.4.3.3.Discussion

Les profils SIMS réalisés à pH=10 montrent que la pellicule d'altération qui se développe dans ces conditions est très différente de celle observée à pH=1. En effet, parmi les éléments analysés, seuls les éléments alcalins ainsi que le calcium, présentent, à partir d'un certain temps d'altération, des profils de lixiviation. Dans tous les cas, l'altération à pH basique semble propice à la précipitation de phases porteuses d'éléments métalliques (éléments de transition et métaux lourds). Les concentrations étant normalisées par rapport au silicium et par rapport à la fraction de l'élément sur le silicium dans le verre sain, les surconcentrations observées en surface résultent d'une précipitation massive d'éléments métalliques ainsi que d'un appauvrissement en silice. De plus, la solution de départ étant pure, la présence d'éléments métalliques à la surface doit être précédée de leur mise en solution, i.e. d'une dissolution du verre. Cependant, il est actuellement impossible d'affirmer si la mise en solution de ces éléments est le résultat d'une dissolution du réseau silicaté ou simplement d'une dissolution sélective. En effet, les concentrations élevées à la surface peuvent masquer les éventuels profils de lixiviation du fait de la résolution spatiale de la sonde ionique qui

effectue à chaque moment une analyse moyenne de la pellicule d'altération sur une épaisseur d'environ 10 nm. La présence de phosphore dans le verre joue également un rôle important quant à la nature de la pellicule d'altération en favorisant la précipitation de phosphates de calcium. Ces phosphates visibles après 2 jours d'altération à 80°C sur le verre Vit.K ont tendance à se localiser au cœur de la pellicule d'altération et non à la surface du verre. La succession de deux phases de composition chimique différente (une phase alumineuse et calcique rappelant le gel décrit après 6 mois d'altération et une phase de phosphate de calcium) pourrait être le précurseur de la lamination observée dans la pellicule d'altération des vitraux archéologiques.

Enfin, les tendances décrites à pH=10 sont à rapprocher de celles observées à pH=ED (Figures 5-31 et 5-27), en accord avec les observations effectuées sur les solutions.

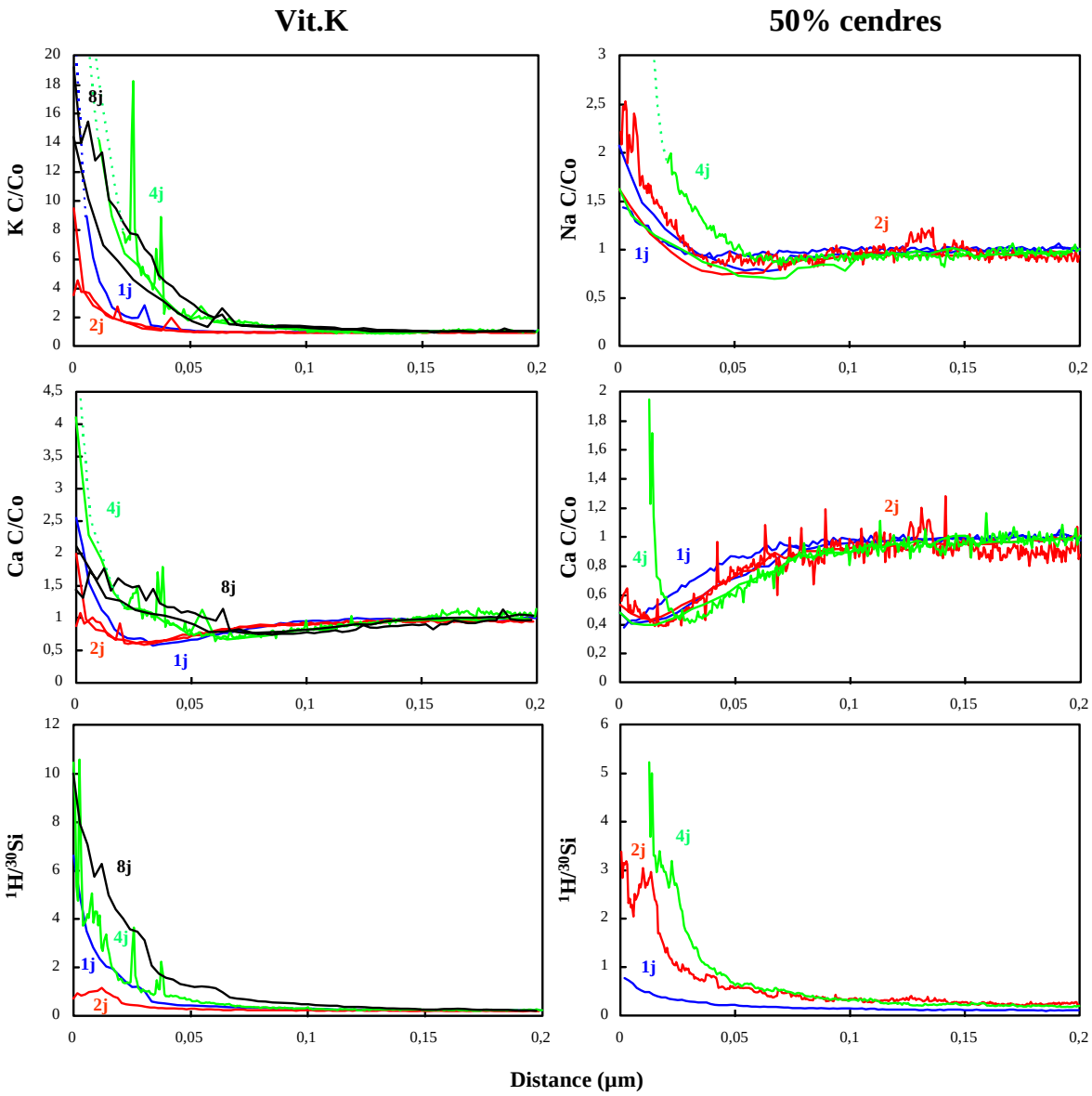


Figure 6-62: Profils en profondeur des éléments Na, K, Ca et H dans la pellicule d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres altérés à pH=ED et 80°C pendant 12 heures à 8 jours et 12 heures à 4 jours respectivement. Les concentrations de Na, K et Ca sont normalisées (C/Co). L'hydrogène est exprimé en intensités secondaires par rapport à l'isotope de référence ($^{1}H/^{30}Si$).

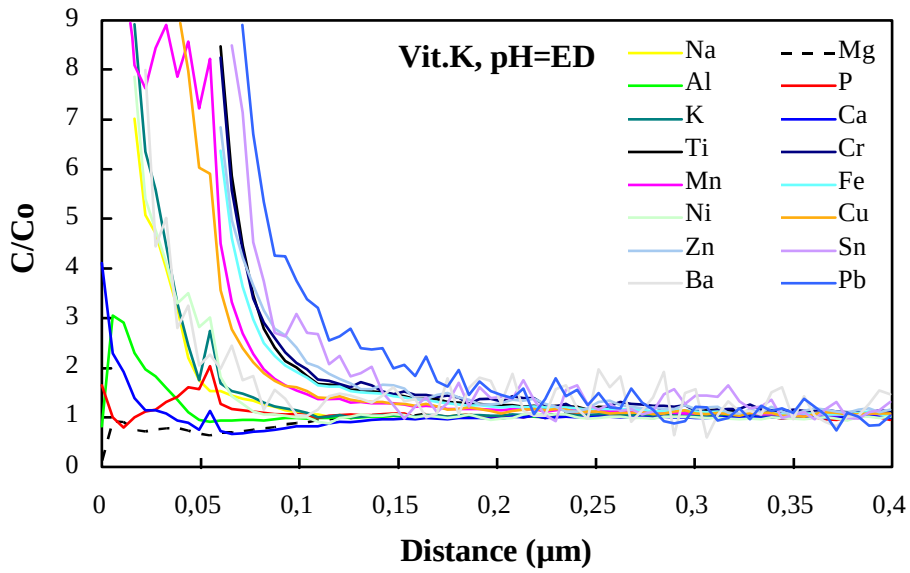


Figure 6-63: Profils en profondeur des éléments en traces (Ti, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Zn, Sn, Ba, Pb) dans la pellicule d'altération du verre Vit.K altéré à pH=ED et 80°C pendant 4 jours. Le comportement de certains majeurs (Na, K, Ca, Mg, Al et P) est également reporté. Les concentrations sont normalisées (C/Co).

6.4.4. Conclusion sur les profils en profondeur

Les profils en profondeur réalisés à la sonde ionique sur les pellicules d'altération des verres Vit.K et 50% de cendres ont permis de suivre le comportement des éléments aux temps courts d'altération et à différents pH, et de distinguer les différents mécanismes de dissolution.

A pH=1, ces profils ont révélé des comportements élémentaires contrastés suivant la nature du verre de départ. Ainsi, le verre à 50% de cendres montre, pour la plupart des éléments analysés, des comportements comparables à l'intérieur de la pellicule d'altération, en accord avec le caractère congruent de la dissolution précédemment décrit. La concordance des profils en fonction du temps indique l'atteinte d'un régime permanent pour lequel l'avancée du front d'altération est égale à la vitesse de retrait de la surface. Dans ce cas, l'épaisseur du verre altéré peut être estimée à environ 50 nm. Concernant le verre Vit.K, les profils obtenus révèlent des tendances très dépendantes de la nature de l'élément, en accord avec une dissolution non stoechiométrique. Les éléments alcalins et alcalino-terreux, le chlore et

certains éléments métalliques tels que Mn, Cu, Cd, Pb et Zn sont fortement lixiviés, alors que Ti, Cr, Sn et dans une moindre mesure Fe sont, au contraire, faiblement mobiles. En outre, ces profils montrent une épaisseur croissante du verre altéré en fonction du temps indiquant que l'altération ne s'effectue pas en régime permanent aux temps courts, en accord avec les données obtenues à partir des solutions.

A pH neutre à basique, les comportements observés sont très différents de ceux décrits à pH=1. Les profils réalisés sont en effet plus complexes en raison de la formation en surface, ou dans le gel, de produits précipités. Deux types de phases ont été mis en évidence. D'une part des oxydes et/ou des hydrosilicates situés à la surface et concentrant les éléments de transition et les métaux lourds, d'autre part une phase phosphatée et calcique localisée au sein de la pellicule d'altération. Ces profils ont également mis en évidence le caractère magnésien et alumineux du gel. Parmi les éléments analysés, seuls les éléments alcalins (Na et K) ont un profil de lixiviation marqué. L'ensemble de ces observations montre que bien que certains éléments soient mobilisables, ceux-ci peuvent être fortement réincorporés dans les produits secondaires.

D'une manière générale, quels que soient le pH et la composition du verre, des profils d'interdiffusion entre l'hydrogène et les éléments alcalins ont pu être observés, confirmant i) la nature hydratée des pellicules d'altération, ii) le rôle de l'eau et de ses ions sur les mécanismes d'altération, et iii) la forte lixiviation des éléments alcalins quel que soit le pH.

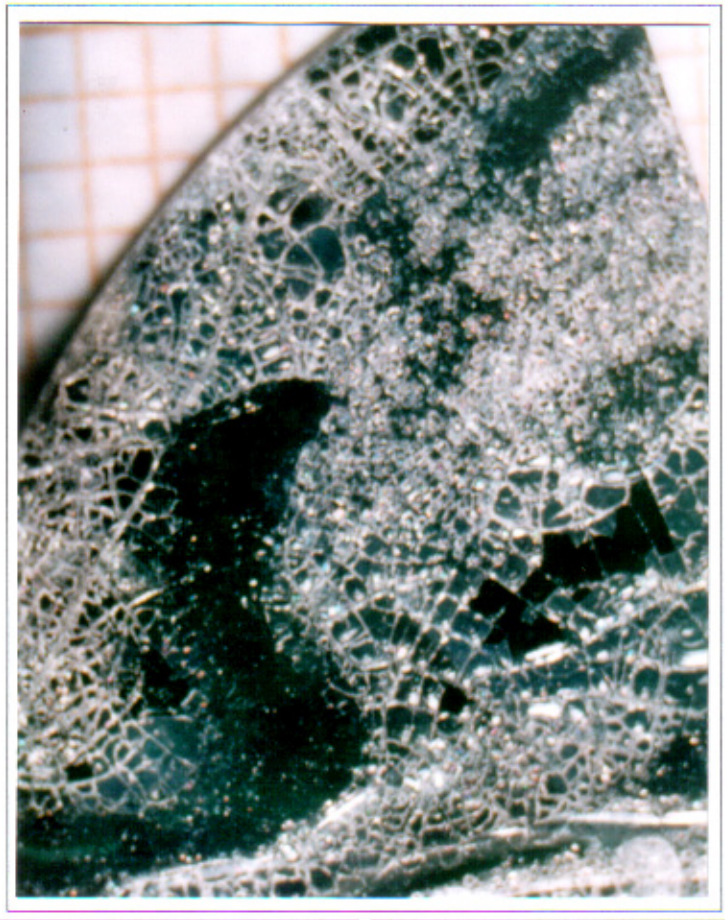
En l'état actuel, ces profils sont difficilement modélisables en termes de cinétiques d'altération, en raison de la méconnaissance d'un grand nombre de paramètres liés soit à la méthode analytique, soit aux mécanismes d'altération eux-mêmes. Ainsi, concernant les analyses à la sonde ionique, les vitesses d'abrasion, les rendements ioniques élémentaires sont autant de paramètres qui doivent être indexés en fonction de la nature, de la composition et des propriétés physiques de la matrice analysée (différences entre verre sain et verre altéré principalement, voir chapitre 3). Quant à la modélisation des cinétiques d'altération, elle nécessite de connaître précisément les mécanismes prépondérant aux différentes conditions d'altération (pH, température, composition du verre, etc.). A titre d'exemple, la modélisation des profils obtenus à pH neutre ou basique s'avère complexe dans la mesure ou plusieurs mécanismes entrent en jeu simultanément (dissolution, condensation, précipitations multiples). Enfin, les modèles disponibles dans la littérature sont basés sur l'altération de verres modèles simples (binaires ou ternaires), et sont par conséquent difficilement applicables dans le cas des verres multi-élémentaires de cette étude.

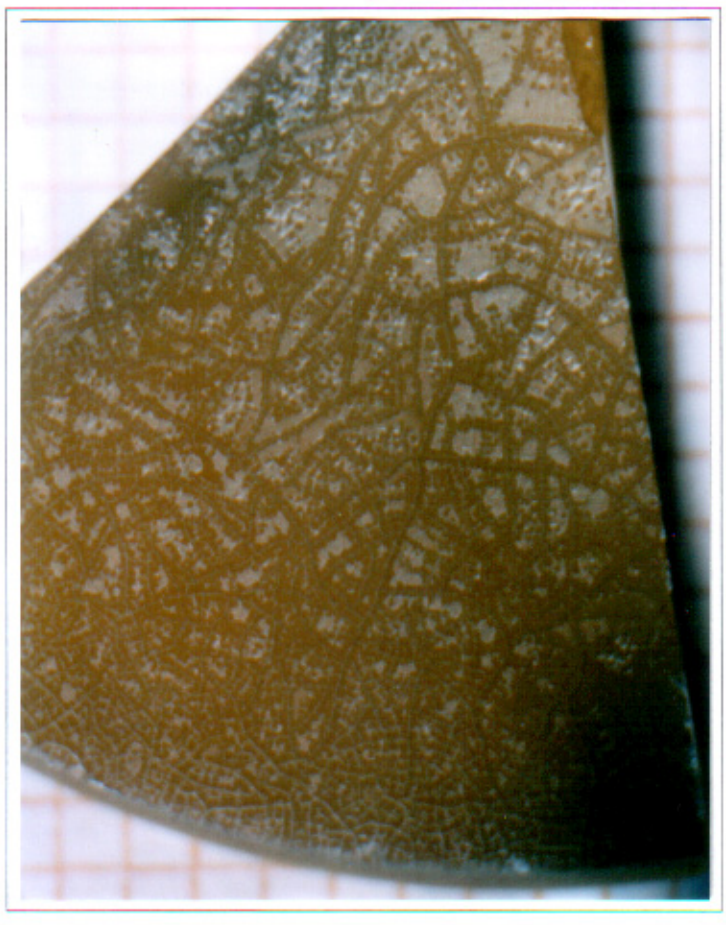
Planches photographiques relatives à l'altération expérimentale

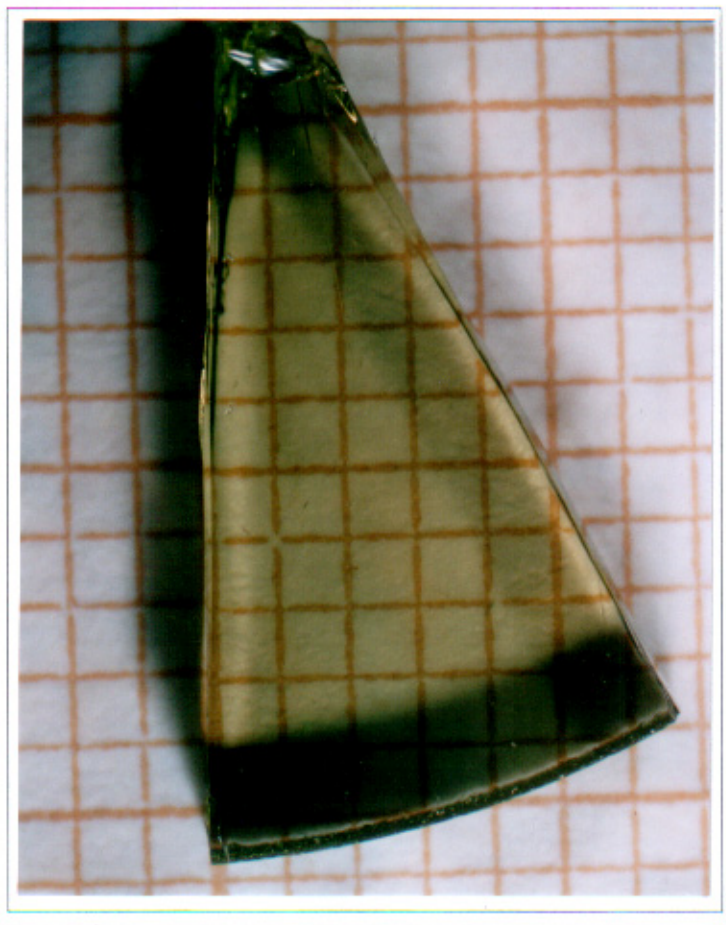
Photographie 1-1: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter la présence d'une pellicule d'altération fracturée.

Photographie 1-2: Etat de surface du verre à 70% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter la présence d'une pellicule d'altération rendant le verre opaque.

Photographie 1-3: Etat de surface du verre à 50% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter l'absence de pellicule d'altération visible.



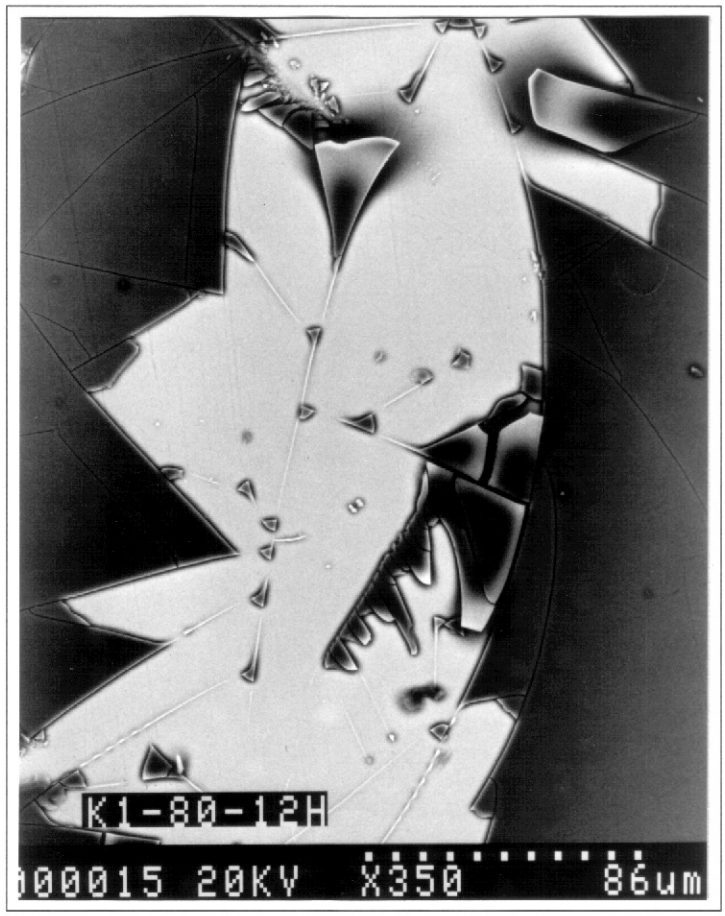


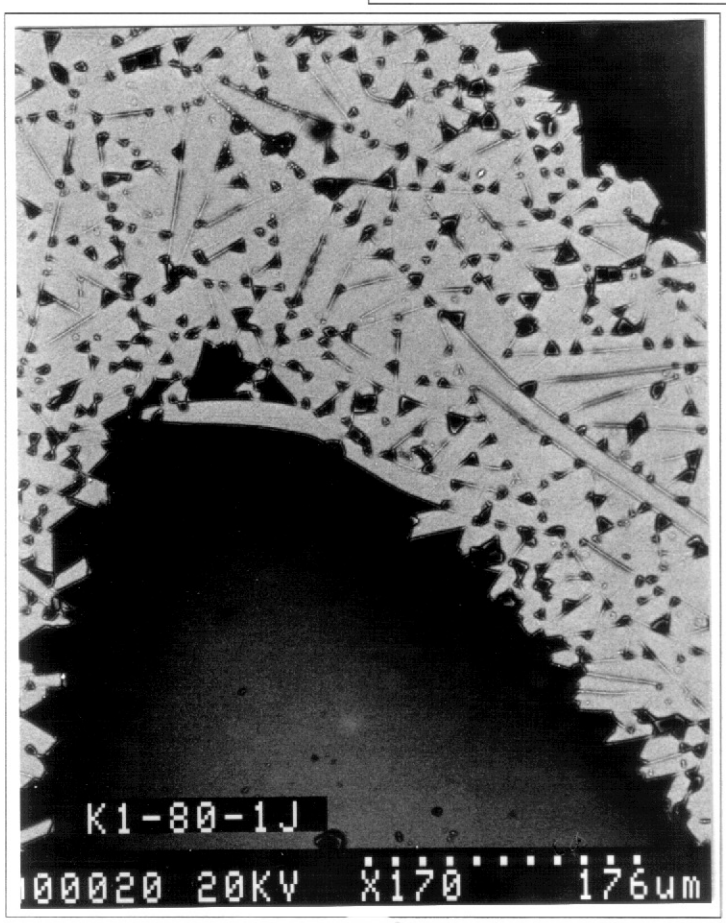


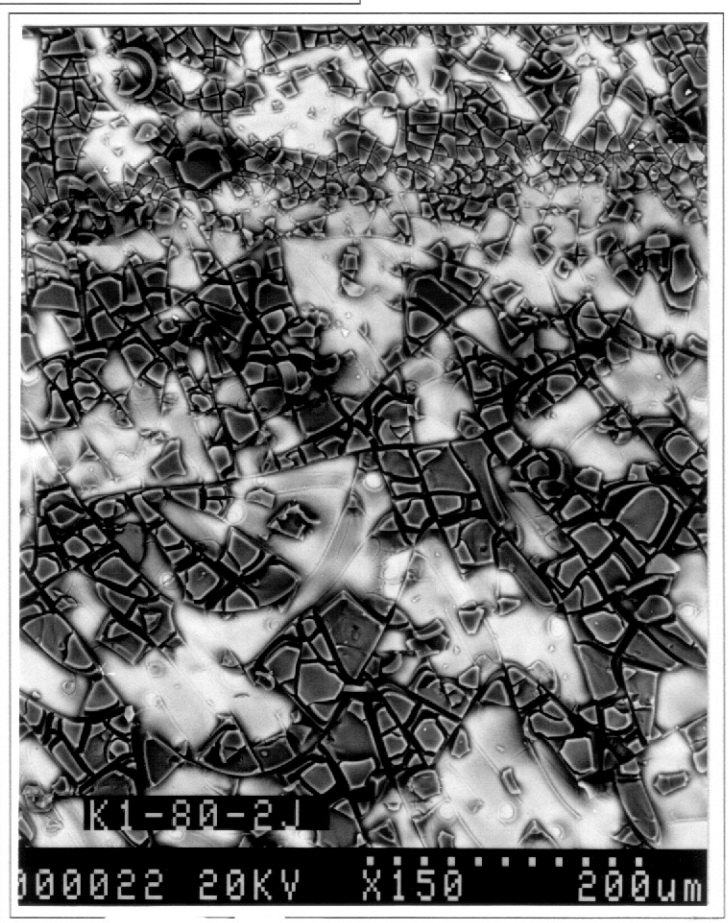
Photographie 1-4: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 12 heures. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 350. La pellicule d'altération apparaît en gris sur le cliché. Le verre sain est plus clair.

Photographie 1-5: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 1 jour. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 170.

Photographie 1-6: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 2 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 150.


K1-80-1H
000015 20KV X350 86um


K1-80-1J
000020 20KV X170 176um


K1-80-2J
000022 20KV X150 200um

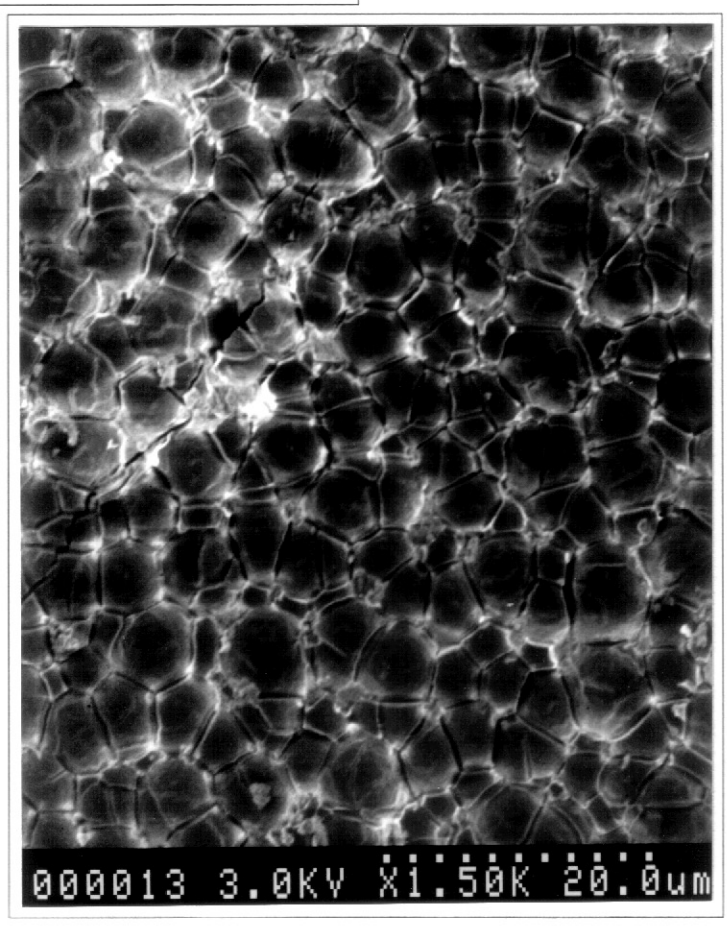
Photographie 1-7: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 4 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 250. Noter la présence d'une pellicule d'altération fortement fracturée

Photographie 1-8: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 40. Noter la présence d'une pellicule d'altération uniforme à la surface du verre.

Photographie 1-9: Etat de surface du verre 70% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 500. Noter la présence d'un réseau de fractures visible à fort grossissement.

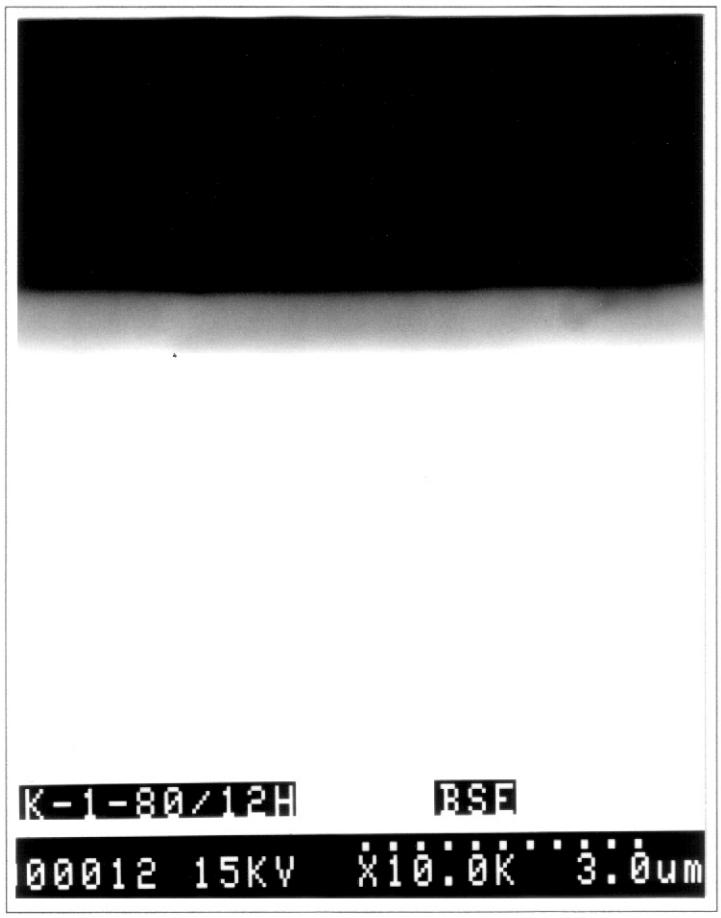

Kj-80-4.1
000024 30KV X250 120um

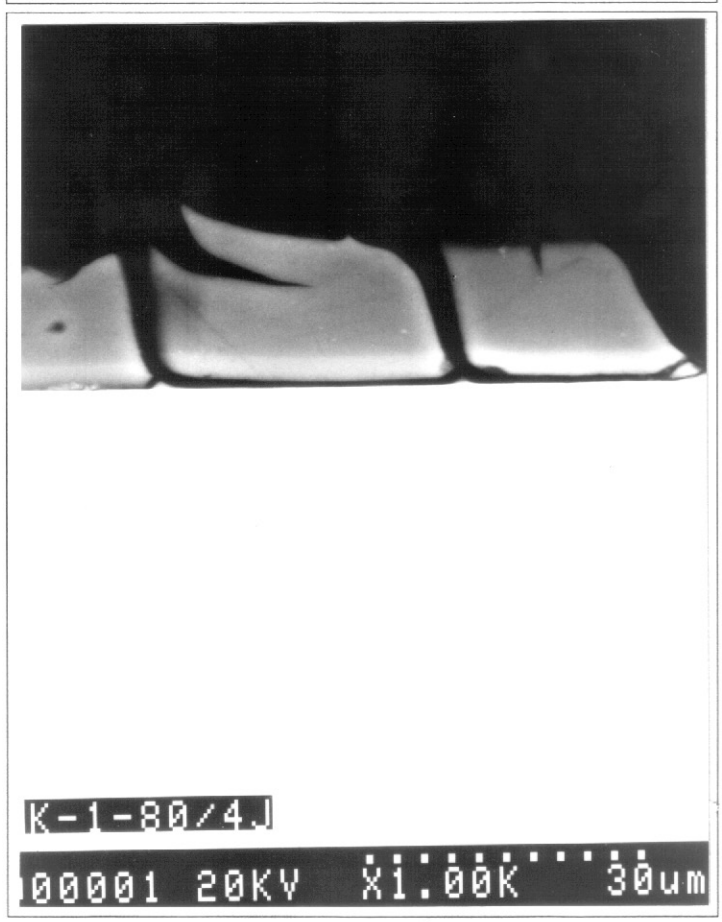

000002 20KV X40.0 .75mm


000013 3.0KV X1.50K 20.0um

Photographie 1-10: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 12 heures. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 10 000. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Le verre altéré est plus sombre et la surface du verre se trouve sur le haut du cliché.

Photographie 1-11: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 4 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 000. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter l'épaisseur importante de la pellicule d'altération par comparaison au cliché précédent.

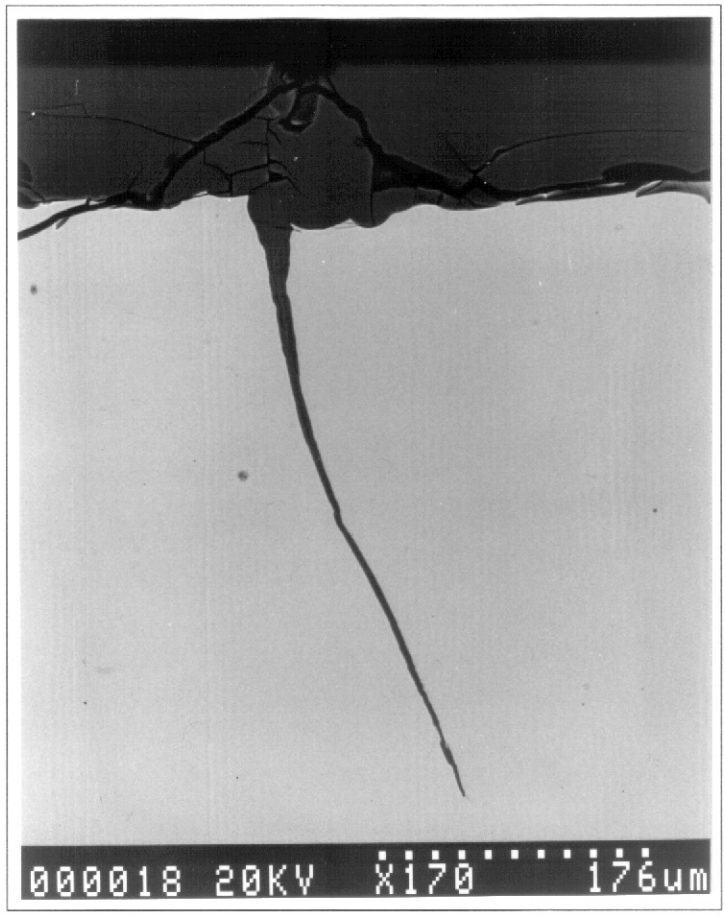

K-1-80/12H
BSE
00012 15KV X10.0K 3.0um

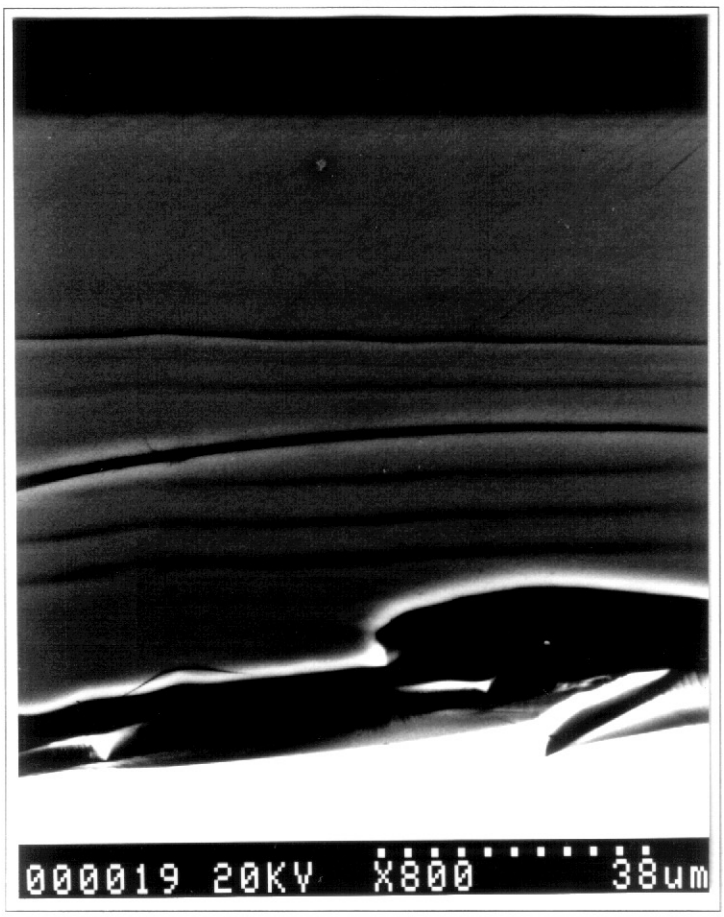

K-1-80/4J
00001 20KV X1.00K 30um

Photographie 1-12: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 170. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter la présence dans le verre sain d'une fracture vraisemblablement acquise lors du polissage.

Photographie 1-13: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=1, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 800. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter l'homogénéité de la pellicule d'altération ainsi que la présence d'une fine lamination à proximité de l'interface verre sain-verre altéré.

Photographie 1-14: Vue en section du verre 70% de cendres lixivié à pH=1, 80°C et pendant 56 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 500. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter la présence à la surface de cupules vraisemblablement liées à la dissolution de la pellicule d'altération.


000018 20KV X170 176um


000019 20KV X800 38um

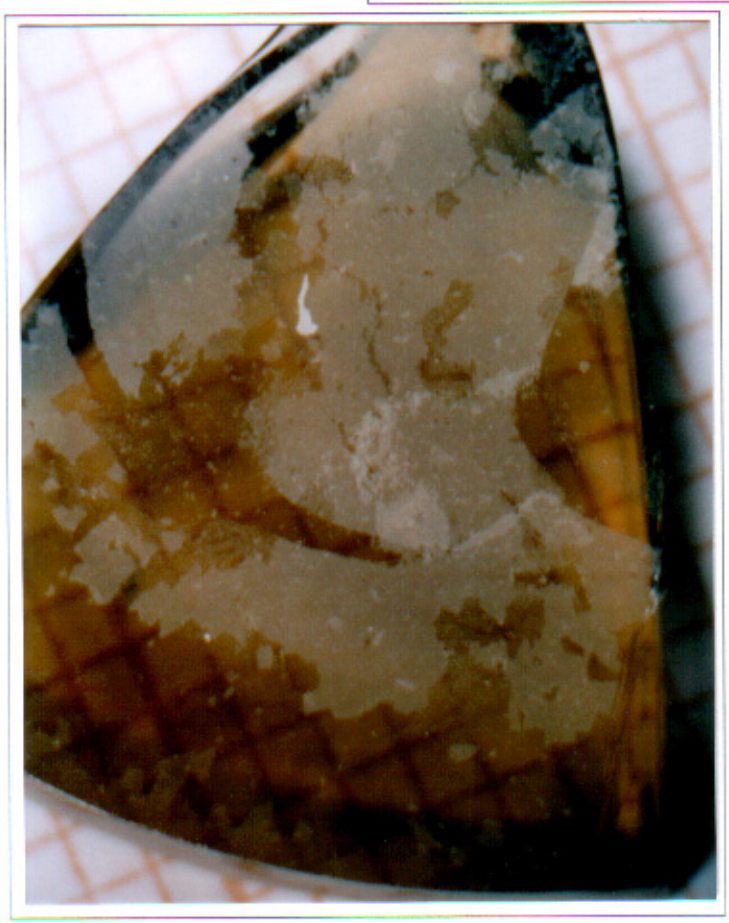

70-1-80/8S
00013 20KV X1.50K 20.0um

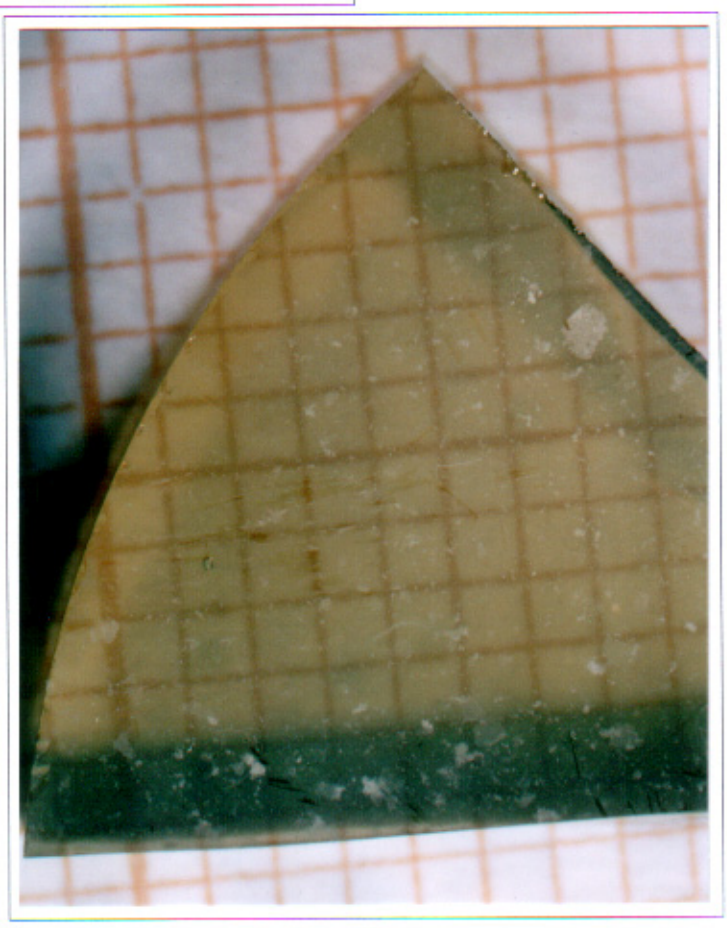
Photographie 1-15: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter l'opacification du verre liée à la présence d'une pellicule d'altération.

Photographie 1-16: Etat de surface du verre à 70% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm.

Photographie 1-17: Etat de surface du verre à 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm.



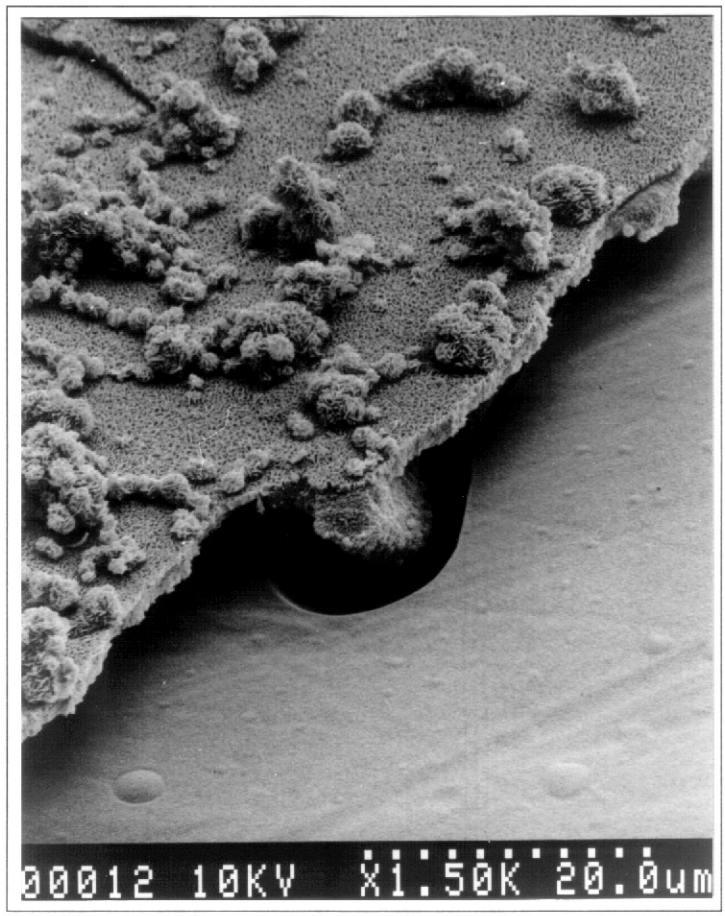


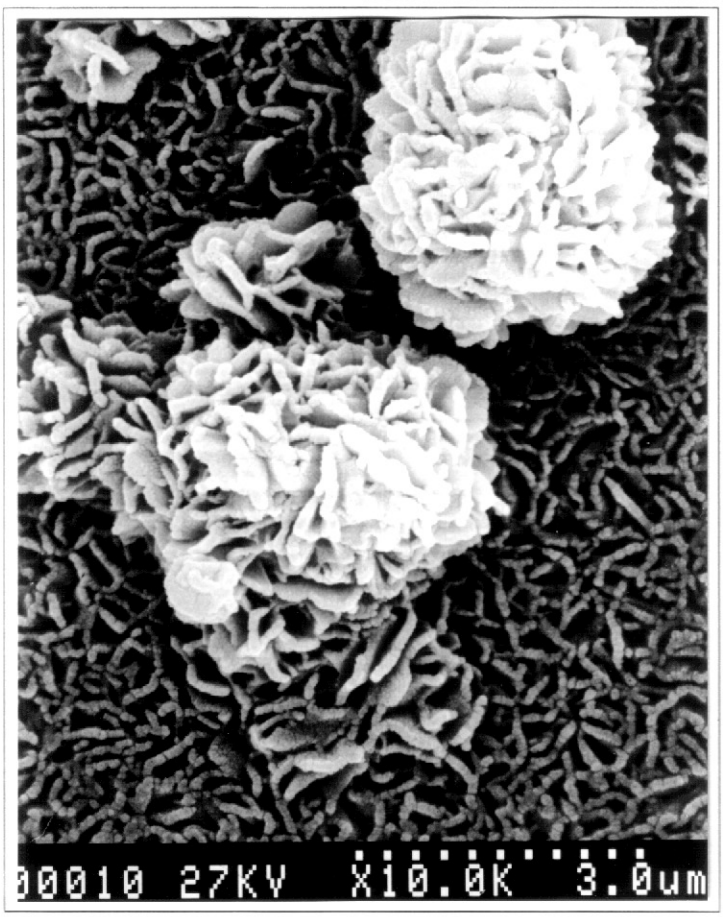


Photographie 1-18: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 500. Le verre sain est visible sous la pellicule d'altération. Noter l'organisation caractéristique de cette dernière.

Photographie 1-19: Détail de la pellicule d'altération du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 10 000.

Photographie 1-20: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=8, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 000. Noter la similitude avec les expériences à pH=ED.


00012 10KV X1.50K 20.0um

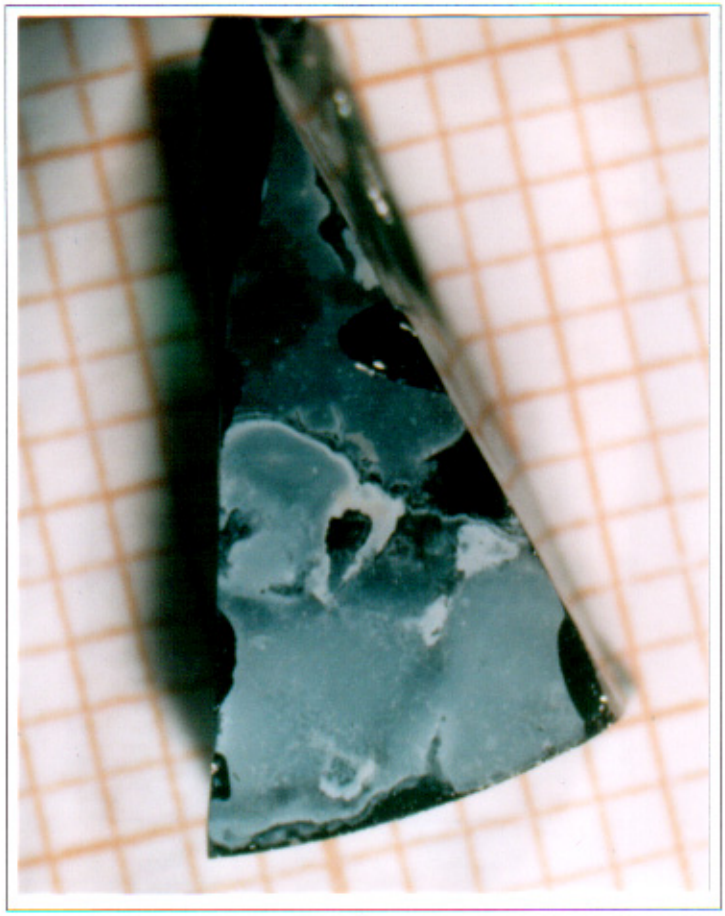

00010 27KV X10.0K 3.0um


00018 27KV X1.00K 30um

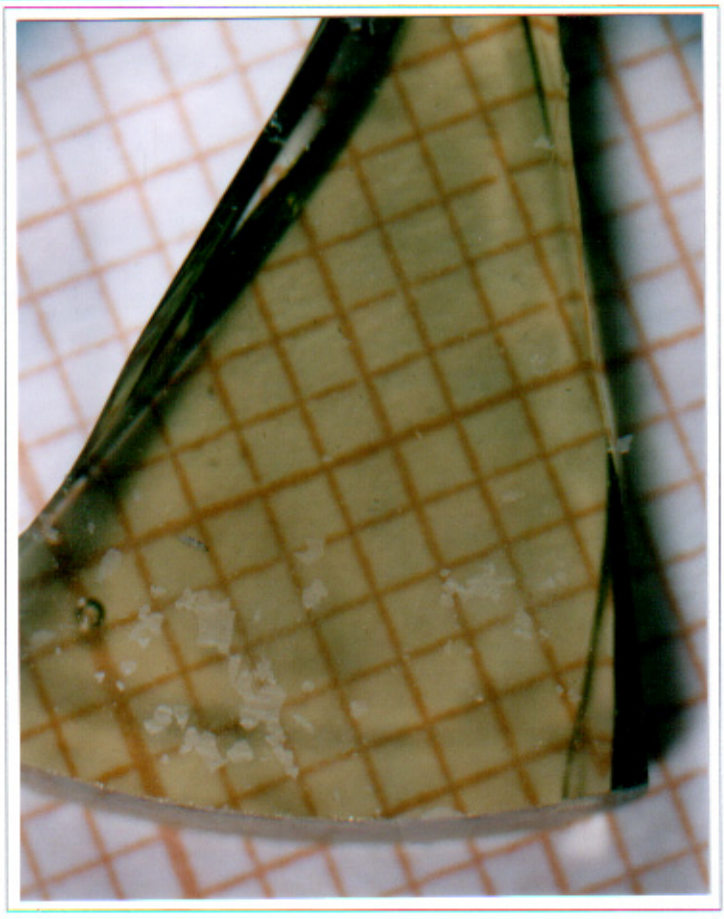
Photographie 1-21: Etat de surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. De façon similaire à pH=ED, une pellicule d'altération est responsable de l'opacification du verre.

Photographie 1-22: Etat de surface du verre à 70% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm.

Photographie 1-23: Etat de surface du verre à 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Les carrés en arrière plan ont une dimension de 1mm×1mm. Noter la faible extension de la pellicule d'altération par comparaison aux deux autres verres (Vit.K et 70% de cendres).







Photographie 1-24: Etat de surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 000. Le verre sain est visible sous la pellicule d'altération. Noter l'extrême finesse de celle-ci.

Photographie 1-25: Etat de surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 6 000.


000010 10KV X2.00K 15.0um

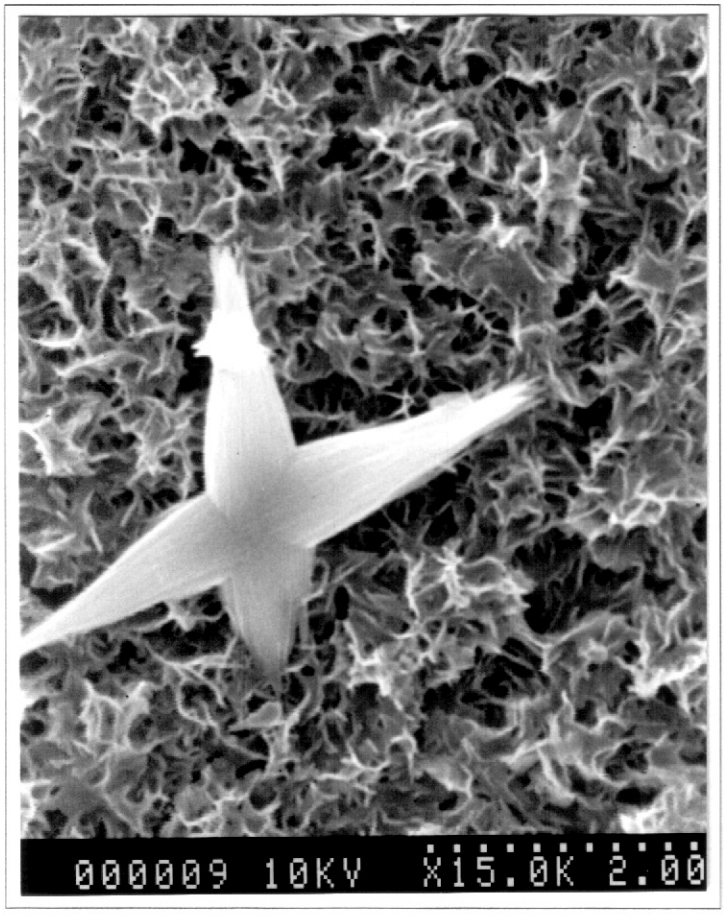

000012 10KV X6.00K 5.0um

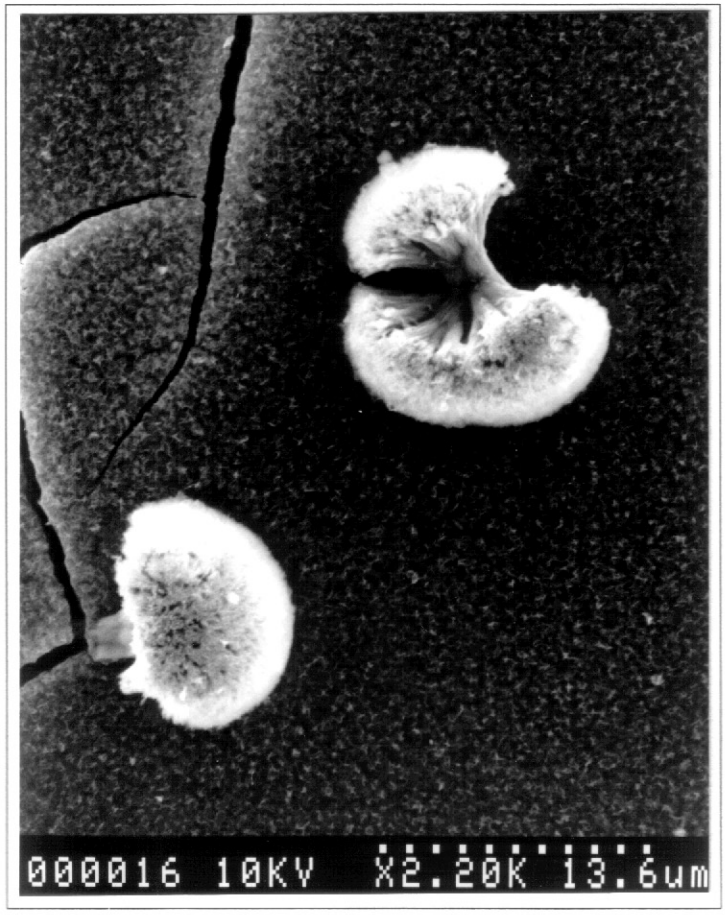
Photographie 1-26: Etat de surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 1 700. Noter la présence de petits cristaux de phosphates de calcium allongés et dispersés sur la surface

Photographie 1-27: Détail d'un cristal de phosphate de calcium cruciforme à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 15 000.

Photographie 1-28: Détail de cristaux de phosphates de calcium à la surface du verre 70% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 200. Noter la morphologie très différente de ces cristaux par rapport au cliché voisin.


000007 10KV X1.70K 17.6um

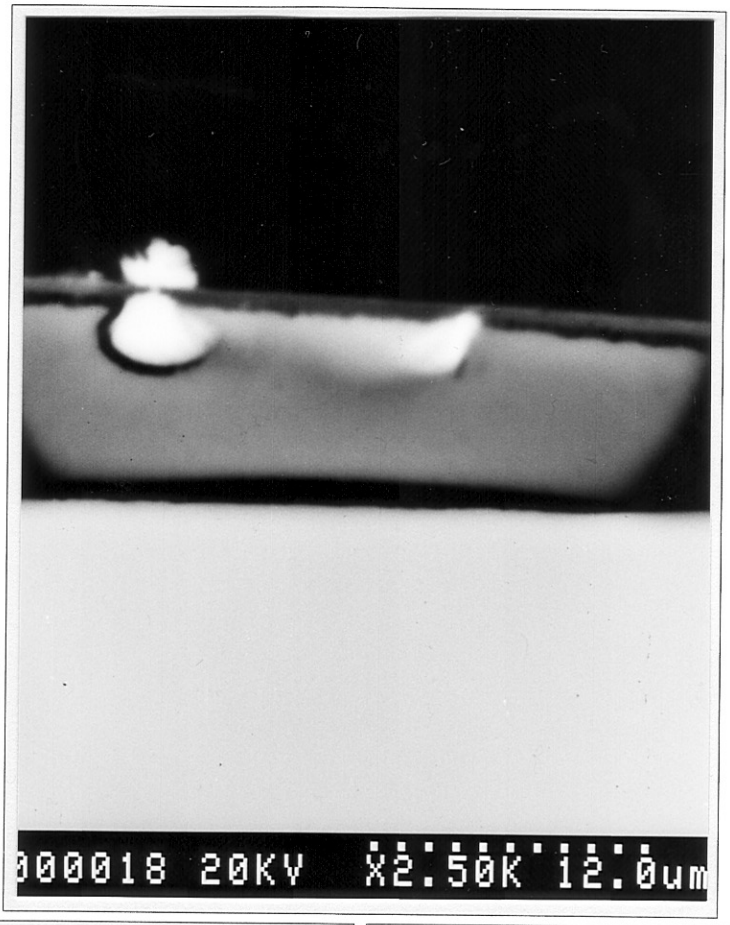

000009 10KV X15.0K 2.00

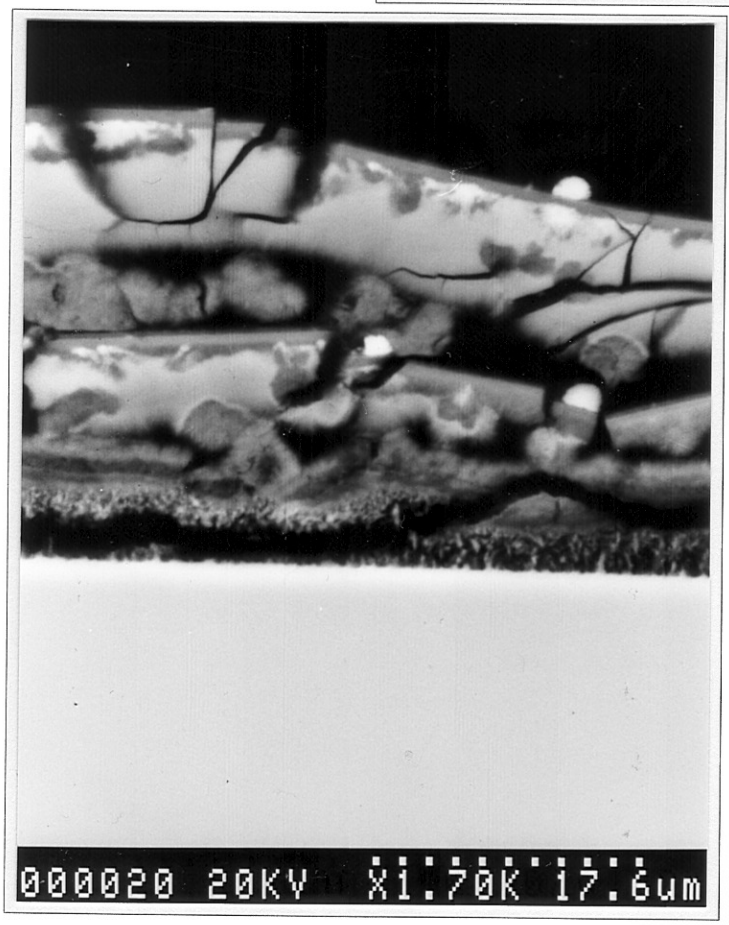

000016 10KV X2.20K 13.6um

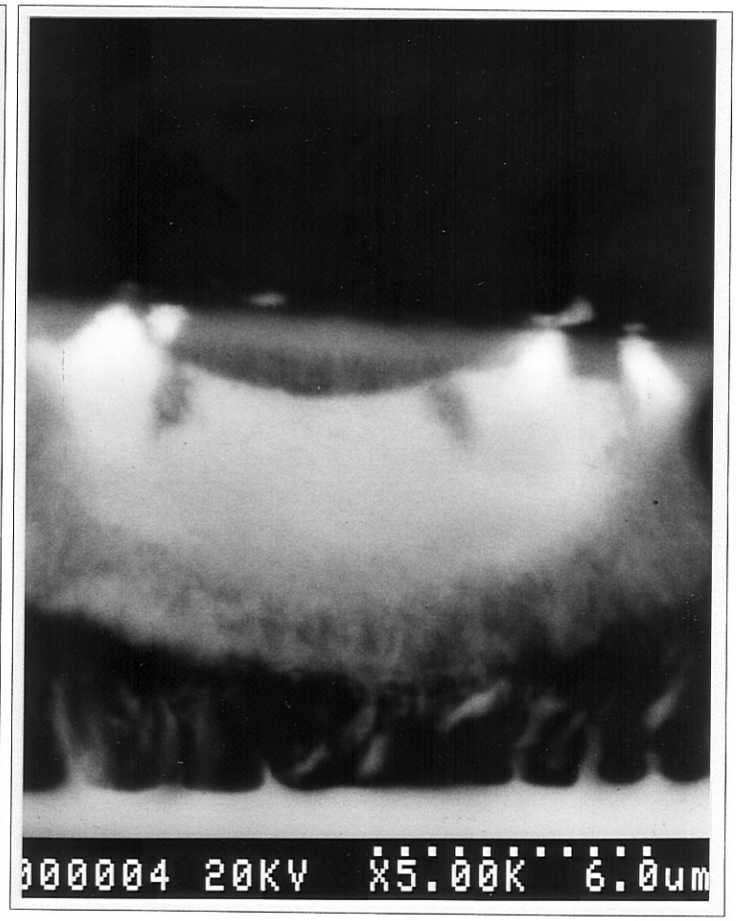
Photographie 1-29: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 2 500. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire). Noter la présence de cristaux de phosphates de calcium qui nucléent à partir de la pellicule d'altération.

Photographie 1-30: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=8, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 1 700. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché (partie claire).Noter l'organisation complexe de la pellicule d'altération.

Photographie 1-31: Vue en section du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C et pendant 181 jours. Cliché MEB en électrons rétrodiffusés au grossissement 5 000. Le verre sain se trouve sur le bas du cliché.


000018 20KV X2.50K 12.0um

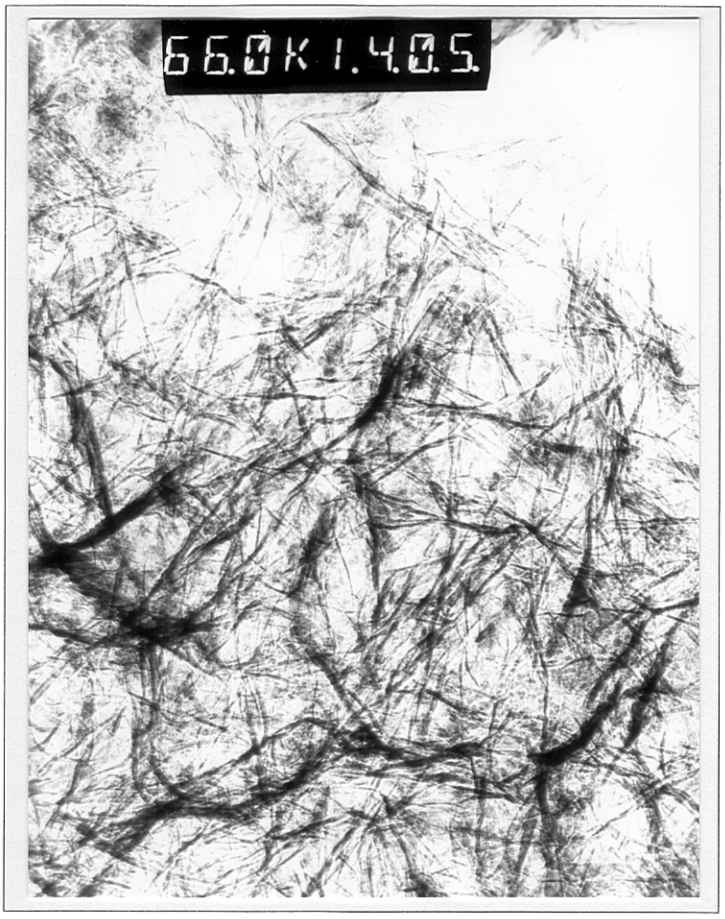

000020 20KV X1.70K 17.6um


000004 20KV X5.00K 6.0um

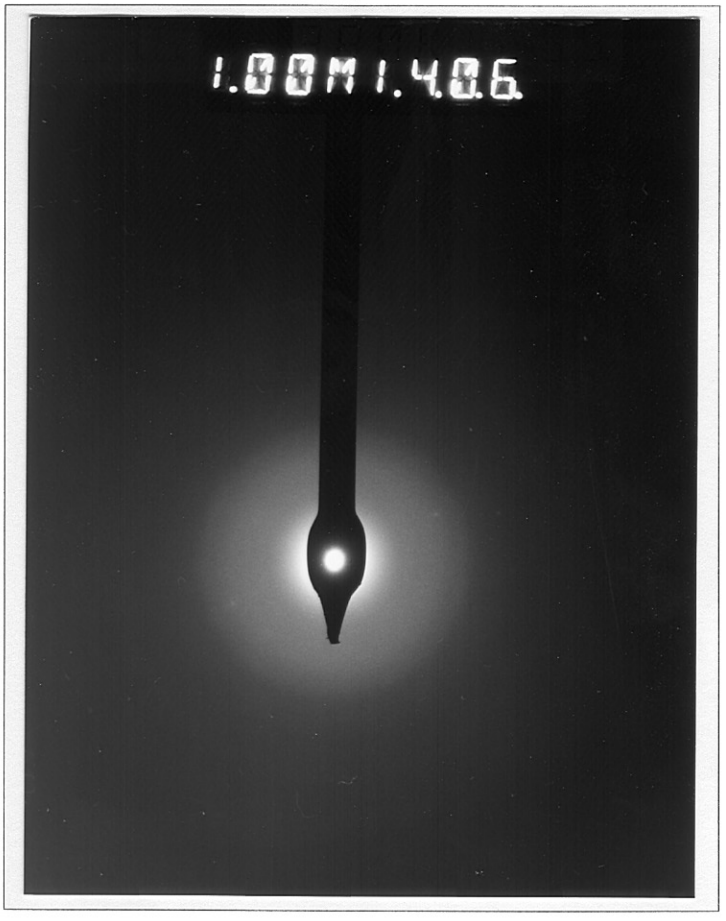
Photographie 1-32: Gel de silice à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 66 000.

Photographie 1-33: Gel de silice à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 38 000.

Photographie 1-34: Cliché de diffraction des électrons du gel de silice à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Le cliché révèle une structure amorphe.

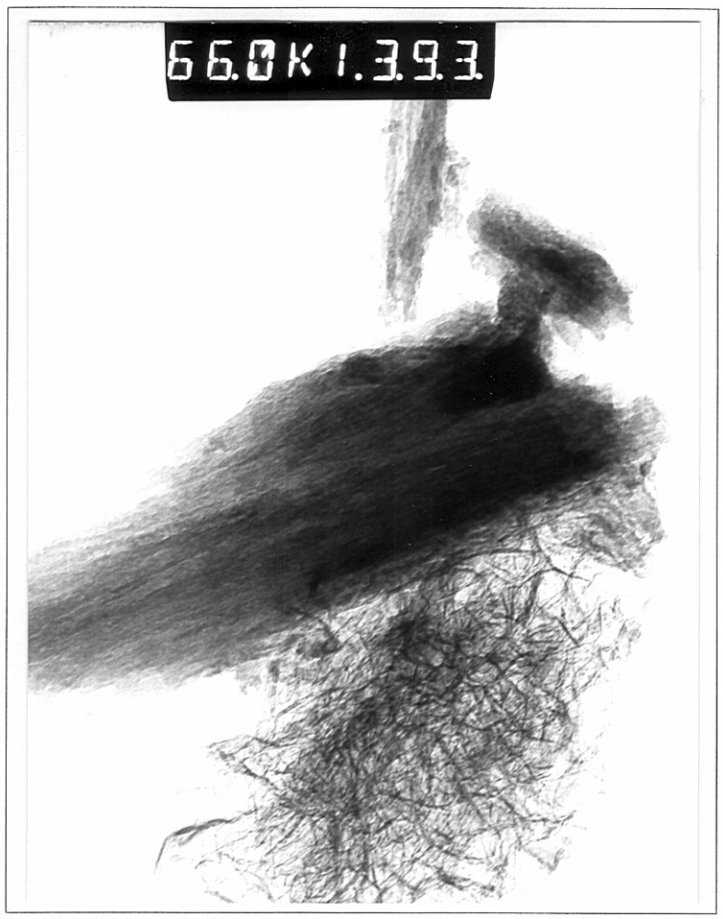

66.0K 1.4.0.5.

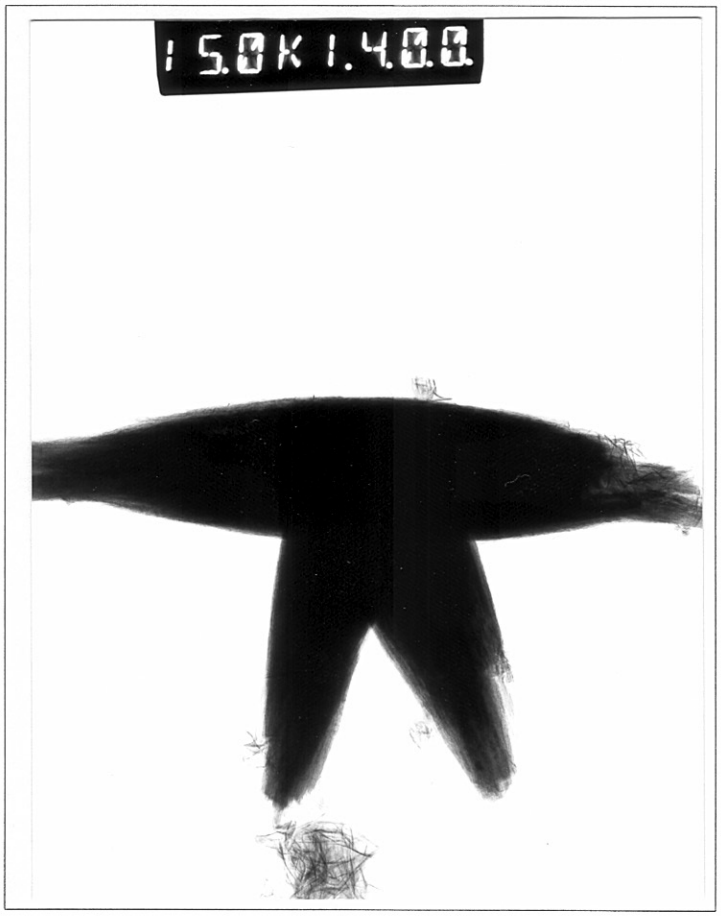

38.0K 1.2.3.5.


1.00M 1.4.0.6.

Photographie 1-35: Gel de silice et cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 70% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 66 000.

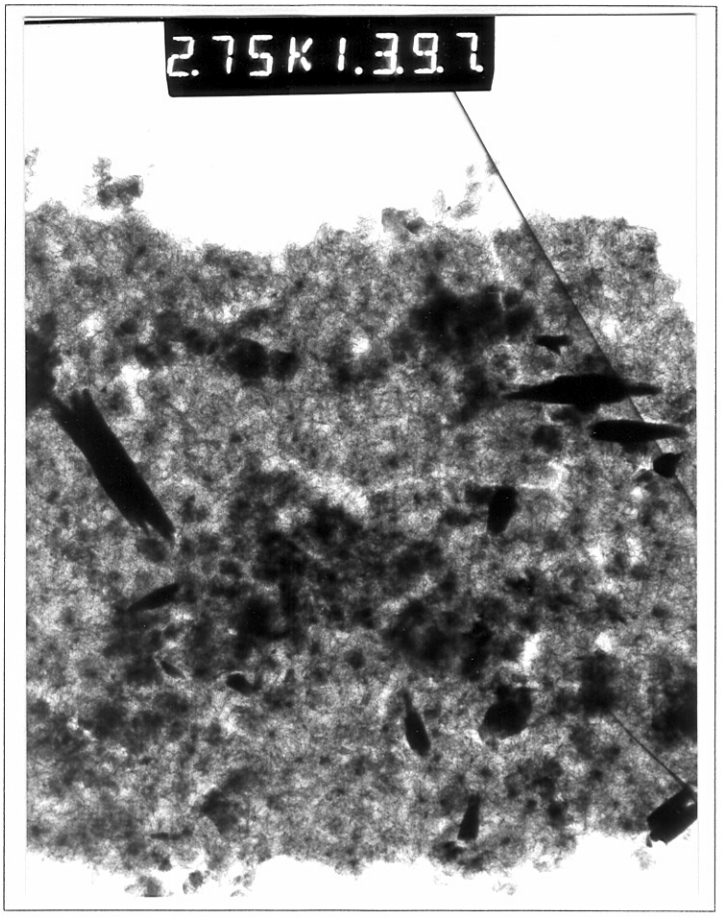
Photographie 1-36: Cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 15 000.

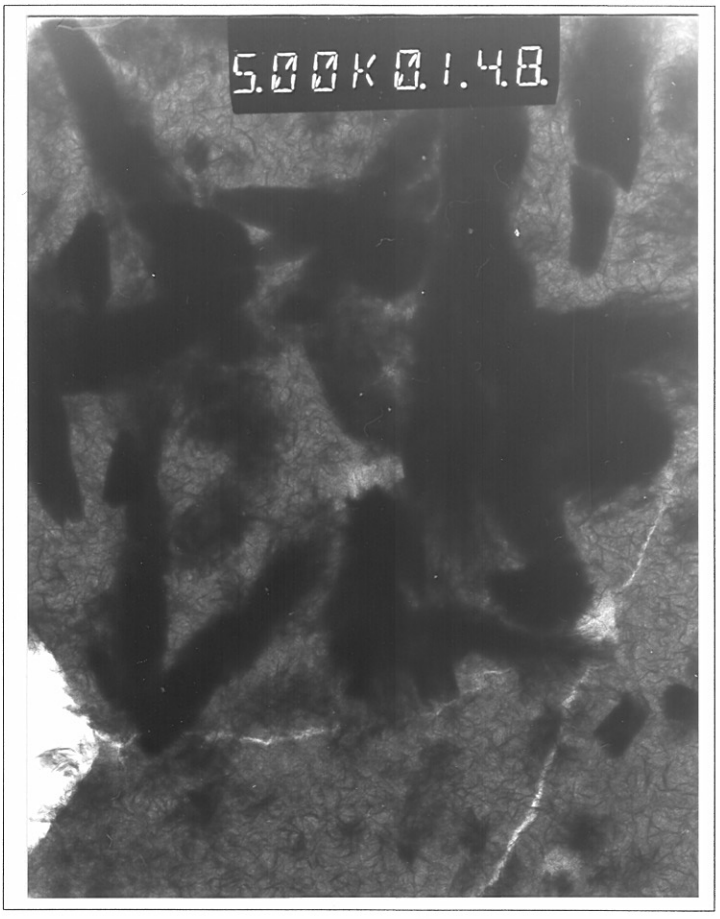

66.0K 1.3.9.3.


15.0K 1.4.0.0.

Photographie 1-37: Gel de silice et cristaux de phosphates de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 2 750.

Photographie 1-38: Gel de silice et cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 5 000.


275K 1.3.9.7


5.00K 0.1.4.8.

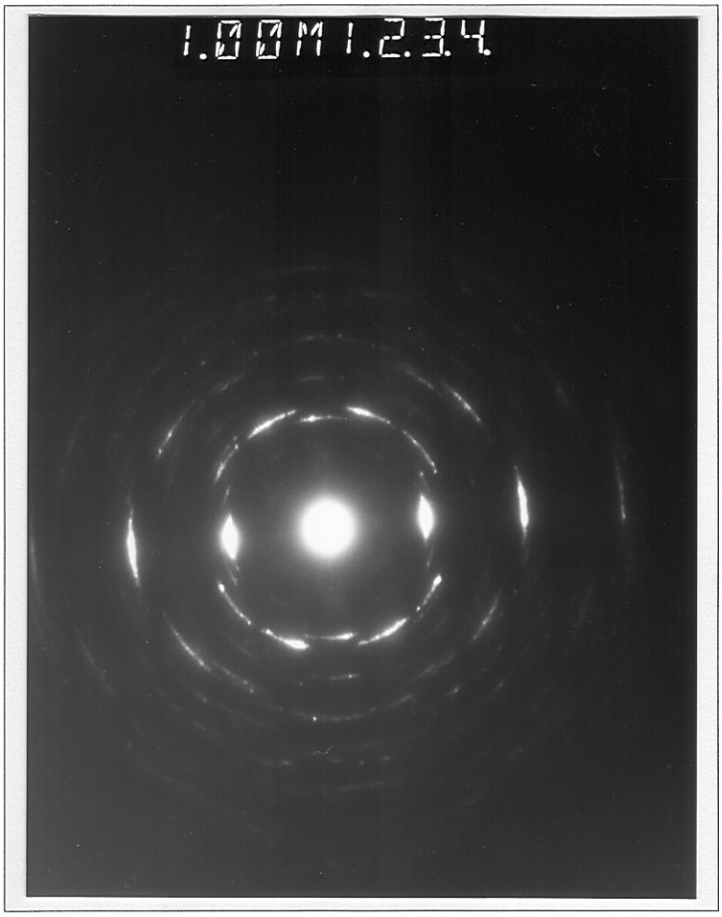
Photographie 1-39: Détail d'un cristal de phosphate de calcium à la surface du verre Vit.K lixivié à pH=10, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 88 000.

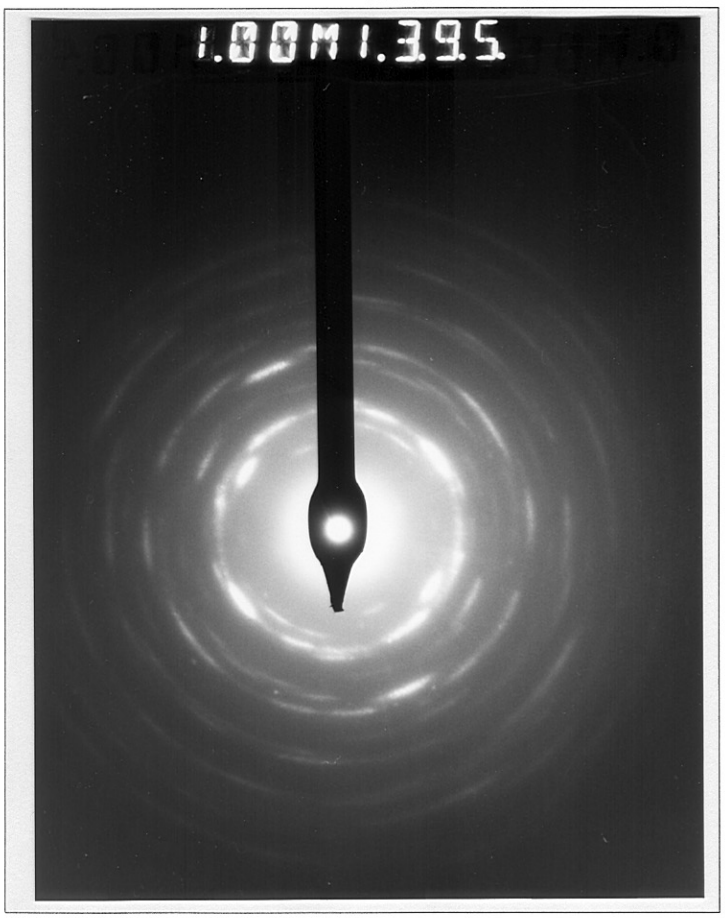
Photographie 1-40: Détail d'un cristal de phosphate de calcium à la surface du verre 50% de cendres lixivié à pH=ED, 80°C pendant 181 jours. Cliché MET au grossissement 88 000.

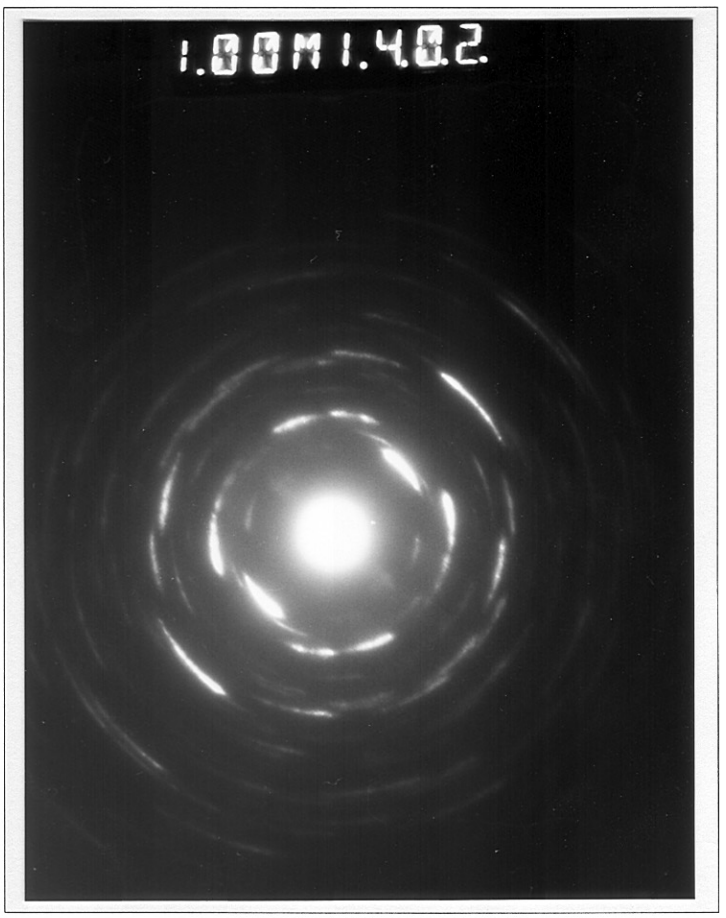

88.0K 1.4.0.8.


88.0K 1.4.0.3.

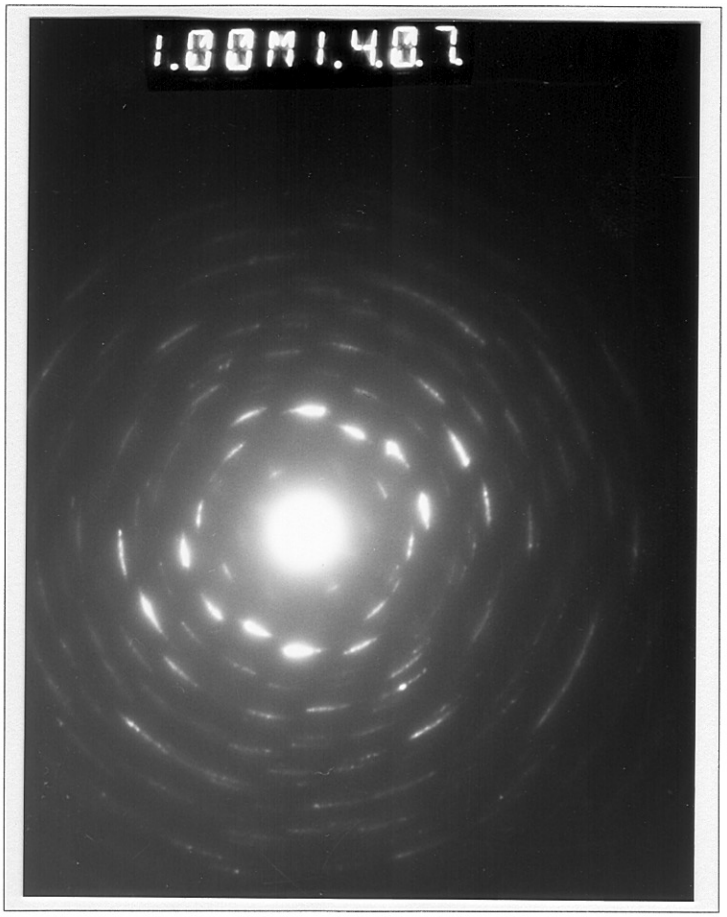
Photographie 1-41: Clichés de diffraction des électrons des cristaux de phosphates de calcium à la surface des verres Vit.K (cliché 1234), 70% de cendres (cliché 1395) et 50% de cendres (cliché1402) lixiviés à pH=ED, 80°C pendant 181 jours.

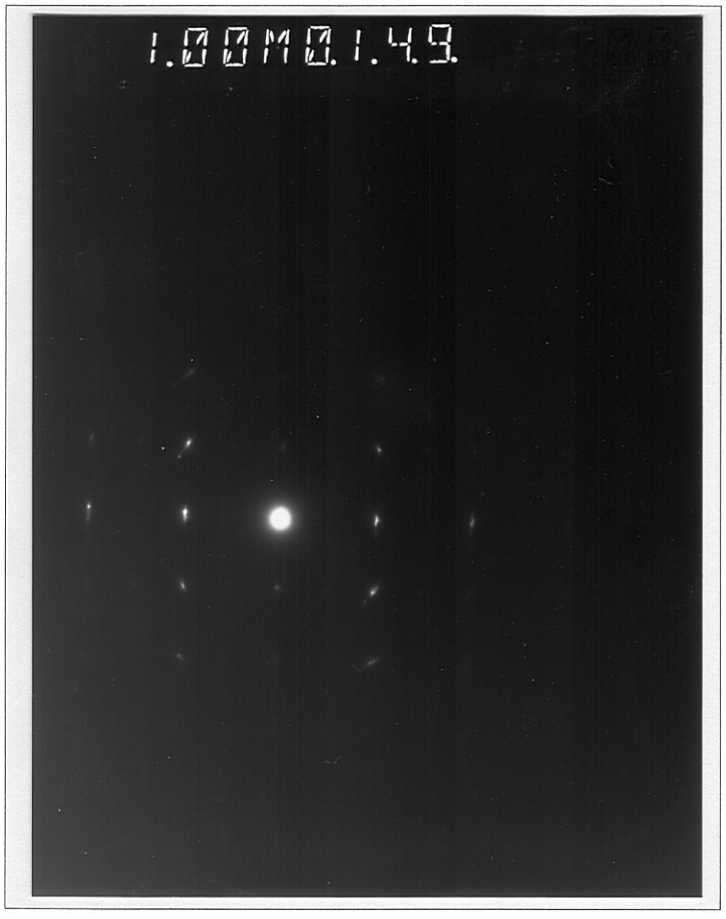

1.00M1.2.3.4.

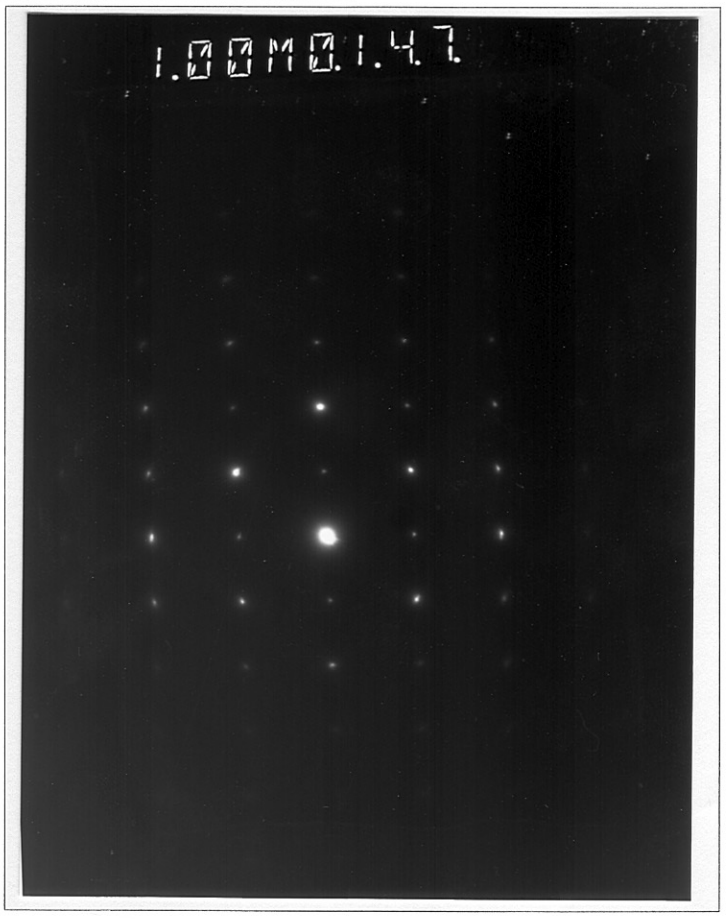

1.00M1.3.9.5.


1.00M1.4.0.2.

Photographie 1-42: Clichés de diffraction des électrons des cristaux de phosphates de calcium à la surface des verres Vit.K (cliché 1407), 70% de cendres (cliché 149) et 50% de cendres (cliché147) lixiviés à pH=10, 80°C pendant 181 jours.


1.00M1.4.7


1.00M0.1.4.9


1.00M0.1.4.7

Chapitre 7:
Contribution de l'étude des vitraux médiévaux au comportement à long terme des verres de confinement

1. Contribution de l'étude des vitraux médiévaux au comportement à long terme des verres de confinement

Les chapitres précédents étaient consacrés à la caractérisation de verres altérés expérimentalement et de vitraux médiévaux altérés en conditions naturelles. Les deux approches ont permis de mettre en évidence la présence de pellicules d'altération dont les compositions chimique et minéralogique ont été déterminées. De plus, l'analyse des lixiviats et la réalisation de bilans globaux de l'altération des vitraux médiévaux ont également permis de quantifier les taux de relâchement élémentaires et les vitesses globales de corrosion des différents verres en fonction de leurs conditions d'altération. Il devient maintenant intéressant de comparer les résultats obtenus à partir des différentes approches (analogique et expérimentale) afin de vérifier la validité des expériences de laboratoire dans leur prédiction de l'altération en conditions naturelles.

1.1. Comparaison entre altération naturelle et altération expérimentale

1.1.1. Structure des pellicules d'altération

Les faces externes des vitraux sur verrières soumises aux agents météoriques présentent à leur surface une pellicule d'altération constituée d'un gel amorphe recoupé de micro-fractures remplies de produits précipités de type sulfates ou carbonates. La pellicule est également caractérisée par des figures en doigt de gant à l'interface verre sain-verre altéré montrant le contrôle de la fracturation sur l'avancée de l'altération. La pellicule, bien que fracturée, est toutefois relativement bien adhérente au verre sain. Les mêmes caractéristiques sont observables sur les faces internes des vitraux soumis aux eaux de condensation, les principales différences résidant dans la faible extension des figures d'altération limitées à des piqûres éparses et à de rares puits de corrosion de faible profondeur.

Les vitraux archéologiques soumis aux agents altérants des sols, développent à leur surface une pellicule d'altération épaisse, de texture relativement homogène et dépourvue de fracturation. Cette pellicule est principalement constituée d'une alternance régulière de deux phases de composition différente (un gel de silice hydraté et un phosphate de calcium) à laquelle est surimposée une phase d'oxyde de manganèse à proximité de la surface ou dans les

rares micro-fractures. Elle est de plus très adhérente au verre sain. La persistance des grisailles (peinture vitrifiée) à la surface démontre également que l'altération est isovolumique.

Les expériences de lixiviation menées en mode statique sur monolithes ont révélé la présence d'une pellicule de corrosion qui a été étudiée après une altération de 181 jours à 80°C. Deux types de pellicules peuvent être distingués selon les conditions de pH initial de la solution. D'une part, à pH=1, les verres les moins polymérisés (Vit.K et 70% de cendres) possèdent une pellicule d'altération de texture homogène, et adhérente au verre sain. Un réseau de micro-fractures est visible à la surface. D'autre part, à pH neutre à basique, tous les verres modèles étudiés présentent une pellicule semblable qui se desquame facilement. Cette pellicule est texturalement très hétérogène en raison de la présence de deux phases principales, un gel de silice hydraté et amorphe, et un phosphate de calcium cristallisé de type hydroxyapatite. Ces observations révèlent par conséquent des structures très différentes, dépendantes des conditions d'altération.

Aucune des structures des pellicules d'altération développées en conditions expérimentales (mode statique) ne ressemble à celles rencontrées en conditions d'altération par les agents atmosphériques. Ces différences peuvent être attribuées au fait que ces expériences ne reproduisent en aucun cas les conditions naturelles subies par les vitraux sur verrières (amplitudes thermiques, variations d'hygrométrie, contraintes mécaniques, etc.). Par contre, ces expériences semblent mieux reproduire les structures visibles sur les verres archéologiques: front d'altération plan et continu, absence de contrôle de la fracturation sur l'avancée de l'altération, pellicules d'altération multiphasées, alternance des phases. Ces similitudes peuvent être comprises en considérant que l'altération dans le sol se produit en milieu le plus souvent aqueux.

Toutefois, des différences notables peuvent être mises en évidence. D'une part, les premiers stades de l'altération en conditions naturelles sont caractérisés par le développement de micro-puits de corrosion à la surface, qui coalescent lorsque l'altération progresse. Or, les expériences en laboratoire n'ont pas permis de mettre en évidence ce type de configuration, même pour les temps d'altération les plus courts. Ceci peut être attribué à des modes de confection différents entre les verres modèles et les vitraux médiévaux, induisant des états de surface différents (qualité du poli, fractures de Griffith, etc.), des défauts ponctuels (bulles, infondus, accumulation des contraintes de trempe, etc.) responsables d'une corrosion localisée. L'activité des micro-organismes ne doit pas non plus être négligée dans ce cas. D'autre part, il est à noter que les propriétés mécaniques sont très différentes selon les modes

d'altération. Les vitraux médiévaux présentent en général une pellicule d'altération cohérente et peu friable par comparaison aux verres modèles altérés au laboratoire, à l'exception des verres altérés à pH=1. Ces disparités sont à relier très vraisemblablement aux différences i) de mécanismes de formation de la pellicule d'altération (gel résiduel ou recondensation *in situ* contre précipitation après mise en solution), ii) de composition chimique des phases la constituant (voir infra), et iii) de degré de cristallinité des phases néoformées. Ce dernier argument est particulièrement bien illustré par la variabilité de cristallinité des phosphates qui sont cristallisés et micrométriques en conditions expérimentales, et cryptocristallins et sub-nanométriques en conditions d'altération dans le sol. Enfin, excepté à pH=1 où des oscillations de composition évoquent un début de lamination, les expériences d'altération n'ont pas permis de reproduire la lamination observée sur les vitraux archéologiques. L'ensemble de ces observations texturales et rhéologiques confirme l'influence importante des conditions d'altération sur les mécanismes de formation des pellicules. Enfin, aussi bien pour les vitraux médiévaux que pour les différents verres modèles étudiés, la structure et la texture de la pellicule sont peu influencées par la composition du verre de départ. Pour un même mode d'altération, seule l'épaisseur de la pellicule varie considérablement avec la composition chimique du verre.

1.1.2. Compositions chimique et minéralogique

1.1.2.1.Comparaison expériences de lixiviation / verres archéologiques

L'ensemble des vitraux archéologiques potassiques étudiés présente une pellicule d'altération composée à environ 80 à 90% d'un gel de silice hydraté, à environ 7 à 16% d'une phase de phosphate de calcium de type hydroxyapatite et à environ 2 à 4% d'une phase d'oxyde de manganèse. Les expériences de lixiviation menées sur monolithes ont permis de mettre en évidence, pour une altération à pH neutre à basique et pour les trois verres étudiés, deux phases dominantes qui sont un gel hydraté riche en silice ainsi qu'une phase souvent cristallisée de type hydroxyapatite. Par conséquent, d'un point de vue chimique et minéralogique, l'altération des vitraux archéologiques semble se rapprocher des expériences menées en milieu neutre à basique.

1.1.2.1.1.Le gel de silice hydraté

A première vue, la présence d'un gel de silice et d'une phase de phosphate de calcium semble être caractéristique de l'altération des verres en conditions de pH neutre à basique. Cependant, une étude détaillée de la composition des différentes phases constituant la pellicule d'altération révèle des différences significatives selon que le verre a été altéré en conditions naturelles ou expérimentales. Le Tableau 1-1 récapitule les compositions chimiques des gels de silice analysés sur certains vitraux archéologiques potassiques de Digne et de Rouen, ainsi que sur le verre Vit.K, altéré à 80°C et à pH=1, ED et 10 pendant 181 jours. Excepté pour pH=1, la composition du gel de l'ensemble de ces verres est caractérisée par des concentrations élevées en Si et Al et des concentrations faibles en Na et K. Il existe cependant des différences importantes entre le gel du verre Vit.K et celui des vitraux archéologiques. La Figure 1-1 représente le rapport des concentrations élémentaires du gel sur celles du verre sain ($[i]_{gel}/[i]_{vs}$). La partie grisée représente les valeurs du rapport inférieures à 1 pour lesquelles l'élément est appauvri dans le gel par comparaison au verre sain. A pH=ED et 10, si Al, Fe, Ca, Na, K et Ti présentent des comportements voisins de ceux observés dans les vitraux archéologiques, Mg, Mn et particulièrement Si, se comportent par contre différemment selon les modes d'altération. Ainsi, magnésium et manganèse sont très enrichis (×3-4 par rapport au verre sain) dans le gel obtenu expérimentalement, tandis que le silicium est plus enrichi (×1-2 par rapport au verre sain) dans le gel des verres archéologiques. Nickel, zinc et plomb présentent par ailleurs des comportements contrastés. Il est à noter que le gel développé à pH neutre à basique sur les verres 50 et 70% de cendres présente des caractéristiques similaires à celui développé sur Vit.K avec cependant des enrichissements plus marqués en Mn, Fe, Mg et Ti (Voir chapitre 6.3.2). A pH=1, le gel de silice est enrichi en Si et Ti et pauvre en Mn, Mg Ca, K et P, en accord avec le gel des verres archéologiques. Des différences importantes quant aux teneurs en Al et Fe sont toutefois observables.

Ces comparaisons démontrent que s'il est possible de reproduire expérimentalement un gel de silice hydraté, celui-ci présente toutefois des différences significatives de composition avec le gel développé en conditions d'altération dans le sol, et ce, quelles que soient les conditions de pH des expériences.

Oxyde %	DV	DB	DR	RVF	RId	Vit.K, pH=10	Vit.K, pH=ED	Vit.K, pH=1
SiO_2	86,8	85,9	89,1	77,3	87,5	61,0	55,1	87,8
Al_2O_3	3,3	6,7	3,8	11,7	5,9	6,1	6,3	0,23
Fe_2O_3	1,3	2,5	1,5	1,1	0,6	4,1	2,0	0,45
MnO_2	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	0,7	*2,9*	*3,9*	l.d.
MgO	0,8	0,5	0,7	0,4	0,2	*13,2*	*20,5*	0,09
CaO	2,4	0,9	2,7	3,4	3,4	6,2	3,0	0,16
Na_2O	0,1	0,6	0,2	1,1	0,2	1,8	0,1	l.d.
K_2O	0,5	1,6	0,4	1,7	0,7	0,4	0,4	0,09
TiO_2	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	1,6	0,7	0,26
P_2O_5	0,2	l.d.	0,2	l.d.	0,2	0,4	0,1	1,0
Ni ppm	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	740	l.d.	n.d.
Pb ppm	3000	l.d.	1300	l.d.	l.d.	l.d.	3000	l.d.
Zn ppm	1800	2400	l.d.	l.d.	l.d.	*20400*	*33500*	l.d.

Tableau 1-1: Comparaison des compositions du gel de silice analysé sur les verres archéologiques de Digne (DV, DB, DR) et Rouen (RVF, RId) et sur le verre Vit.K altéré à 80°C pendant 181 jours et à pH=ED et 10. l.d.: limite de détermination. Analyses par sonde électronique ou MET. Les compositions ont été calculées sur une base anhydre.

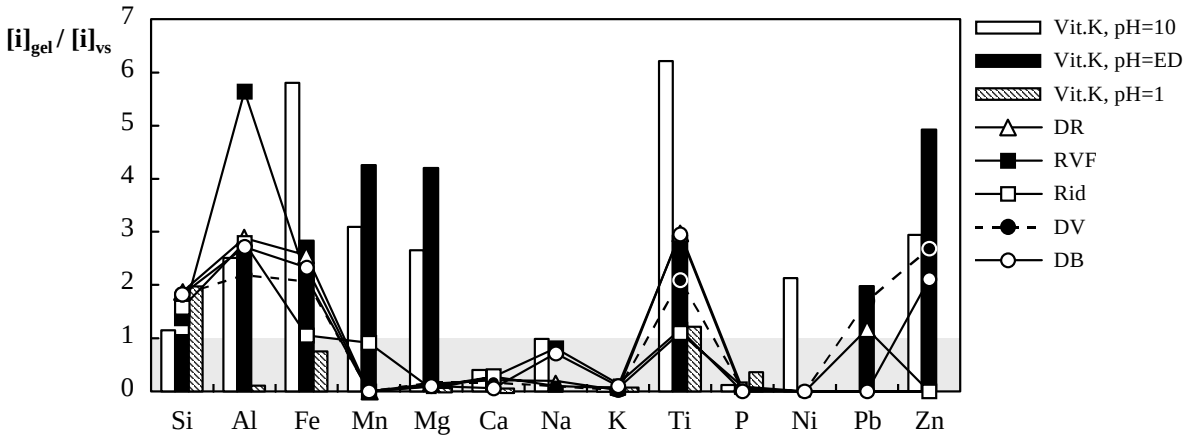


Figure 1-1: Concentrations atomiques du gel de silice hydraté normalisées aux concentrations atomiques dans le verre sain. Comparaison entre le gel des vitraux archéologiques de Digne et Rouen et celui du verre Vit.K altéré pendant 181 jours à 80°C et pH=1, ED et 10.

1.1.2.1.2.La phase de phosphate de calcium

Une seconde phase, identifiée comme étant un phosphate de calcium, est également présente dans les pellicules d'altération des vitraux médiévaux et des verres altérés expérimentalement à pH neutre à basique. La composition de cette phase est reportée dans le Tableau 1-2 pour les vitraux archéologiques de Digne et Rouen ainsi que pour le verre Vit.K altéré pendant 181 jours à 80°C et pH=ED et 10. Il a été montré dans les chapitres précédents

que la détermination de la composition exacte de ces phosphates était difficile du fait de leur très faible taille, de leur cristallinité variable et de la contribution possible du gel lors de l'analyse. Il apparaît cependant que la composition globale de la phase phosphatée est relativement semblable pour les verres de Digne et le verre Vit.K. La stoechiométrie est proche de celle d'une hydroxyapatite. Concernant les teneurs en silice, il n'a pas été possible de déterminer avec certitude si elles provenaient d'une contamination du gel ou si le silicium participait réellement à la structure du phosphate. Enfin, la phase phosphatée analysée sur les échantillons de Rouen est très différente de celle rencontrée sur les verres modèles ou sur les vitraux de Digne. En effet, contrairement à ces derniers, la phase phosphatée des échantillons de Rouen est riche en plomb, fer et titane. L'ensemble des verres étudiés ayant des compositions voisines, il semble donc que la nature de la phase phosphatée soit très dépendante des conditions d'altération et du milieu environnant.

Si les pellicules d'altération de l'ensemble des verres étudiés contiennent effectivement une phase de phosphate de calcium plus ou moins substituée selon les cas, celle-ci ne précipite pas sous la même forme (taille des cristaux et lamination) en conditions naturelles et expérimentales, indiquant probablement des conditions différentes de saturation, de nucléation et de croissance. Il est également intéressant de remarquer que les éléments de transition et les métaux lourds semblent plus facilement réincorporables dans la phase phosphatée des vitraux archéologiques que dans celle des verres modèles.

Oxyde %	**DV**	**DB**	**DR**	**RVF**	**RId**	**Vit.K pH=10**	**Vit.K pH=ED**
SiO_2	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	8,0	11,5
Al_2O_3	2,2	5,0	1,2	l.d.	3,6	1,8	l.d.
Fe_2O_3	0,9	3,2	0,6	*15,2*	*21,1*	l.d.	0,1
MnO_2	0,1	0,75	l.d.	0,7	l.d.	l.d.	0,9
MgO	l.d.	1,5	0,5	0,1	0,2	1,9	4,3
CaO	52,7	46,5	57,1	14,1	17,2	53,1	48,2
Na_2O	0,6	0,5	0,2	0,2	l.d.	0,7	l.d.
K_2O	0,9	0,5	0,1	0,3	1,0	l.d.	0,8
TiO_2	0,3	0,6	0,3	4,9	6,3	l.d.	l.d.
P_2O_5	36,7	38,6	38,3	28,7	30,1	34,6	33,3
Ni	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.
Pb	7600	3700	4700	*327700*	*201200*	l.d.	l.d.
Zn	3800	16100	l.d.	l.d.	l.d.	l.d.	8400

Tableau 1-2: Comparaison des compositions du phosphate de calcium analysé sur les verres archéologiques de Digne (DV, DB, DR) et Rouen (RVF, RId) et sur le verre Vit.K altéré à 80°C pendant 181 jours et à pH=ED et 10. l.d.: limite de détermination. Analyses par sonde électronique ou MET. Les compositions ont été calculées sur une base anhydre.

Ces expériences de lixiviation en mode statique ont permis de reproduire les phases phosphatées observées sur les vitraux archéologiques, bien que leurs caractéristiques cristallographiques restent différentes. Ces phosphates semblent donc caractéristiques des produits d'altération des verres silicatés contenant du phosphore, comme le confirme par ailleurs la précipitation de ces phases dans la pellicule des verres 50 et 70% de cendres.

1.1.2.1.3.Les oxydes de manganèse

Les vitraux enfouis dans le sol présentent dans leur pellicule d'altération, à proximité de la surface ou des quelques rares micro-fractures, une phase d'oxyde de manganèse, également riche en métaux lourds et en éléments de transition. Une analyse de deux terres rares (La et Ce) dans un échantillon de Digne indique que ces éléments pourraient également se surconcentrer dans cette phase manganésifère. Aucune phase de ce type n'a été décelée à la surface des verres altérés expérimentalement, même après 181 jours d'altération à 80°C. Toutefois, il a été montré que ces oxydes d'éléments métalliques provenaient en partie d'un apport du milieu extérieur dans le cas des verres enfouis, expliquant l'importance de leurs concentrations dans la pellicule d'altération. Les verres altérés expérimentalement sont confinés dans un milieu fermé et ne peuvent subir de contribution extérieure. Cependant, les profils réalisés à la sonde ionique sur les verres altérés en milieu neutre à basique ont révélé que, au moins dans les premiers jours de l'altération, une accumulation d'éléments métalliques se produisait à la surface des verres. Ces éléments, très insolubles, précipitent vraisemblablement à la surface du verre sous forme d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydrosilicates, et pourraient être les précurseurs des phases lourdes observées sur les vitraux archéologiques. Seules des expériences plus longues (> 6 mois) permettraient de confirmer cette hypothèse.

1.1.2.2.Comparaison expériences de lixiviation / vitraux sur verrières

Les verres de vitraux altérés sur verrières sont principalement constitués d'un gel de silice hydraté pauvre en éléments alcalins et alcalino-terreux et contenant de l'aluminium, du phosphore et du fer. Il a également été établi que les micro-fractures parallèles à la surface sont fréquemment remplies de produits secondaires tels que gypse, calcite ou syngénite. Aucune des expériences de lixiviation menées n'a permis de reproduire ces produits secondaires (sulfates et carbonates) issus de la rencontre entre les cations lixiviés et une

solution carbonatée et/ou sulfatée. Dans les expériences de lixiviation réalisées, aucune source importante de carbonate ou sulfate n'est disponible pour permettre la précipitation de telles phases. En effet, les verres lixiviés présentent des compositions pauvres en C et S et les solutions lixiviantes utilisées sont dépourvues des anions correspondants. Toutefois, les expériences réalisées à pH=1 ont permis de développer un gel de silice hydraté dont la composition est comparée au gel des vitraux de Tours, Oppenheim et Meissen (Tableau 1-3). Il apparaît dans ce tableau que le gel du verre Vit.K altéré à pH=1 ainsi que celui développé sur les vitraux sur verrières présentent une composition comparable dominée par des teneurs de l'ordre de 75 à 90 pds% en SiO_2. Ca, Mg et Al sont toutefois plus concentrés dans la pellicule d'altération des vitraux sur verrières. Il est à noter la très bonne concordance de la composition du gel du verre modèle avec celle du vitrail vert de Tours (To1). Le bouclage des analyses est également équivalent pour l'ensemble des échantillons et peut être attribué, en première approximation, à la présence de quantités d'eau situées entre ≈ 10 et 15 pds%. Il semble par conséquent que le gel de silice hydraté des vitraux sur verrières soit comparable à celui acquis après une altération expérimentale en milieu très acide. Cette observation peut être interprétée en considérant que le pH des eaux de pluie est acide. Par ailleurs en conditions atmosphériques, la solution altérante est continuellement renouvelée, imposant au verre un pH toujours acide.

Oxyde %	**To1**	**To3**	**To4**	**To5**	**To6**	**Op3**	**Op4**	**Meissen**	**Vit.K, pH=1**
SiO_2	86,1	80,5	84,5	80,8	75,7	73,5	75,8	76,9	87,8 ± 2,8
Al_2O_3	0,8	2,1	2,2	2,1	1,9	2,1	3,1	1,6	0,23 ± 0,08
Fe_2O_3	0,5	1,4	0,8	0,8	0,9	1,4	0,7	1,7	0,45 ± 0,28
MnO	0,1	0,3	0,2	0,3	0,4	1,6	0,3	0,4	l.d.
MgO	0,5	1,3	0,7	1,4	1,1	1,9	0,6	1,5	0,09 ± 0,05
CaO	0,6	0,8	0,5	0,6	0,7	3,7	0,5	1,4	0,16 ± 0,09
Na_2O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,1	0,1	l.d.
K_2O	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,9	1,1	1,5	0,09 ± 0,06
TiO_2	0,1	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,26 ± 0,13
P_2O_5	1,0	3,2	1,8	2,7	3,4	2,0	0,9	1,7	1,0 ± 0,6
Total	89,9	90,3	91,4	89,3	84,9	87,4	83,4	86,9	90,1 ± 4,1

Tableau 1-3: Comparaison des compositions du gel de silice analysé sur les vitraux de Tours, Oppenheim et Meissen altérés sur verrières, et sur le verre Vit.K altéré à 80°C pendant 181 jours et à pH=1. l.d.: limite de détermination. Analyses par sonde électronique.

1.1.3. Comportement des éléments à l'altération

Le comportement des éléments à l'altération est contrôlé par des mécanismes couplés de dissolution et de réincorporation dans la pellicule d'altération (précipitation ou recondensation). Malgré la complexité de ces mécanismes, il est toutefois possible d'aborder ces comportements élémentaires en comparant l'analyse des lixiviats au bilan de masse réalisé à partir de la pellicule d'altération des verres archéologiques. Il est à noter que l'analyse globale des pellicules d'altération développées sur les vitraux sur verrières n'a pu pour le moment être réalisée (quantité de matière insuffisante), ne permettant pas de détailler le comportement des traces lors de ce type d'altération.

Les rapports de congruence par rapport au potassium, calculés à partir des teneurs en solution des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à pH neutre à basique et à 80°C pendant 181 jours sont reportés dans la Figure 1-2. Cette figure confirme les observations effectuées par ailleurs, à savoir qu'en conditions neutres à basiques, une grande partie des éléments présents dans le verre se retrouvent dans la pellicule d'altération et que seuls quelques éléments ne sont pas réincorporés. Cette figure montre cependant qu'il existe des différences importantes entre le verre Vit.K d'une part et les verres 50 et 70% de cendres d'autre part. En effet, les deux déchets vitrifiés présentent huit éléments (Sb, Na, Ca, Al, As, Si, Ba et P) dont le rapport de congruence par rapport au potassium est supérieur à 0,5, tandis que le verre Vit.K, dans les mêmes conditions d'altération, n'en montre que trois (Na, Si et Ca). Ceci suggère que, même si le verre Vit.K est le plus altérable des trois, il est incontestablement le verre qui réincorpore les plus grandes quantités d'éléments dans sa pellicule d'altération. Il est à noter cependant que dans le cas de l'altération de ce verre, la solution est plus rapidement saturée, ce qui peut conduire à une précipitation plus importante que dans le cas de l'altération des verres 50 et 70% de cendres.

Les rapports de congruence obtenus sur le verre modèle Vit.K peuvent être comparés à ceux déduits de l'altération des vitraux potassiques archéologiques et présentés dans la Figure 5-45 du chapitre 5. Dans cette figure, les éléments dont le rapport de congruence est en moyenne supérieur à 0,5 sont Na, Mg, Ca, Ba, P et Si. L'ensemble de ces observations montre que, quel que soit le mode d'altération, les éléments les plus labiles en milieu neutre à basique sont les alcalins, les alcalino-terreux et le silicium. Cependant, comme cela a déjà été montré, le magnésium présente un comportement très différent selon que l'altération a lieu en conditions naturelles ou expérimentales, dû à sa forte réincorporation dans le gel des verres modèles.

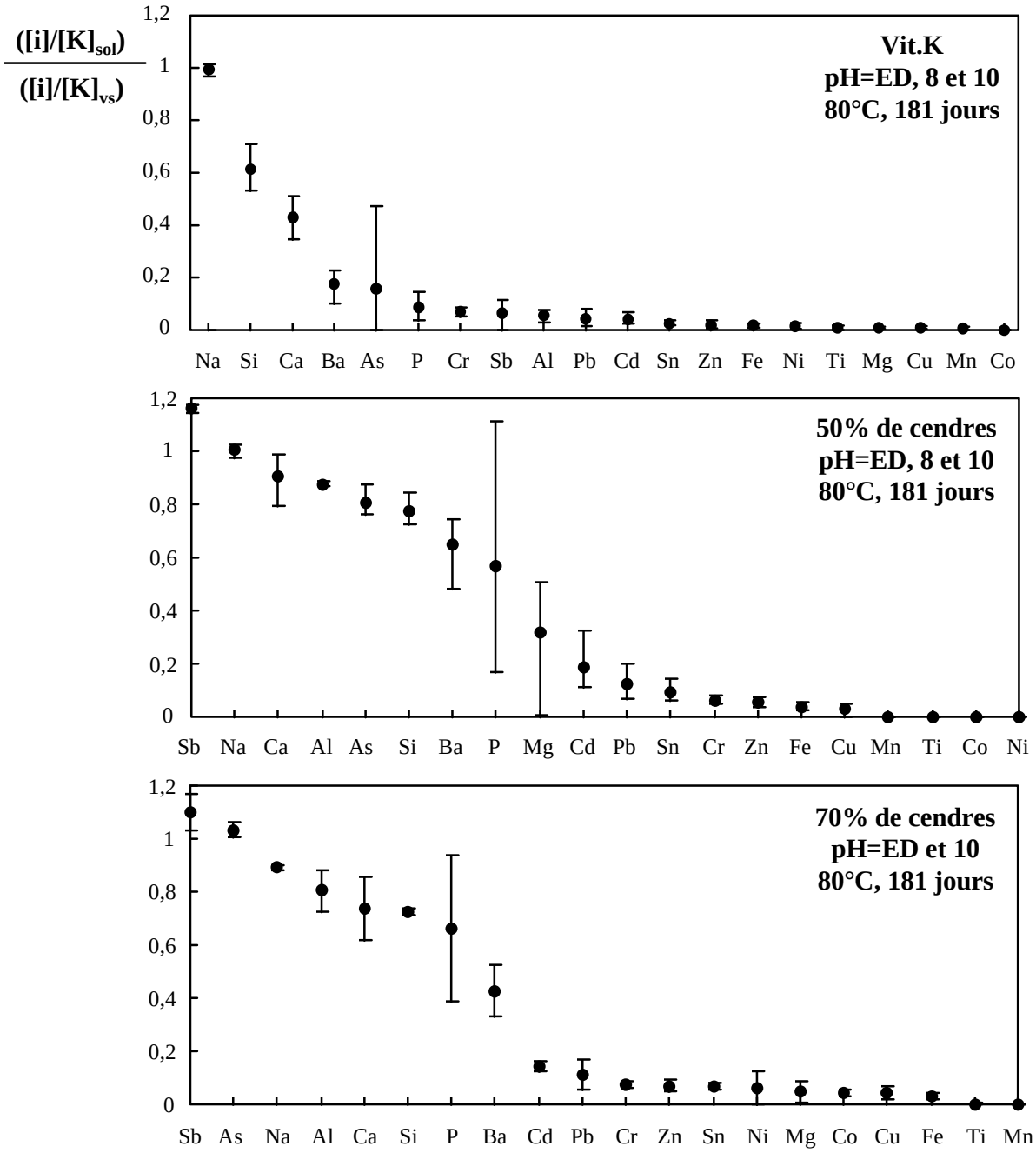


Figure 1-2: Rapports de congruence moyens par rapport au potassium des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres altérés à 80°C et à pH=ED, 8 et 10 pendant 181 jours. Les barres d'erreur correspondent à la variabilité rencontrée aux différents pH.

Il est à noter la bonne concordance du comportement des éléments de transition et les métaux lourds qui sont, en général, abondamment incorporés dans la pellicule d'altération des verres archéologiques et des verres modèles, et de Vit.K en particulier. Il existe cependant des différences selon les verres et le mode d'altération considérés, comme le montrent par exemple les tendances décrites par Sb et As. Enfin, le classement observé pour l'ensemble des

éléments qui correspond en fait à un classement de solubilité, souligne le rôle important joué par les phases précipitées (oxydes, hydrosilicates et phosphates) dans la rétention des éléments pouvant être considérés comme polluants.

1.1.4. Comparaison des cinétiques d'altération

Les cinétiques globales d'altération peuvent être déterminées dans un premier temps par la mesure des épaisseurs des pellicules des vitraux médiévaux et des verres altérés expérimentalement. Cependant, les conditions nécessaires pour quantifier les avancées de l'altération sont d'une part de pouvoir localiser, après altération, la surface initiale du verre, et, d'autre part, d'être proches d'une altération isovolumique. Si de telles conditions peuvent être réunies dans le cas des verres archéologiques, tel n'est pas le cas des vitraux altérés sur verrières et des verres modèles lixiviés au laboratoire. Excepté pour Vit.K altéré à pH=1 pour lequel l'épaisseur des pellicules d'altération est aisément mesurable, toutes les autres conditions expérimentales produisent des pellicules non mesurables (desquamation, gonflement, etc.).

Les bilans de masse associés à la datation de l'enfouissement des vitraux archéologiques ont permis de déterminer des cinétiques élémentaires de dissolution en conditions naturelles d'altération. En l'absence de repères chronologiques au sein de ces pellicules, seules des vitesses moyennes, issues d'une modélisation linéaire en fonction du temps, peuvent être calculées. A titre d'exemple, la Figure 1-3 représente les pertes de masse normalisées en fonction du temps de deux éléments majeurs (Si et Ca), déduites de ce modèle linéaire pour les vitraux enfouis de Digne. Ces données en conditions naturelles sont comparées à celles issues des expériences menées sur le verre Vit.K altéré à pH=ED et 8 et à température ambiante. Cette figure montre clairement que, tant pour le silicium que pour le calcium, les données expérimentales ne reproduisent pas celles déduites des conditions naturelles. En effet, les cinétiques de Si et Ca, obtenues sur les vitraux, sont supérieures à celles observées expérimentalement. Il est remarquable de constater que ces cinétiques élevées se rapprochent plus des vitesses initiales déterminées sur le verre modèle que de celles déterminées après 6 mois d'altération. Cette inadéquation peut être expliquée par différentes constatations. En premier lieu, les expériences de lixiviation sont menées en mode statique et ne modélisent certainement pas le renouvellement de la solution altérante dans le sol, ni le contexte pédologique (phases minérales, activité organique, variations de pH, etc.). De plus, il a été montré que, bien que la nature des phases constituant la pellicule d'altération soit identique

(gel de silice et phosphate), leur composition chimique est très différente selon que le verre est altéré en conditions naturelles ou expérimentales. Enfin, le faible relâchement du calcium et du phosphore dans les lixiviats, par comparaison aux verres archéologiques, suggère des variations importantes des proportions modales des phases gel de silice / phosphate de calcium.

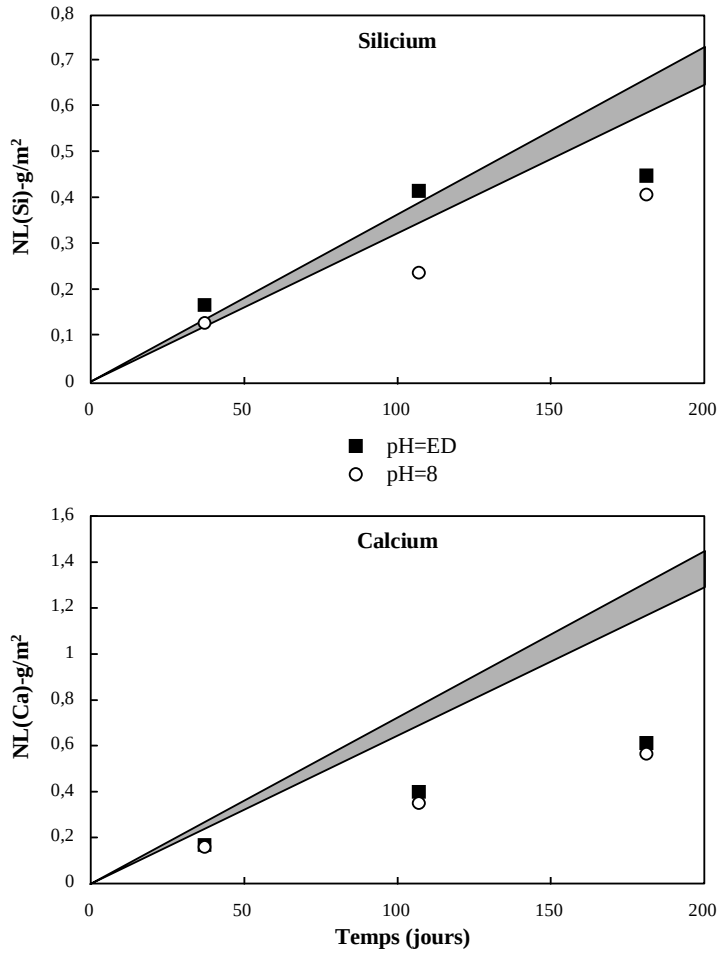


Figure 1-3: Comparaison entre les pertes de masse normalisées de Si et Ca déduites des expériences de lixiviation en mode statique (pH=ED et 8) sur le verre Vit.K à température ambiante, et celles calculées à partir des verres archéologiques de Digne (zones grisées).

Toutefois, la concordance des vitesses initiales de dissolution avec les taux de dissolution déduits des verres archéologiques potassiques a également été mise en évidence par Cooper et Cox (1996) à partir d'expériences menées en débit. En effet, ces auteurs ont montré que les cinétiques d'altération de verres archéologiques étaient mieux reproduites par les cinétiques rapides des expériences à temps courts que par celles des expériences ayant atteint un régime permanent (temps plus longs). Si ces observations se révèlent exactes, la

cinétique d'altération des vitraux archéologiques est invariante au cours du temps et correspond à la vitesse initiale de dissolution (Vo). Par conséquent, l'étape limitante de la dissolution serait unique, et la pellicule d'altération ne jouerait pas le rôle de barrière diffusionnelle. Cette hypothèse est cependant à pondérer par le fait que les avancées de l'altération des vitraux archéologiques ont été trouvées indépendantes de la composition chimique du verre au delà d'un certain degré de polymérisation globale. Cette invariance pouvait en effet être attribuée au rôle de la pellicule d'altération qui, à partir d'une certaine épaisseur, aurait limité la cinétique d'altération en contrôlant le flux sortant des éléments par diffusion. Seules des expériences révélant la dépendance des vitesses initiales à la composition chimique des verres très dépolymérisés permettra de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses.

1.1.5. Comparaison avec l'altération de verres modèles de la littérature

Les expériences de lixiviation de cette étude ont été réalisées en mode statique et en milieu non agité, ainsi qu'à une température maximale de 80°C. Les données disponibles sur verres altérés dans la littérature ne permettent pas d'effectuer de comparaison rigoureuse quant aux cinétiques d'altération de nos verres, les expériences étant menées la plupart du temps en débit ou à des températures plus élevées, ou encore à des rapports S/V différents de ceux choisis pour nos expériences. Une comparaison des compositions chimiques et minéralogiques des pellicules d'altération peut toutefois être réalisée.

Ce travail a montré qu'une des caractéristiques des verres étudiés est la présence d'un gel hydraté riche en silice et d'une phase phosphatée et calcique constituant la pellicule d'altération. Par ailleurs, de nombreuses études sur l'altération de verres contenant du phosphore ont révélé la présence de phosphates dans les produits d'altération. Ainsi, par exemple, Cooper et Cox (1996) ont reproduit expérimentalement des hydroxyapatites dans la pellicule d'altération de verres archéologiques potassiques, tandis que Colombel (1996) et Le Forestier (1996) ont montré que des phosphates pouvaient être présents dans la pellicule d'altération de vitrifiats de REFIOM. Ehret et al. (1986) ont également identifié une phase phosphatée et calcique proche d'une hydroxyapatite dans la pellicule d'un verre quaternaire Si-Na-Ca-P. Enfin, la majorité des études menées sur le verre nucléaire R7T7 (e.g. Nogues, 1984; Advocat, 1991) a mis en évidence l'existence de phases enrichies en phosphore dans la pellicule d'altération de ce verre pourtant pauvre en phosphore (<0,5 pds% de P_2O_5). L'ensemble de ces observations indique que les phases phosphatées sont caractéristiques des

produits secondaires de l'altération de ces verres, quelle que soit leur composition chimique globale. L'ubiquité de ces phosphates est facilement compréhensible au regard de leur très faible solubilité.

Bien que le propos ne soit pas ici de détailler les caractéristiques des gels issus de l'altération de l'ensemble des verres modèles présentés dans la littérature, quelques généralités peuvent toutefois être énoncées. En général, ces gels hydratés sont amorphes ou très faiblement cristallisés et présentent des compositions riches en silice et très appauvries en éléments alcalins. Cependant, selon les conditions d'altération et la composition chimique du verre altéré, ceux-ci peuvent être caractérisés par des structures (densité, cohésion mécanique, etc.), des textures (cristallinité, porosité, perméabilité, etc.) et des compositions chimiques extrêmement variables. A titre d'exemple, l'influence des conditions d'altération a été abordée par Hench et Clark (1978) qui ont proposé une classification de la nature des gels en fonction des mécanismes de dissolution. De même, la nature des éléments formateurs de réseau joue un rôle important dans la formation du gel selon que le mécanisme prépondérant est la précipitation après mise en solution, la recondensation ou la dissolution sélective induisant un gel résiduel. Ceci a été particulièrement bien documenté par différents travaux menés sur les verres nucléaires pour les éléments Al, Fe, Zr et B (e.g. Ricol, 1995; Zarembowitch-Deruelle, 1997).

1.2. Comportement à long terme des verres de confinement

Telle que nous la comprenons, l'altération des verres silicatés, met en jeu des mécanismes physico-chimiques complexes de dissolution, précipitation, condensation entre les solutions altérantes et le verre. Ces mécanismes dépendent eux-mêmes de plusieurs paramètres tels que la température, le pH et la composition de la solution, son taux de renouvellement, la composition du verre et le temps d'altération pour les plus importants. Comme nous l'avons documenté, les vitraux n'échappent pas à ces règles physico-chimiques, et s'altèrent différemment selon leur composition et les conditions auxquelles ils ont été soumis.

Le site de Rouen, contenant des verres sodiques et potassiques enfouis en l'an 841, illustre ce propos. La mesure des épaisseurs d'altération permet de calculer une vitesse de l'avancée de l'altération de l'ordre de 0,11 mm/siècle pour les vitraux potassiques et de seulement $2{,}1.10^{-3}$ mm/siècle pour les vitraux sodiques. En généralisant, ce raisonnement

indique qu'en moyenne les vitraux potassiques s'altèrent 50 fois plus vite que les verres sodiques. Sur verrières, ces calculs sont plus délicats à effectuer en raison des processus de corrosion et de la diversité des paramètres entrant en jeu (exposition sur l'édifice, localisation géographique, etc.). En prenant les épaisseurs les plus importantes observées sur les vitraux potassiques, on arrive toutefois à des avancées d'altération de l'ordre de 2 ou 3.10^{-2} mm/siècle pour les faces externes des vitraux, indiquant une cinétique d'altération 5 à 6 fois plus lente que dans le cas des vitraux archéologiques.

Aborder le comportement à long terme nécessite de comprendre les mécanismes d'altération en conditions de stockage, et de quantifier les cinétiques de relâchement des éléments polluants piégés dans le verre. Le caractère potentiellement toxique de ces verres de confinement oblige à déterminer leur comportement à des échelles de temps de l'ordre de 1 000, 10 000 voire 100 000 ans. Dans l'état actuel des travaux réalisés sur l'altération des verres, seule une information partielle est disponible, dans la mesure où les expériences de laboratoire ne permettent de déterminer que les mécanismes et les cinétiques d'altération à temps courts En effet, la mise en contact d'un verre avec une solution dont le pH, la température, la force ionique, etc. sont parfaitement contrôlés ne permet pas de prévaloir de conditions naturelles d'altérations caractérisées par un environnement complexe dans lequel tous les paramètres évoluent de façon temporelle (débit de la solution, concentrations en solution, pH, température, conditions oxydoréductrices, etc.) et dans lequel l'activité biologique peut jouer un rôle important. Ce travail a montré que les vitraux médiévaux fournissent un exemple d'analogue naturel qui permet de suivre effectivement le comportement des verres sur près d'un millénaire. Ils fournissent en cela une référence essentielle pour vérifier la pertinence des modèles chimiques et cinétiques de dissolution dans leur prédiction de la durabilité des verres à plus long terme. Comme nous l'avons montré, ces verres anciens permettent de documenter, non seulement les cinétiques globales d'altération en conditions naturelles, mais également, en raison de leur composition chimique complexe, les taux de relâchement d'un nombre important d'éléments, en particulier des éléments de transition, des métaux lourds, des lanthanides et des actinides.

De façon à mieux comprendre les mécanismes d'altération en conditions naturelles, il s'avère maintenant indispensable de conduire une caractérisation plus fine des pellicules d'altération développées à la surface de ces verres anciens. Premièrement, la caractérisation structurale des pellicules d'altération à l'aide de méthodes spectroscopiques semble essentielle pour relier la position structurale des éléments et leur propension à se lixivier. Parallèlement, l'étude du comportement de certains isotopes stables (e.g. $^{11}B/^{10}B$, $^{18}O/^{16}O$) au sein de ces

pellicules, grâce à l'utilisation de la sonde ionique (CAMECA IMS 1270, CRPG), pourrait fournir des informations quant aux paléo-conditions d'altération (pH, température, activité biologique). Une chronologie de l'altération pourrait également être établie par l'étude des variations isotopiques de certains systèmes, comme par exemple $^{34}S/^{32}S$, marqueur de l'activité industrielle. Ces verres anciens se prêtent parfaitement à ce type de perspectives dans la mesure où il est possible d'accéder à un vaste échantillonnage, tant d'un point de vue géographique que temporel.

Bibliographie

AAGAARD P. et HELGESON H. C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, **282**, 237-285.

ABDELOUAS A. (1996) Etude de l'altération de verres rhyolitiques au contact de saumures naturelles (Bolivie). Application à l'étude du comportement à long terme du verre nucléaire R7T7. 192 p, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

ADVOCAT T. (1991) Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. 229 p, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

ADVOCAT T., COMPAGNON C., DUSSOSSOY J. L., et VERNAZ E. (1988) Effet du rapport SA/V sur la cinétique de corrosion du verre R7T7 par une eau granitique simulée. Rapport CEA, IRDI/DERDCA/DRDD/SDHA /SEMC.

BARBEY P., STERPENICH J., et LIBOUREL G. (1996) Altération des vitraux: Produits d'altération, états d'oxydation du manganèse, effets des traitements de surface. *2ème Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 61-71.

BARKATT A., GIBSON B. C., et BRANDIS M. (1985) A kinetic model of nuclear waste glass dissolution in flowing water environments. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **VIII** (Scientif Basis for Nuclear Waste Management), 229-235.

BAUCKE F. G. K. (1974) Investigation of surface layers, formed on glass electrode membranes in aqueous solutions, by means of an ion sputtering method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **14**, 13-31.

BERGER G., SCHOTT J., et LOUBET M. (1987) Fundamental processes controlling the first stage of alteration of basalt glass by seawater: an experimental study between 200 and 320°C. *Earth and Planetary Science Letters*, **84** ,431-445.

BERNER R. A. (1978) Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *American Journal of Science*, **278**, 1235-1252.

BOKSAY Z., BOUQUET G., et DOBOS S. (1967) Diffusion processes in the surface layer of glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, **8** (4), 140-144.

BOSKEY A. L. et POSNER A. S. (1976) Formation of Hydroxyapatite at Low Supersaturation. *The Journal of Physical Chemistry*, **80** (1), 40-45.

BRADY J. B. (1995) Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids. In *Mineral Physics and Cristallography. A Hanbook of Physical Constants*, Vol. 2 (ed. T. J. AHRENS), pp. 269-290. American Geophysical Union.

BRANTLEY S. L. et CHEN Y. (1995) Chemical Weathering Rates of Pyroxenes and Amphiboles. In *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, Vol. 31 (eds. A. F. White et S. L. Brantley), pp. 119-172.

BRANTLEY S. L. et STILLINGS L. (1996) Feldspar dissolution at 25°C and low pH. *American Journal of Science*, **296**, 101-127.

BROWN J., G.E., FARGES F., et CALAS G. (1995) X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melt*, Vol. 32 (eds. J. F. STEBBINS, P. F. MAC MILLAN, et D. B. DINGWELL), pp. 317-410. Mineralogical Society of America.

BROWN W. E. (1973) Solubilities of phosphates and other sparingly soluble compounds. In *Environmental phosphorus handbook* (eds. E. J. GRIFFITH, A. BEETON, J. M. SPENCER, et D. T. MITCHELL), pp. 203. John Wiley and Sons.

BUNKER B. C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **179**, 300-308.

BUNKER B. C., ARNOLD G. W., DAY D. E., et BRAY P. J. (1986) The effect of molecular structure on borosolicate glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **87**, 226-253.

BUNKER B. C., HEADLEY T. J., et DOUGLAS S. C. (1984) Gel structure in leached alkali silicate glasses. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **32**, 226-253.

CAO Y., CORMACK A. N., CLARE A. G., BACHRA B., WRIGHT A. C., SINCLAIR R. N., et HANNON A. C. (1994) Points of contact between theory and experiment: a comparison of molecular dynamics and neutron diffraction results. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **177**, 317-323.

CAROLL S. A. et WALTHER J. V. (1990) Kaolinite dissolution at 25°, 60° and 80°C. *American Journal of Science*, **290**, 797-810.

CARPENA J. et LACOUT J.-L. (1997) Des apatites naturelles aux apatites synthétiques. *L'Actualité Chimique*, **2** ,3-9.

CASEY W. H., BANFIELD J. F., WESTRICH H. R., et McLAUGHLIN L. (1993a) What do dissolution experiments tell us about natural weathering. *Chemical Geology*, **105**, 1-15.

CASEY W. H. et BUNKER B. (1990) Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol. 23 (eds. M. F. HOCHELLA et A. F. WHITE), pp. 397-426.

CASEY W. H., HOCHELLA Jr. M. F., et WESTRICH H. R. (1993b) The surface chemistry of manganiferous silicate minerals as inferred from experiments on tephroite (Mn_2SiO_4). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 785-793.

CASEY W. H. et SPOSITO G. (1992) On the temperature dependence of mineral dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3825-3830.

CHOU L. et WOLLAST R. (1985) Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, **285**, 963-993.

CLARK J. S. (1955) Solubility criteria for the existence of hydroxyapatite. *Canadian Journal of Chemistry*, **33**, 1696.

COLOMBEL P. (1996) Etude du comportement à long terme de vitrifiats de REFIOM. 310 p, Thèse de l'Université de Poitiers.

COOPER G. I. et COX G. A. (1994) A comparative study of the natural and experimental corrosion of poorly durable potash-lime-silica glasses. *Materials Research Society*, **333**, 525-531.

COOPER G. I. et COX G. A. (1996) The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10-250°C. *Applied Geochemistry*, **11**, 511-521.

COTE B. (1993) Coordinence de l'aluminium dans les verres et les liquides d'aluminates et d'aluminosilicates. Thèse de l'Université d'Orléans.

COX G. A. et FORD B. A. (1989) The corrosion of glass on the sea bed. *Journal of Materials Science*, **24**, 3146-3153.

COX G. A. et FORD B. A. (1993) The long-term corrosion of glass by groundwater. *Journal of Materials Science*, **28**, 5637-5647.

COX G. A. et KHOOLI A.-R. (1992) The natural corrosion of glass: the formation and structure of plugs. *Glass Technology*, **33** (2), 60-62.

CRAIG H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **3**, 53-92.

CRANK J. (1976) *The mathematics of diffusion*. Oxford Univeristy Press.

CROVISIER J. L. (1989) Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation. Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

CROVISIER J. L., ATASSI H., DAUX V., et EBERHART J. P. (1990) Hydrolyse d'un verre basaltique tholéitique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation de pH. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris),* **310** (série II), 941-946.

DARKEN L. S. (1948) Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Am. Inst. Min. Metal. Engrs. Trans.*, **175**, 184-201.

DELAGE F. (1992) Etude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire, Thèse de l'Université de Montpellier II.

DELAGE F. et DUSSOSSOY J. L. (1991) R7T7 glass initial dissolution rate measurements using a high-temperature Soxhlet device. *Materials Research Society Symposium Proceedings,* **212**, 41-47.

DELOULE E. et ROBERT F. (1995) Interstellar water in meteorites? *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **59** (22), 4965-4706.

DOREMUS R. H. (1975) Interdiffusion of hydogen and alkali ions in a glass structure. *Journal of Non-Crystalline Solids,* **19**, 137-144.

DOVE P. M. et CREPAR D. A. (1990) Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **54**, 955-969.

DOVE P. M. et ELSTON S. F. (1992) Dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions: Analysis of existing data and a rate model for 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **56**, 4147-4156.

EANES E. D., GILLESSEN I. H., et POSNER A. S. (1965) Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite. *Nature* (5008), 365-367.

EBERHART J. P. (1976) *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*.

EHRET G., CROVISIER J. L., et EBERHART J. P. (1986) A new method for studying leached glasses: analytical electron microscopy on ultramicrotomic thin sections. *Journal of Non-Crystalline Solids,* **86**, 72-79.

EICK M. J., GROSSL P. R., GOLDEN D. C., SPARKS D. L., et MING D. W. (1996) Dissolution kinetics of a lunar glass simulant at 25°C: The effect of pH and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **60** (1), 157-170.

EYRING H. (1935) The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, **3**, 107-115.

FARGES F. et BROWN Jr G. E. (1997) Coordination chemistry of titanium (IV) in silicate glasses melts: IV. XANES studies of synthetic and natural volcanic glasses and tektites at amnient temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **61** (9), 1863-1870.

FARNAN I., GRANDINETTI P. J., BALTISBERGER J. H., STEBBINS J. H., WERNER U., EASTMAN M., et PINES A. (1992) Quantification of the disorder in network modified silicate glasses. *Nature,* **358**, 31-35.

FENG X. et PEGG I. L. (1994) A glass dissolution model for the effects of S/V on leachate pH. *Journal of Non-Crystalline Solids,* **175**, 281-293.

FOY D. (1989) *Le verre médiéval et son artisanat en France méditerranéenne*.

FRIEDMAN I. et O'NEIL J. R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In *Data of geochemistry (6th edition)*, Vol. 440-KK (ed. M. FLEISCHER). Geol. Surv. Professional Paper.

GASKELL P. H., ECKERSLEY M. C., BARNES A. C., et CHIEUX P. (1991) Medium-range order in the cation distribution of a calcium silicate glass. *Nature*, **350**, 675-677.

GILLIES K. J. S. et COX G. A. (1988a) Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlisle, Part 1. Composition of the glass and its weathering products. *Glastechnische Berichte*, **61** (3), 75-84.

GILLIES K. J. S. et COX G. A. (1988b) Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlisle, Part 2. Relationship between the composition of the glass, its durability and the weathering products. *Glastechnische Berichte*, **61** (4), 101-107.

GIN S. (1994) Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7. Thèse de l'Université de Poitiers.

GIN S., BEAUFORT D., GODON N., VERNAZ E., et THOMASSIN J. H. (1992) Experimental alteration of R7T7 glass in salt brines at 90°C and 150°C. *Applied Clay Science*, **7**, 87-96.

GISLASON S. R. et EUGSTER H. P. (1987a) Meteoric water-basalt interactions. I. A laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51** (10), 2827-2840.

GISLASON S. R. et EUGSTER H. P. (1987b) Meteoric water-basalt interactions. II. A field study in N.E. Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51** (10), 2841-2855.

GODON N. (1988) Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7, Thèse de l'Université d'Orléans.

GRAMBOW B. (1985) A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **44**, 15-27.

GRAMBOW B. et STRACHAN D. M. (1984) Leach test of waste glasses under near-saturation conditions. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **26**, 623-634.

GRANDSTAFF D. E. (1977) Some kinetics of bronzite orthopyroxene dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 1097-1103.

GRATUZE B., SOULIER I., et BARRANDON J. N. (1997) L'analyse chimique: un outil au service de l'histoire du verre. *Verre*, **3**, 31-43.

GRATZ A. J. et BIRD P. (1993) Quartz dissolution: Negative crystals experiments and a rate law. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 965-976.

GREAVES G. N., FONTAINE A., LAGARDE P., RAOUX D., et GURMAN S. J. (1981) Local structure of silicate glasses. *Nature*, **293**, 611-616.

GUY C. (1989) Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales deduits du comportement de verres basaltiques et de calcites néoformées. 188 p, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

GUY C. et SCHOTT J. (1989) Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology*, **78**, 181-204.

HALLER W. (1963) Concentration-dependent diffusion coefficient of water in glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, **4** (6), 217-220.

HAND R. J. et SEDDON A. B. (1997) An hypothesis on the nature of Griffith's cracks in alkali silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, **38** (1), 11-14.

HARTLEY G. S. et CRANK J. (1949) Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes. *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 801-818.

HAZEN R. M. et FINGER L. W. (1982) Comparative crystal chemistry. Temperature, pressure, composition and the variation of crystal structure, pp. 231.

HELLMAN R. (1997) The albite-water system: Part. IV. Difffusion modeling of leached and hydrogen enriched layers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (8), 1595-1611.

HELLMAN R., DRAN J.-C., et DELLA MEA G. (1997) The albite-water system: Part. III. Characterisation of leached and hydrogen-enriched layers formed at 300°C using MeV ion beam techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (8), 1575-1594.

HENCH L. L. et CLARK D. E. (1978) Physical chemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids* **28**, 83-105.

HENISCH H. K. (1988) *Crystals in gels and Liesegang rings*, Cambridge University Press, 197p.

HESS P. C. (1991) The role of high field strength cations in silicate melts. In *Physical Chemistry of Magmas*, Vol. Adv. Geochem. 9 (ed. L. L. Perchuk et I. Kushiro), pp. 152-191. Springer-Verlag.

HESS P. C. (1995) Thermodynamic mixing properties and the structure of silicate melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melt*, Vol. 32 (eds. J. F. STEBBINS, P. F. MAC MILLAN, et D. B. DINGWELL), pp. 145-189. Mineralogical Society of America.

HINTON R. W. (1990) Ion microprobe trace-element analysis of silicates: Measurement of multi-element glasses. *Chemical Geology*, **83**, 11-25.

HOLDREN Jr G. R. et ADAMS J. E. (1982) Parabolic dissolution kinetics of silicate minerals: An artifact of nonequilibrium precipitation processes? *Geology*, **10**, 186-190.

HOLDREN Jr G. R. et BERNER R. A. (1979) Mechanism of feldspar weathering-I. Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1161-1171.

HOLDREN Jr G. R. et SPEYER P. M. (1985) Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering. I. Initial observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 675-681.

ISARD J. O., ALLNATT A. R., et MELLING P. J. (1982) An improved model of glass dissolution. *Physics and Chemistry of Glasses*, **23** (6), 185-189.

JANTZEN C. M. et PLODINEC M. J. (1984) Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **67**, 207-223.

KARLSSON K. H., FRÖBERG K., et RINGBOM T. (1989) A structural approach to bone adhering of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **112**, 69-72.

KNAUSS K. G. et WOLERY T. J. (1986) Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2481-2497.

KNAUSS K. G. et WOLERY T. J. (1988) The dissolution of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 43-53.

KOKUBO T. (1990) Surface chemistry of bioactive glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **120**, 138-151.

KRAWZYK-BÄRSCH E., KRUMBEIN W., et BLASCHKE R. (1993) Analyses microscopiques et chimiques de la corrosion des vitraux de l'église Sainte-Catherine d'Oppenheim et de la cathédrale Saint-Gatien de Tours. *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 259-262.

KRUMBEIN W. E., GORBUSHINA A. A., RUDOLPH C., et URZI C. (1993) Investigations biologiques sur le problème des biocorrosions et des dépôts biogènes des vitraux de la cathédrale de Tours et de l'église Sainte-Catherine d'Oppenheim sous l'influence de l'eutrophication organique et inorganique de l'atmosphère. *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 269-275.

KRUMBEIN W. E., GORBUSHINA A. A., et PALINSKA K. (1996) Microbiogenic surface changes of ancient glass, model glass and glass sensors. *2ème Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 39-45.

LANFORD W. A., DAVIS K., LAMARCHE P., LAURSEN T., GROLEAU R., et DOREMUS R. H. (1979) Hydratation of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **33**, 249-266.

LANGE R. A. et CARMICHAEL S. E. (1987) Densities of Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-Fe2O3-Al2O3-TiO2-SiO2 liquids: New measurements and derived partial molar properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2931-2946.

LASAGA A. C. (1981) Transition state theory. In *Kinetics of geochemical processes* (eds. A. C. LASAGA et R. J. KIRKPATRICK), pp. 135-169.

LASAGA A. C. (1984) Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, **89** (B6), 4009-4025.

LASAGA A. C., SOLER J. M., GANOR J., BURCH T. E., et NAGY K. L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (10), 2361-2386.

LAUTIER C., FRACHON-GIELAREK N., MANHES-DEREMBLE C., et PINTO A. (1993) Les vitraux du Haut-Coeur de la cathédrale de Tours: Histoire des restaurations, étude iconographique et technique, critique d'authenticité, état sanitaire. *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 205-210.

LE FORESTIER L. (1996) Résidus ultimes de l'incinération de déchets ménagers. Caractérisation chimique et minéralogique, essais de stabilisation par vitrification et comportement des verres à la lixiviation. 313 p, Thèse d'Université, Institut National Polytechnique de Lorraine.

LE FORESTIER L. et LIBOUREL G. (1998) Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science & Technology*, **32** (15), 2250-2256.

LE GEROS R. Z. et LE GEROS J. P. (1984) Phosphate minerals in human tissues. In *Phosphate Minerals* (eds. J. O. Nriagu et P. B. Moore), pp. 351-385. Springer-Verlag.

LE MAHO J. (1994) Les fouilles de la cathédrale de Rouen de 1985 à 1993: Esquisse d'un premier bilan. *Archéologie médiévale*, **24**, 1-49.

LEPAREUR M. (1980) Le micro-analyseur ionique de seconde génération Caméca, modèle 3f. *Rev. Techn. Thomson CSF*, **12**, 225.

LIBOUREL G., BARBEY P., et CHAUSSIDON M. (1994) L'altération des vitraux. *Recherche(La)*, **25**, 168-188.

LIBOUREL G., BARBEY P., CHAUSSIDON M., et BROWN W. L. (1993) Caractérisation microstructurale et chimique de l'altération des vitraux de la cathédrale Saint-Gatien de Tours et de l'église Sainte-Catherine d'Oppenheim. *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 227-236.

LICHTNER P. C., OELKERS E. H., et HEGELSON H. C. (1986) Interdiffusion with multiple precipitation/dissolution reactions: Transient model and the steady-state limit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1951-1966.

LINARD Y., NEUVILLE D. R., et RICHET P. (1997) Thermochemistry of nuclear waste glasses: A new approach. *EUG 9*, 636.

LUCE R. W., BARTLETT W., et PARKS G. A. (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **36**, 35-50.

MACQUET C. et THOMASSIN J. H. (1992) Archaeological glasses as modelling of the behaviour of buried nuclear waste glasses. *Applied Clay Science*, **7**, 17-31.

MANSOT J. L., LEONE P., et PALVADEAU P. (1994) Valence of manganese, in a new oxybromide compound, determined by means of electron enegy loss spectroscopy. *Microscopy, Microanalysis, Microstructures*, **5**, 79-90.

MAZER J. J. et WALTHER J. V. (1994) Dissolution kinetics of silica glass as a function of pH between 40 and 85°C. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **170**, 32-45.

McRAE N. D. (1995) Secondary-ion mass spectrometry and geology. *The Canadian Mineralogist*, **33**, 219-236.

McREA J. M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, **18**, 849-857.

MEHU J. (1995) Evaluation environnementale des procédés de stabilisation des déchets: les interactions entre réglementation, normalisation et recherche. *Waste Solidification-Stabilsation Processes*, 21-26.

MELMAN H. et GAROFALINI S. H. (1991) Microstructural evalutation of simulated sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **134**, 107-115.

MILLET M., MIRABEL P., LAKKIS D., et LEROY M. J. F. (1993) Composition chimique des eaux de pluies et de ruissellement au voisinage de la collégiale de Thann et de la cathédrale de Tours. *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 47-51.

MURPHY W. M. et HELGESON H. C. (1987) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. III. Activated complexes and the pH-dependence of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 3137-3153.

MYSEN B. O. (1988) Structure and properties of silicate melts. In *Developments in geochemistry*, Vol. 4 (ed. W. S. FYFE), pp. 354. Elsevier Science Publishers.

NESBITT H. W., MACRAE N. D., et SHOTYK W. (1991) Congruent and incongruent dissolution of labradorite in dilute, acidic, salt solutions. *Journal of Geology*, **99**, 429-442.

NEWTON R. G. (1971) The enigma of the layered crusts on some weathered glasses, a chronological account of the investigations. *Archeometry* **13**, 1-9.

NEWTON R. G. (1975) *Journal of Glass Studies*, **17**, 161.

NEWTON R. G. et PAUL A. (1980) A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical compositions. *Glass Technology*, **21** (6), 307-309.

NOGUES J.-L. (1984) Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission, Thèse de l'Université de Montpellier II.

NRIAGU J. O. et MOORE P. B. (1984) Phosphate Minerals, pp. 442. Springer-Verlag.

OELKERS E. H. et SCHOTT J. (1995) Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** (24), 5039-5053.

OGINO M. et HENCH L. L. (1980) Formation of calcium phosphates films on silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **38 & 39**, 673-678.

OXBURGH R., DREVER J. I., et SUN Y.-T. (1994) Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58** (2), 661-669.

PANJIAN L., KANGASNIEMI I., DE GROOT K., TOKUBO T., et YLI-URPO A. U. (1994) Apatite crystallisation from metastable calcium phosphate solution on sol-gel-prepared silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **168**, 281-286.

PAUL A. (1977) Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. *Journal of Materials Science*, **12**, 2246-2268.

PAUL A., CHAKRABORTY M., DAS D., et BASU S. (1979) *Int. J. Cement Composites.*, 1-103.

PAUL A. et ZAMAN M. S. (1978) *Journal of Materials Science*, **13**, 1399.

PEDERSON L. R., BAER D. R., McVAY G. L., et ENGELHARD M. H. (1986) Reaction of soda-lime silicate glass in isotopically labelled water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **86**, 369-380.

PEREZ Y JORBA M. et DALLAS J. P. (1984) Composition et altération des grisailles anciennes. Trois exemples de grisailles du XIIIème siècle étudiés par rayons X et microsonde électronique. *News Letters du Comité Technique du Corpus Vitearum*, **37-38**, 8-13.

PEREZ Y JORBA M., DALLAS J. P., COLLONGUES R., BAHEZRE C., et MARTIN J. C. (1984) La corrosion atmosphérique d'un verre du Moyen-Age. Rôle du phosphore dans le mécanisme d'altération. *Rivista della stazione sperimentale del vitro.*, **5**, 121-130.

PEREZ Y JORBA M., MAZEROLLES L., MICHEL D., ROMMELUERE M., et BAHEZRE J. C. (1993) Etude du processus d'altération des vitraux de la cathédrale de Tours. Analyse des verres. Rôle des éléments mineurs. Etude des grisailles. *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 213-219.

PETIT J. C., DELLA MEA G., DRAN J. C., MAGONTHIER M. C., MANDO P. A., et PACCAGNELLA A. (1990) Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1941-1955.

PETIT J.-C., DRAN J.-C., PACCAGNELLA A., et DELLA MEA G. (1989) Structural dependence of crystalline silicate hydration during aqueous dissolution. *Earth and Planetary Science Letters*, **93**, 292-298.

POSNER A. S., BLUMENTHAL N. C., et BETTS F. (1984) Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. In *Phosphate Minerals* (eds. J. O. Nriagu et P. B. Moore), pp. 330-350. Springer-Verlag.

RANA M. A. et DOUGLAS R. W. (1961a) The reaction between glass and water: Part 1. Experimental methods and observations. *Physics and Chemistry of Glasses*, **2** (6), 179-195.

RANA M. A. et DOUGLAS R. W. (1961b) The reaction between glass and water: Part 2. Discussion of the results. *Physics and Chemistry of Glasses*, **2** (6), 196-205.

REED S. J. B. (1989) Ion microprobe analysis-A review of geological applications. *Mineralogical Magazine*, **53**, 3-24.

RICHET P. et BOTTINGA Y. (1983) Verres, liquides, et transition vitreuse. *Bulletin de Minéralogie*, **10**, 147-168.

RICOL S. (1995) Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 177p.

ROBERT M. et JAUNET A. M. (1993) Mise au point d'une méthodolgie de microprélèvement et d'étude sur coupe en microscopie électronique analytique. Application aux altérations naturelles microbiologiques

des vitraux. *1er Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, 263-267.

ROSIN C. (1983) Applications du couplage torche à plasma/spectrométrie de masse à la recherche d'éléments en traces en eau potable et dans les saumures, Thèse de l'Université de Nancy1.

ROUSSEAUX P. (1988) Les métaux lourds dans les ordures ménagères: origines, formes chimiques, teneurs, INSA.

SCHECHER W. D. et McAVOY D. C. (1992) MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling. *Comput., Environ. and Urban Systems*, **16** (1).

SCHEETZ B. E., FREEBORN W. P., SMITH D. K., ANDERSON C., ZOLENSKI M., et WHITE W. B. (1985) Scientific basis for nuclear waste management VIII, pp. 129-134.

SCHOLZE H. (1980) *Le verre. Nature, structure et propriétés.* Institut du verre.

SCHOTT J. et BERNER R. A. (1983) X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 2233-2240.

SCHOTT J., BERNER R. A., et SJÖBERG E. L. (1981) Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. I. Experimental studies of iron-free minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 2123-2135.

SCHOTT J. et PETIT J.-C. (1987) New evidence for the mechanisms of dissolution of silicate minerals. In *Aquatic surface chemistry* (ed. W. STUMM), pp. 293-315. John Willey.

SCHWEDA P., SJÖBERG L., et SÖDERVALL U. (1997) Near-surface compostion of acid-leached labradorite investigated by SIMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (10), 1985-1994.

SHANNON R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.

SHIMIZU N., SEMET M. P., et ALLEGRE C. J. (1978) Geochemical applications of quantitative ion-probe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1321-1334.

SLODZIAN G. (1964) Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. Sciences Physiques, Thèse d'Univesrité, Université de Paris-Orsay.

SMETS B. M. J. et LOMMEN T. P. A. (1981) SIMS and XPS investigation of the leaching of glasses. *Verres Réfractaires*, **35** (1), 84-89.

SMETS B. M. J. et LOMMEN T. P. A. (1982) The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry. *Physics and Chemistry of Glasses*, **23**, 83-87.

SMETS B. M. J., THOLEN M. G. W., et LOMMEN T. P. A. (1984) The effect of divalent cations on the leaching kinetics of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **65**, 319-332.

SMITH R. M. et MARTELL A. E. (1976) . In *Inorganic complexes*, Vol. 4, pp. 257.

SOBOLEV A. V. et CHAUSSIDON M. (1996) H2O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H2O storage and recycling in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **137**, 45-55.

STERPENICH J., LE FORESTIER L., et LIBOUREL G. (1995) Ageing of vitrified wastes: an experimetal and analogical approach. *International Symposium on Environmental Technologies: Plasma Systems and Applications*, 173-181.

STEVELS J. M. (1948) Progress in the theory of the physical properties of glass.

TOURAY J.-C. (1980) *La dissolution des minéraux. Aspects cinétiques*.

TOURAY J.-C., THOMASSIN J. H., BAILLIF P., SCHERRER S., NAUDIN F., FOURNIER P., et CHAMPOMIER F. (1981) Analyse des profils d'altération de verres en milieu aqueux: Utilisation conjointe des techniques SIMS et ESCA. *Verres Réfractaires,* **35** (1), 80-83.

TOVENA I. (1995) Influence de la composition des verres nucléaires sur leur altérabilité, Thèse de l'Université de Montpellier II.

TROTIGNON L. (1990) La corrosion aqueuse des verres borosilicatés. Nature et propriétés des couches d'altération. 161 p, Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

TUREKIAN K. K. et KULP J. L. (1956) The geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **10**, 245-296.

VALLE N. (1997) Traçage isotopique de l'altération du verre de confinement R7T7 par ^{29}Si et ^{18}O. Protocole expérimental et premiers résultats. Rapport de D.E.A., UHP Nancy1, CRPG-CNRS.

VAN CAPELLEN E. et DOUKHAN J. C. (1994) Quantitative X-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy,* **53**, 343-349.

VERNAZ E., ADVOCAT T., et DUSSOSSOY J. L. (1989) Effects of the SA/V ratio on the long term corrosion kinetics of R7T7 glass. In *Ceramic Transactions - Nucl. Waste Management III*, Vol. 9 (ed. B. Mellinger), pp. 175-185.

VERNAZ E. et JACQUET-FRANCILLON N. (1997) Altération des verres par l'eau. *Verre,* **3**, 14-20.

WARREN B. E. (1933) X-ray diffraction of vitreous silica. *Zeit Krist.*, **86**, 349-358.

WEDEPOHL K. H. (1978) Handbook of Geochemistry. Spinger-Verlag.

WELCH S. A. et ULLMAN W. J. (1996) Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **60** (16), 2939-2948.

WESTRICH H. R., CASEY W. H., et ARNOLD G. W. (1989) Oxygen isotope exchange in the leached layer of labradorite feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **53**, 1681-1685.

WHITE A. F. (1983) Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **47**, 805-815.

WHITE A. F. et CLAASSEN H. C. (1980) Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chemical Geology,* **28**, 91-109.

WHITE W. B. (1991) Theory of corrosion of glass and ceramics. In *Corrosion of glass, ceramics and ceramic supraconductors* (ed. C. a. Zoitos), pp. 2-28. Noyes.

WHITTACKER E. J. W. et MUNTUS R. (1970) Ionic radii for use in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **34** (945-956).

WOLLAST R. (1967) Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **31**, 635-648.

WONG J. et ANGELL C. A. (1976) *Glass structure by spectroscopy*. Dekker.

WRIGHT A. C. (1988) Neutron and X-ray amorphography. *Journal of Non-Crystalline Solids,* **106**, 1-16.

WRIGHT A. C. (1994) Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies? *Journal of Non-Crystalline Solids,* **179**, 84-115.

XIAO Y. et LASAGA A. C. (1994) Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: $H^+(H_3O^+)$ catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* **58** (13), 5379-5400.

YURTSEVER Y. et GAT J. R. (1981) Atmospheric waters. *Stable isotope hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the water cycle*, 103-139.

ZACHARIASEN W. H. (1932) The atomic arrangement in glass. *Journal of American Chemistry Siciety*, **54**, 3841-3851.

ZAREMBOWITCH-DERUELLE O. (1997) Etude in situ de la couche d'altération de verres, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris.

ZARZYCKI J. (1982) *Les verres et l'état vitreux*. Masson.

Annexes

Annexe 1: Récapitulatif des concentrations en solution exprimées en mg/l pour les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) et en µg/l pour les éléments en traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn et Zn). Expériences en mode statique sur monolithe. Echantillons 50%cendres, 70%cendres, Vit.K et Vit.Na.

Eléments majeurs (mg/l)

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
50%c.	**1**	**1,0**	**80**	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
50%c.	**1**	**1,0**	**80**	0,10	0,01	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,03
50%c.	**2**	**1,0**	**80**	0,24	0,08	tr.	tr.	tr.	0,18	0,02	tr.	tr.	0,05
50%c.	**4**	**1,0**	**80**	1,00	0,15	tr.	tr.	tr.	0,09	0,04	tr.	tr.	0,02
50%c.	**8**	**1,0**	**20**	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,03
50%c.	**8**	**1,0**	**40**	0,04	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,03
50%c.	**8**	**1,0**	**60**	0,18	0,06	tr.	tr.	tr.	0,03	0,03	0,06	tr.	0,09
50%c.	**8**	**1,0**	**80**	1,17	0,18	tr.	tr.	0,03	0,26	0,14	tr.	0,02	0,06
50%c.	**37**	**1,0**	**20**	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
50%c.	**37**	**1,0**	**40**	0,07	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,04	tr.	tr.	0,02
50%c.	**37**	**1,0**	**60**	2,65	0,32	tr.	tr.	0,06	0,68	0,33	tr.	0,05	0,08
50%c.	**37**	**1,0**	**80**	13,18	1,89	0,20	tr.	0,39	4,00	2,02	tr.	0,30	0,25
50%c.	**107**	**1,0**	**20**	0,02	0,07	tr.	tr.	tr.	0,10	0,05	tr.	tr.	0,02
50%c.	**107**	**1,0**	**40**	0,80	0,27	tr.	tr.	0,05	0,40	0,28	tr.	0,01	0,01
50%c.	**107**	**1,0**	**60**	7,14	1,43	0,10	0,01	0,30	2,30	1,32	0,30	0,12	tr.
50%c.	**107**	**1,0**	**80**	32,18	6,33	0,73	0,04	1,35	12,23	6,57	2,25	0,80	0,59
50%c.	**181**	**1,0**	**20**	0,31	0,07	0,01	tr.	0,01	0,13	0,05	0,02	tr.	tr.
50%c.	**181**	**1,0**	**40**	2,15	0,45	0,05	tr.	0,10	0,90	0,40	0,15	0,05	0,01
50%c.	**181**	**1,0**	**60**	11,00	2,27	0,30	0,01	0,50	4,70	2,30	0,80	0,30	0,14
50%c.	**181**	**1,0**	**80**	48,00	9,50	1,20	0,07	2,02	19,00	9,20	3,30	1,27	0,85
50%c.	**8**	**3,0**	**20**	tr.	0,09	tr.	tr.	0,10	tr.	0,04	0,07	tr.	0,40
50%c.	**8**	**3,0**	**40**	0,03	tr.	tr.	tr.	0,03	tr.	0,03	0,22	tr.	0,10
50%c.	**8**	**3,0**	**60**	0,25	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	0,04	0,06	tr.	0,07
50%c.	**8**	**3,0**	**80**	1,00	0,05	tr.	tr.	0,02	0,11	0,05	tr.	tr.	0,01
50%c.	**1**	**5,5**	**80**	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
50%c.	**2**	**5,5**	**80**	0,03	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,02	tr.	tr.	tr.
50%c.	**4**	**5,5**	**80**	0,15	0,03	tr.	tr.	0,01	0,05	0,06	0,01	tr.	tr.
50%c.	**8**	**5,5**	**20**	tr.	0,04	tr.	tr.	0,07	tr.	tr.	tr.	tr.	0,30
50%c.	**8**	**5,5**	**40**	tr.	0,06	tr.	tr.	0,02	tr.	0,05	tr.	tr.	0,30
50%c.	**8**	**5,5**	**60**	0,04	0,10	tr.	tr.	0,10	0,03	0,07	0,07	tr.	0,30
50%c.	**8**	**5,5**	**80**	0,20	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	0,06	tr.	tr.	0,10
50%c.	**37**	**5,5**	**20**	0,07	0,01	tr.	tr.	0,05	tr.	0,01	tr.	tr.	tr.
50%c.	**37**	**5,5**	**40**	0,09	0,04	tr.	0,02	0,07	tr.	0,07	0,03	tr.	0,09
50%c.	**37**	**5,5**	**60**	0,24	0,07	tr.	0,02	0,09	0,03	0,40	0,75	0,02	0,14
50%c.	**37**	**5,5**	**80**	3,30	0,56	tr.	tr.	0,20	1,06	1,00	1,08	0,03	0,19
50%c.	**107**	**5,5**	**20**	0,10	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
50%c.	**107**	**5,5**	**40**	0,48	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	0,05	tr.	tr.	tr.
50%c.	**107**	**5,5**	**60**	0,80	0,03	tr.	tr.	0,01	0,05	0,11	tr.	tr.	tr.
50%c.	**107**	**5,5**	**80**	11,62	2,17	tr.	tr.	0,26	3,43	2,35	0,64	tr.	0,01
50%c.	**181**	**5,5**	**20**	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
50%c.	**181**	**5,5**	**40**	0,01	tr.	tr.	tr.	tr.	0,01	tr.	tr.	tr.	tr.
50%c.	**181**	**5,5**	**60**	0,25	0,03	tr.	tr.	0,01	0,08	0,05	0,01	tr.	tr.
50%c.	**181**	**5,5**	**80**	14,98	2,60	0,02	tr.	0,28	5,80	2,99	1,00	tr.	0,26
50%c.	**37**	**8,0**	**20**	0,13	0,02	tr.	tr.	tr.	0,03	0,12	tr.	0,02	0,01
50%c.	**37**	**8,0**	**40**	1,45	0,15	tr.	tr.	0,07	0,18	0,10	tr.	tr.	0,04
50%c.	**37**	**8,0**	**60**	3,34	0,56	tr.	tr.	0,20	1,03	0,76	0,93	tr.	0,14
50%c.	**37**	**8,0**	**80**	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,41	3,32	tr.	tr.
50%c.	**107**	**8,0**	**20**	0,13	0,04	tr.	tr.	0,01	0,05	0,09	tr.	tr.	tr.
50%c.	**107**	**8,0**	**40**	1,38	0,15	tr.	tr.	0,03	0,30	0,21	0,02	tr.	tr.
50%c.	**107**	**8,0**	**60**	4,66	0,94	tr.	tr.	0,17	1,59	1,06	0,27	tr.	tr.

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
50%c.	**107**	**8,0**	**80**	11,57	2,20	tr.	tr.	0,30	3,72	2,55	0,69	tr.	0,03
50%c.	**181**	**8,0**	**20**	0,15	0,03	tr.	tr.	0,01	0,08	tr.	tr.	tr.	tr.
50%c.	**181**	**8,0**	**40**	1,60	0,20	tr.	tr.	0,05	0,40	0,20	0,06	tr.	0,01
50%c.	**181**	**8,0**	**60**	6,00	1,14	0,01	tr.	0,25	2,30	1,10	0,40	tr.	0,06
50%c.	**181**	**8,0**	**80**	13,00	2,60	0,01	tr.	0,33	5,50	2,88	1,01	tr.	0,10
50%c.	**1**	**10,0**	**80**	2,50	0,60	tr.	tr.	0,09	1,00	0,50	0,20	tr.	0,01
50%c.	**2**	**10,0**	**80**	5,00	1,04	0,01	tr.	0,10	1,98	1,02	0,40	tr.	tr.
50%c.	**4**	**10,0**	**80**	7,00	1,40	0,01	tr.	0,07	2,71	1,47	0,55	tr.	tr.
50%c.	**8**	**10,0**	**20**	0,04	0,04	tr.	tr.	0,02	tr.	0,02	tr.	tr.	0,06
50%c.	**8**	**10,0**	**40**	1,50	0,15	tr.	tr.	0,04	0,23	0,16	0,19	tr.	0,05
50%c.	**8**	**10,0**	**60**	4,60	0,40	tr.	tr.	0,07	1,00	0,40	0,10	tr.	0,05
50%c.	**8**	**10,0**	**80**	11,00	1,00	tr.	tr.	0,02	3,00	2,00	0,50	tr.	0,03
50%c.	**37**	**10,0**	**20**	1,47	0,28	tr.	tr.	0,13	0,44	0,43	0,52	tr.	0,02
50%c.	**37**	**10,0**	**40**	4,72	0,67	tr.	tr.	0,09	1,31	0,60	0,06	tr.	0,16
50%c.	**37**	**10,0**	**60**	12,24	1,70	tr.	tr.	tr.	3,29	1,97	tr.	tr.	0,08
50%c.	**37**	**10,0**	**80**	15,77	2,16	tr.	tr.	tr.	4,32	2,60	0,63	tr.	0,09
50%c.	**107**	**10,0**	**20**	2,39	0,58	tr.	tr.	0,12	0,86	0,53	0,11	tr.	0,03
50%c.	**107**	**10,0**	**40**	5,71	1,59	tr.	tr.	0,05	2,50	1,59	0,27	tr.	0,16
50%c.	**107**	**10,0**	**60**	14,94	2,74	tr.	tr.	0,01	4,63	3,29	1,06	tr.	0,12
50%c.	**107**	**10,0**	**80**	17,95	3,19	tr.	tr.	0,01	3,83	3,81	1,06	tr.	0,06
50%c.	**181**	**10,0**	**20**	3,80	0,80	tr.	tr.	0,15	1,60	0,60	0,25	tr.	0,09
50%c.	**181**	**10,0**	**40**	10,80	2,00	tr.	tr.	0,04	4,00	2,10	0,75	tr.	0,16
50%c.	**181**	**10,0**	**60**	17,00	3,00	0,01	tr.	0,01	6,00	3,50	1,30	tr.	0,12
50%c.	**181**	**10,0**	**80**	20,00	3,80	0,02	tr.	tr.	7,00	4,50	1,50	tr.	0,06
70%c.	**8**	**1,0**	**20**	0,05	0,03	tr.	tr.	tr.	0,04	tr.	tr.	tr.	0,04
70%c.	**8**	**1,0**	**40**	0,23	0,23	tr.	tr.	0,04	0,37	0,13	0,08	0,03	0,06
70%c.	**8**	**1,0**	**60**	6,50	2,50	0,10	tr.	0,29	6,00	2,00	0,80	tr.	0,22
70%c.	**8**	**1,0**	**80**	45,00	16,00	1,00	0,04	2,50	31,00	8,00	2,00	1,00	1,00
70%c.	**14**	**1,0**	**20**	0,14	0,31	tr.	tr.	0,23	0,33	0,83	3,13	0,03	0,35
70%c.	**14**	**1,0**	**40**	0,74	0,79	0,04	tr.	0,37	1,32	1,32	3,25	0,09	0,42
70%c.	**14**	**1,0**	**60**	11,86	4,36	0,64	0,04	1,28	8,66	4,54	7,21	0,64	1,04
70%c.	**14**	**1,0**	**80**	57,96	17,35	2,38	0,16	3,83	36,43	10,62	5,35	2,37	2,19
70%c.	**37**	**1,0**	**20**	0,21	0,30	tr.	tr.	0,13	0,51	0,27	0,66	0,04	0,34
70%c.	**37**	**1,0**	**60**	55,57	15,37	2,13	0,14	3,37	32,19	9,65	3,57	2,25	1,85
70%c.	**37**	**1,0**	**80**	143,38	46,27	6,17	0,40	9,57	92,65	26,56	11,16	6,34	4,93
70%c.	**56**	**1,0**	**40**	10,05	3,72	0,58	0,03	0,81	7,66	1,34	0,87	0,50	0,31
70%c.	**56**	**1,0**	**60**	70,00	22,24	2,90	0,19	4,73	43,95	11,82	5,24	3,00	2,26
70%c.	**56**	**1,0**	**80**	158,60	71,17	8,76	0,57	14,10	127,30	36,00	15,47	8,48	6,35
70%c.	**107**	**1,0**	**20**	1,60	1,11	0,10	tr.	0,22	1,90	0,64	0,15	0,10	0,10
70%c.	**107**	**1,0**	**60**	101,59	40,00	5,00	0,32	8,50	75,00	23,00	9,00	4,90	3,56
70%c.	**107**	**1,0**	**80**	144,44	75,00	9,25	0,70	16,53	140,00	45,00	21,10	8,50	6,07
70%c.	**181**	**1,0**	**20**	4,50	1,90	0,25	0,01	0,42	3,75	1,20	0,50	0,25	0,13
70%c.	**181**	**1,0**	**60**	100,90	60,90	6,35	0,44	11,19	108,69	31,00	14,00	6,50	4,56
70%c.	**181**	**1,0**	**80**	130,00	100,00	10,94	0,76	19,00	200,00	63,14	25,21	9,90	7,16
70%c.	**14**	**3,0**	**20**	0,13	0,17	tr.	tr.	0,21	0,05	0,43	1,90	tr.	0,33
70%c.	**14**	**3,0**	**40**	0,32	0,46	tr.	tr.	0,57	0,40	1,25	5,22	tr.	0,55
70%c.	**14**	**3,0**	**60**	1,29	0,60	0,25	tr.	0,46	0,68	2,18	5,71	0,07	0,68
70%c.	**14**	**3,0**	**80**	1,71	0,79	tr.	tr.	0,64	0,84	2,76	7,53	tr.	0,74
70%c.	**56**	**3,0**	**40**	1,42	0,49	tr.	tr.	0,09	0,93	0,32	0,16	0,05	0,10
70%c.	**56**	**3,0**	**60**	3,73	1,04	tr.	tr.	0,21	2,06	0,66	0,27	0,03	0,18
70%c.	**56**	**3,0**	**80**	5,06	1,36	tr.	tr.	0,31	2,79	0,87	0,44	0,02	0,16
70%c.	**14**	**5,5**	**20**	0,04	0,09	tr.	tr.	0,09	tr.	0,16	0,79	tr.	0,31
70%c.	**14**	**5,5**	**40**	0,03	0,16	tr.	tr.	0,24	tr.	0,62	2,94	tr.	0,34
70%c.	**14**	**5,5**	**60**	0,19	0,37	tr.	tr.	0,41	tr.	2,43	7,47	tr.	0,62
70%c.	**14**	**5,5**	**80**	1,55	0,57	tr.	tr.	0,42	0,78	1,51	4,97	tr.	0,56
70%c.	**37**	**5,5**	**20**	0,02	0,05	tr.	tr.	0,06	tr.	0,07	tr.	tr.	0,11
70%c.	**37**	**5,5**	**60**	0,20	0,07	tr.	tr.	0,09	tr.	0,36	0,99	tr.	0,18
70%c.	**37**	**5,5**	**80**	10,06	2,40	tr.	tr.	0,39	5,63	2,30	2,84	tr.	0,31
70%c.	**56**	**5,5**	**40**	tr.	0,01	tr.	tr.	0,02	0,04	0,05	0,02	tr.	tr.
70%c.	**56**	**5,5**	**60**	tr.	0,06	tr.	tr.	0,02	0,12	0,16	0,63	tr.	0,02

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
70%c.	**56**	**5,5**	**80**	12,82	2,91	tr.	tr.	0,32	6,70	2,30	1,25	0,02	0,18
70%c.	**107**	**5,5**	**20**	0,11	tr.	tr.	tr.	0,01	tr.	0,03	tr.	tr.	tr.
70%c.	**107**	**5,5**	**60**	0,56	0,14	tr.	tr.	0,04	0,32	0,21	tr.	tr.	tr.
70%c.	**107**	**5,5**	**80**	13,50	3,40	tr.	tr.	0,10	6,91	2,89	0,96	tr.	0,11
70%c.	**181**	**5,5**	**20**	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
70%c.	**181**	**5,5**	**60**	3,40	0,91	tr.	tr.	0,23	2,10	0,50	0,23	tr.	0,07
70%c.	**181**	**5,5**	**80**	13,50	3,74	0,03	tr.	0,10	9,00	3,02	1,30	tr.	0,16
70%c.	**14**	**10,0**	**20**	0,81	0,39	tr.	tr.	0,30	0,38	0,88	2,90	tr.	0,36
70%c.	**14**	**10,0**	**40**	2,53	0,92	0,20	tr.	0,53	1,30	2,00	5,78	0,02	0,61
70%c.	**14**	**10,0**	**60**	7,12	2,23	tr.	tr.	0,95	3,78	6,00	15,60	0,11	1,09
70%c.	**14**	**10,0**	**80**	12,25	3,32	tr.	tr.	0,49	6,99	3,32	5,62	0,02	1,12
70%c.	**37**	**10,0**	**20**	1,75	0,40	tr.	tr.	0,08	0,76	0,28	tr.	tr.	0,11
70%c.	**37**	**10,0**	**60**	9,88	2,12	0,58	tr.	tr.	4,31	1,52	tr.	tr.	0,18
70%c.	**37**	**10,0**	**80**	11,02	2,51	tr.	tr.	tr.	3,86	1,75	tr.	tr.	0,11
70%c.	**56**	**10,0**	**40**	5,29	1,57	tr.	tr.	0,24	3,28	1,13	2,02	tr.	0,48
70%c.	**56**	**10,0**	**60**	10,94	3,28	tr.	tr.	0,30	6,85	2,31	1,76	0,05	0,39
70%c.	**56**	**10,0**	**80**	16,23	4,00	tr.	tr.	0,15	8,39	2,99	1,85	tr.	0,05
70%c.	**107**	**10,0**	**20**	2,33	1,06	tr.	tr.	0,15	1,70	0,64	0,11	tr.	0,12
70%c.	**107**	**10,0**	**60**	12,10	3,20	tr.	tr.	0,01	3,30	2,42	0,74	tr.	0,10
70%c.	**107**	**10,0**	**80**	12,48	3,58	tr.	tr.	0,01	2,23	2,66	0,90	tr.	0,11
70%c.	**181**	**10,0**	**20**	4,00	1,40	tr.	tr.	0,14	3,00	0,80	0,40	tr.	0,13
70%c.	**181**	**10,0**	**60**	12,00	3,76	0,02	tr.	0,02	7,00	2,70	1,10	tr.	0,35
70%c.	**181**	**10,0**	**80**	13,00	4,20	0,01	tr.	0,01	6,00	3,00	1,20	tr.	0,36
Vit.K	**1**	**1,0**	**80**	0,73	0,20	tr.	0,14	0,66	2,41	0,25	2,59	0,02	0,44
Vit.K	**1**	**1,0**	**80**	3,21	0,57	0,10	0,30	1,54	5,66	0,66	6,26	0,06	0,96
Vit.K	**2**	**1,0**	**80**	31,47	3,74	1,39	1,87	9,61	35,48	4,25	41,27	0,43	6,53
Vit.K	**4**	**1,0**	**80**	78,00	8,00	2,00	2,50	20,00	72,00	8,00	97,00	0,42	13,00
Vit.K	**8**	**1,0**	**20**	0,08	0,04	tr.	0,04	0,20	0,71	0,11	0,95	tr.	0,21
Vit.K	**8**	**1,0**	**40**	3,00	0,41	0,11	0,25	2,50	10,00	0,80	14,00	0,05	1,50
Vit.K	**8**	**1,0**	**60**	49,00	5,00	1,50	2,00	14,00	53,00	6,00	62,00	0,29	9,00
Vit.K	**8**	**1,0**	**80**	118,00	12,00	3,50	4,00	30,00	106,00	12,00	114,00	0,63	18,00
Vit.K	**14**	**1,0**	**20**	0,28	0,14	tr.	0,08	0,46	1,45	0,44	2,75	tr.	0,11
Vit.K	**14**	**1,0**	**40**	1,62	0,55	0,07	0,17	1,23	3,07	1,48	6,92	0,02	0,64
Vit.K	**14**	**1,0**	**60**	27,63	2,38	0,78	0,95	5,38	17,73	4,94	21,36	0,23	3,80
Vit.K	**14**	**1,0**	**80**	103,69	7,30	3,01	3,25	16,51	62,70	7,33	64,17	0,76	12,15
Vit.K	**37**	**1,0**	**20**	0,29	0,06	0,03	0,05	0,28	0,76	0,05	1,12	tr.	0,33
Vit.K	**37**	**1,0**	**40**	13,57	0,96	0,32	0,49	2,42	8,80	1,13	10,14	0,13	1,90
Vit.K	**37**	**1,0**	**60**	79,94	4,74	1,83	2,21	11,16	41,57	4,98	47,43	0,60	8,40
Vit.K	**37**	**1,0**	**80**	149,89	14,47	5,04	6,41	31,35	121,90	14,26	138,00	1,46	23,03
Vit.K	**56**	**1,0**	**40**	29,74	2,01	0,70	0,94	4,83	18,00	2,05	20,86	0,21	3,00
Vit.K	**56**	**1,0**	**60**	101,69	8,84	3,24	3,87	20,26	76,40	9,07	87,75	0,87	12,32
Vit.K	**56**	**1,0**	**80**	149,69	15,27	4,95	6,74	35,29	134,50	15,86	153,66	1,41	21,29
Vit.K	**107**	**1,0**	**20**	2,43	0,38	0,10	0,18	0,90	2,70	0,42	3,80	0,02	0,51
Vit.K	**107**	**1,0**	**40**	42,29	3,10	1,00	1,40	7,10	24,00	3,20	30,00	0,30	4,20
Vit.K	**107**	**1,0**	**60**	99,12	10,00	3,20	4,50	22,70	80,00	10,36	100,00	0,90	12,76
Vit.K	**107**	**1,0**	**80**	131,10	20,00	6,00	9,00	45,00	150,00	20,57	200,00	1,50	30,41
Vit.K	**181**	**1,0**	**20**	7,00	0,62	0,20	0,27	1,50	5,30	0,55	6,60	0,06	0,76
Vit.K	**181**	**1,0**	**40**	57,00	4,85	1,72	2,00	11,00	40,00	5,00	48,00	0,50	6,53
Vit.K	**181**	**1,0**	**60**	91,00	10,00	3,50	4,60	25,50	95,00	11,75	128,00	1,00	14,16
Vit.K	**181**	**1,0**	**80**	120,00	30,00	8,58	12,00	70,00	250,00	32,00	325,00	1,80	44,06
Vit.K	**8**	**3,0**	**20**	0,06	tr.	tr.	0,08	0,50	1,70	0,40	3,00	tr.	0,60
Vit.K	**8**	**3,0**	**40**	1,00	0,08	0,07	0,18	1,80	7,00	0,80	9,00	tr.	1,00
Vit.K	**8**	**3,0**	**60**	17,00	0,07	0,04	0,30	2,50	9,00	1,00	11,00	tr.	1,00
Vit.K	**8**	**3,0**	**80**	20,00	0,15	tr.	0,50	2,50	9,00	0,80	12,00	tr.	1,00
Vit.K	**14**	**3,0**	**20**	0,07	0,09	tr.	0,03	0,17	0,62	0,36	1,41	tr.	0,07
Vit.K	**14**	**3,0**	**40**	0,47	0,25	tr.	0,10	0,87	1,87	1,00	5,28	tr.	0,38
Vit.K	**14**	**3,0**	**60**	14,48	0,58	0,12	0,29	2,05	5,56	4,64	15,93	0,02	1,46
Vit.K	**14**	**3,0**	**80**	17,24	0,37	0,11	0,38	2,39	7,36	2,81	13,40	0,03	1,06
Vit.K	**56**	**3,0**	**40**	6,38	0,37	0,20	0,37	1,85	6,70	0,82	8,22	tr.	1,19
Vit.K	**56**	**3,0**	**60**	28,22	0,02	tr.	0,62	3,37	12,10	1,36	15,18	tr.	1,25

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
Vit.K	**56**	**3,0**	**80**	25,21	0,46	0,59	0,51	2,80	10,57	1,27	11,72	0,02	1,13
Vit.K	**1**	**5,5**	**80**	0,48	0,03	tr.	0,01	0,07	0,20	tr.	0,30	tr.	0,04
Vit.K	**2**	**5,5**	**80**	1,07	0,07	tr.	0,02	0,15	0,50	0,04	0,65	tr.	0,07
Vit.K	**4**	**5,5**	**80**	3,60	0,20	tr.	0,02	0,40	1,40	0,14	1,70	tr.	0,10
Vit.K	**8**	**5,5**	**20**	0,20	tr.	tr.	tr.	0,10	0,30	tr.	0,60	tr.	0,20
Vit.K	**8**	**5,5**	**40**	0,37	0,10	tr.	tr.	0,20	0,40	0,40	2,00	tr.	0,40
Vit.K	**8**	**5,5**	**60**	0,50	0,10	tr.	tr.	0,20	0,40	0,13	0,53	tr.	0,40
Vit.K	**8**	**5,5**	**80**	3,50	0,10	tr.	tr.	0,21	1,40	0,70	4,00	tr.	0,50
Vit.K	**14**	**5,5**	**20**	0,32	tr.	tr.	tr.	tr.	0,43	0,59	0,99	tr.	tr.
Vit.K	**14**	**5,5**	**40**	0,80	0,08	tr.	0,02	0,19	0,27	0,32	1,30	tr.	0,05
Vit.K	**14**	**5,5**	**60**	0,98	0,24	tr.	0,02	0,26	0,19	1,39	4,31	tr.	0,19
Vit.K	**14**	**5,5**	**80**	12,28	0,64	0,93	0,20	1,17	8,26	2,03	8,17	0,02	2,16
Vit.K	**37**	**5,5**	**20**	0,41	tr.	tr.	0,02	0,08	0,18	tr.	0,45	tr.	0,09
Vit.K	**37**	**5,5**	**40**	1,18	0,08	tr.	0,03	0,19	0,36	0,23	0,62	tr.	0,17
Vit.K	**37**	**5,5**	**60**	1,36	0,07	tr.	0,03	0,18	0,44	0,12	0,79	tr.	0,14
Vit.K	**37**	**5,5**	**80**	20,76	0,12	tr.	tr.	tr.	5,43	1,26	11,77	tr.	0,03
Vit.K	**56**	**5,5**	**40**	0,97	0,21	tr.	0,02	0,42	0,44	0,93	4,63	0,04	0,30
Vit.K	**56**	**5,5**	**60**	1,55	0,10	tr.	0,03	0,19	0,52	0,12	0,95	tr.	0,14
Vit.K	**56**	**5,5**	**80**	32,49	0,98	0,05	0,27	2,39	13,30	1,68	17,17	tr.	1,91
Vit.K	**107**	**5,5**	**20**	1,02	0,02	tr.	0,02	0,12	0,43	0,10	0,58	tr.	0,05
Vit.K	**107**	**5,5**	**40**	1,01	0,06	tr.	0,02	0,15	0,48	0,10	0,58	tr.	tr.
Vit.K	**107**	**5,5**	**60**	4,62	0,27	tr.	0,02	0,61	1,81	0,32	2,44	tr.	0,20
Vit.K	**107**	**5,5**	**80**	34,56	0,20	tr.	tr.	0,03	9,03	2,66	24,38	tr.	0,15
Vit.K	**181**	**5,5**	**20**	1,10	tr.	tr.	0,03	0,18	0,65	0,06	0,90	tr.	0,04
Vit.K	**181**	**5,5**	**40**	1,30	0,05	tr.	0,03	0,18	0,50	0,05	0,75	tr.	0,08
Vit.K	**181**	**5,5**	**60**	16,00	0,17	0,02	0,03	0,40	7,30	1,00	11,30	tr.	0,63
Vit.K	**181**	**5,5**	**80**	44,65	0,25	0,03	0,02	0,10	14,00	3,44	32,00	0,01	0,55
Vit.K	**37**	**8,0**	**20**	0,32	0,05	tr.	tr.	0,09	0,17	0,51	1,11	0,02	0,04
Vit.K	**37**	**8,0**	**80**	0,03	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,39	3,01	tr.	tr.
Vit.K	**107**	**8,0**	**20**	0,58	0,03	tr.	0,02	0,14	0,37	tr.	0,48	tr.	tr.
Vit.K	**107**	**8,0**	**80**	31,31	0,11	tr.	tr.	0,01	9,99	3,08	28,16	tr.	0,04
Vit.K	**181**	**8,0**	**20**	1,00	0,01	tr.	0,02	0,15	0,60	0,06	0,90	tr.	0,06
Vit.K	**181**	**8,0**	**80**	45,00	0,13	0,04	0,01	0,06	16,00	4,50	43,00	tr.	0,40
Vit.K	**1**	**10,0**	**80**	2,80	0,17	0,01	tr.	0,35	1,30	0,12	1,60	tr.	0,15
Vit.K	**2**	**10,0**	**80**	6,50	0,27	tr.	tr.	0,24	2,50	0,35	4,50	tr.	0,05
Vit.K	**4**	**10,0**	**80**	11,00	0,27	0,01	tr.	0,07	4,00	0,80	8,50	tr.	0,11
Vit.K	**8**	**10,0**	**20**	0,60	0,02	tr.	tr.	0,02	0,05	0,02	0,40	tr.	0,10
Vit.K	**8**	**10,0**	**40**	1,50	0,05	tr.	tr.	0,12	0,50	0,04	2,00	tr.	0,30
Vit.K	**8**	**10,0**	**60**	7,00	0,12	tr.	tr.	0,13	2,00	0,20	4,50	tr.	0,14
Vit.K	**8**	**10,0**	**80**	14,00	0,09	tr.	tr.	0,03	4,00	0,50	11,50	tr.	0,10
Vit.K	**14**	**10,0**	**20**	tr.	0,18	tr.	tr.	0,27	0,28	0,57	2,36	tr.	tr.
Vit.K	**14**	**10,0**	**40**	1,04	0,39	tr.	tr.	0,61	0,89	1,56	6,14	tr.	0,32
Vit.K	**14**	**10,0**	**60**	6,94	0,66	tr.	tr.	0,83	2,85	3,87	13,69	0,07	0,61
Vit.K	**14**	**10,0**	**80**	14,78	0,40	tr.	tr.	0,31	5,04	1,65	11,14	tr.	0,59
Vit.K	**37**	**10,0**	**40**	5,62	0,15	tr.	tr.	0,19	1,79	0,12	3,67	tr.	0,30
Vit.K	**37**	**10,0**	**60**	12,10	0,02	tr.	tr.	tr.	2,78	0,50	5,99	tr.	0,08
Vit.K	**37**	**10,0**	**80**	19,89	0,07	tr.	tr.	tr.	4,28	1,14	11,75	tr.	0,06
Vit.K	**56**	**10,0**	**40**	7,30	0,16	tr.	0,02	0,27	2,52	0,51	4,43	tr.	0,54
Vit.K	**56**	**10,0**	**60**	16,80	0,69	0,12	0,24	1,60	6,83	1,09	9,87	0,05	1,06
Vit.K	**56**	**10,0**	**80**	28,67	0,18	tr.	0,02	0,10	13,43	1,60	17,00	tr.	0,20
Vit.K	**107**	**10,0**	**40**	8,23	0,19	0,01	tr.	0,02	2,98	0,90	7,45	tr.	0,02
Vit.K	**107**	**10,0**	**60**	16,93	0,16	tr.	tr.	0,01	2,68	1,26	13,22	tr.	tr.
Vit.K	**107**	**10,0**	**80**	30,24	0,21	tr.	tr.	0,01	4,04	2,55	24,18	tr.	tr.
Vit.K	**181**	**10,0**	**40**	14,00	0,16	0,01	tr.	0,04	5,00	0,90	10,00	tr.	0,55
Vit.K	**181**	**10,0**	**60**	21,00	0,17	0,02	tr.	0,02	6,00	1,78	17,50	tr.	0,20
Vit.K	**181**	**10,0**	**80**	37,81	0,21	0,01	tr.	0,03	9,50	3,50	32,00	tr.	0,14
Vit.Na	**8**	**1,0**	**80**	100,59	11,27	4,08	4,52	26,41	88,14	71,84	6,19	1,02	13,97
Vit.Na	**8**	**5,5**	**80**	6,33	0,40	tr.	0,04	0,90	3,50	3,00	0,28	tr.	0,41
Vit.Na	**8**	**10,0**	**80**	13,50	0,20	tr.	tr.	tr.	5,25	7,87	0,68	tr.	0,15

Eléments en traces (µg/l)

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
50%c.	**1**	**1,0**	**80**	tr.	1,03	tr.	tr.	0,14	tr.	tr.	0,60	0,03	1,79	3,51
50%c.	**1**	**1,0**	**80**	0,09	0,93	tr.	0,03	tr.	tr.	tr.	0,59	0,15	1,37	5,65
50%c.	**2**	**1,0**	**80**	tr.	1,63	0,03	0,04	tr.	0,67	tr.	0,97	0,30	1,99	7,68
50%c.	**4**	**1,0**	**80**	tr.	3,77	0,25	0,01	1,34	5,88	0,55	3,01	0,59	2,97	20,98
50%c.	**8**	**1,0**	**20**	tr.	0,15	tr.	0,09	tr.	0,62	0,38	tr.	0,21	1,00	tr.
50%c.	**8**	**1,0**	**40**	tr.	1,69	tr.	0,02	tr.	1,46	0,10	0,17	0,12	1,01	tr.
50%c.	**8**	**1,0**	**60**	tr.	2,13	0,05	0,04	0,54	3,20	0,32	1,49	0,41	3,60	8,09
50%c.	**8**	**1,0**	**80**	0,20	9,35	0,62	0,16	3,24	8,35	0,80	6,16	1,99	7,31	42,83
50%c.	**37**	**1,0**	**20**	tr.	0,80	0,05	0,03	tr.	0,31	tr.	0,46	tr.	2,14	8,14
50%c.	**37**	**1,0**	**40**	tr.	2,62	tr.	0,04	tr.	0,44	tr.	1,37	0,21	5,03	16,82
50%c.	**37**	**1,0**	**60**	tr.	9,18	0,61	0,18	3,49	1,86	tr.	6,52	1,22	11,73	44,18
50%c.	**37**	**1,0**	**80**	0,02	41,64	1,63	0,71	13,05	7,53	0,52	26,04	7,15	35,50	171,04
50%c.	**107**	**1,0**	**20**	0,10	2,10	tr.	0,02	tr.	tr.	0,32	0,73	tr.	1,58	16,93
50%c.	**107**	**1,0**	**40**	0,34	7,84	0,18	0,10	1,24	tr.	tr.	3,27	0,75	32,49	26,84
50%c.	**107**	**1,0**	**60**	0,48	26,29	1,01	0,53	8,89	3,75	1,14	18,51	5,26	22,95	117,50
50%c.	**107**	**1,0**	**80**	2,08	111,06	3,63	2,04	39,18	17,92	4,35	71,14	21,89	95,85	433,78
50%c.	**181**	**1,0**	**20**	tr.	1,62	tr.	0,01	0,48	0,16	0,02	1,13	0,26	2,73	5,87
50%c.	**181**	**1,0**	**40**	0,24	8,98	0,20	0,10	2,36	5,52	0,42	5,86	1,65	8,10	34,85
50%c.	**181**	**1,0**	**60**	1,05	42,43	1,80	0,81	11,89	7,31	1,65	30,41	8,88	33,22	172,78
50%c.	**181**	**1,0**	**80**	3,70	172,69	6,37	3,12	55,59	29,87	6,82	112,50	34,70	123,58	642,96
50%c.	**8**	**3,0**	**20**	tr.	0,20	tr.	0,01	tr.	0,29	tr.	tr.	0,01	0,62	tr.
50%c.	**8**	**3,0**	**40**	tr.	0,33	tr.	0,01	tr.	1,41	0,65	0,01	0,07	0,88	tr.
50%c.	**8**	**3,0**	**60**	tr.	1,48	tr.	0,05	tr.	1,21	0,09	0,68	0,33	1,26	1,47
50%c.	**8**	**3,0**	**80**	tr.	2,07	0,60	0,04	0,34	12,67	0,64	3,21	0,31	1,47	16,11
50%c.	**1**	**5,5**	**80**	tr.	0,35	tr.	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,80	1,86
50%c.	**2**	**5,5**	**80**	0,03	0,38	tr.	0,01	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0,19	0,76
50%c.	**4**	**5,5**	**80**	tr.	0,87	tr.	0,01	0,17	tr.	tr.	tr.	0,06	0,31	4,68
50%c.	**8**	**5,5**	**20**	tr.	0,10	tr.	tr.	tr.	0,37	tr.	tr.	tr.	0,54	tr.
50%c.	**8**	**5,5**	**40**	tr.	0,15	tr.	tr.	tr.	0,10	tr.	tr.	tr.	0,48	1,46
50%c.	**8**	**5,5**	**60**	tr.	0,21	tr.	tr.	tr.	0,15	tr.	tr.	tr.	0,61	tr.
50%c.	**8**	**5,5**	**80**	tr.	1,02	tr.	0,01	tr.	0,21	tr.	tr.	tr.	0,99	0,85
50%c.	**37**	**5,5**	**20**	tr.	0,16	tr.	tr.	tr.	0,29	0,34	tr.	tr.	0,26	4,91
50%c.	**37**	**5,5**	**40**	0,24	0,13	tr.	tr.	tr.	tr.	0,33	tr.	tr.	0,30	0,66
50%c.	**37**	**5,5**	**60**	0,18	0,50	tr.	0,02	0,03	0,05	0,35	tr.	tr.	0,19	1,90
50%c.	**37**	**5,5**	**80**	tr.	9,01	tr.	0,01	0,31	0,69	0,05	0,10	2,09	1,42	11,50
50%c.	**107**	**5,5**	**20**	0,07	0,47	tr.	0,06	tr.	tr.	0,47	tr.	tr.	tr.	3,10
50%c.	**107**	**5,5**	**40**	tr.	1,54	tr.	0,64	tr.	tr.	1,26	tr.	2,05	30,71	4,01
50%c.	**107**	**5,5**	**60**	0,15	1,80	0,10	0,03	tr.	tr.	0,87	tr.	0,99	3,68	2,84
50%c.	**107**	**5,5**	**80**	0,65	37,80	tr.	tr.	tr.	tr.	0,98	0,17	7,60	1,15	4,32
50%c.	**181**	**5,5**	**20**	tr.	0,48	tr.	tr.	tr.	tr.	0,13	0,01	tr.	0,95	1,46
50%c.	**181**	**5,5**	**40**	tr.	0,33	tr.	tr.	tr.	tr.	0,11	0,02	tr.	0,60	2,61
50%c.	**181**	**5,5**	**60**	0,09	0,81	0,33	0,03	0,09	0,59	tr.	0,11	0,06	1,18	4,75
50%c.	**181**	**5,5**	**80**	0,95	41,11	0,61	0,05	1,04	0,36	0,10	6,50	10,45	5,52	14,95
50%c.	**37**	**8,0**	**20**	tr.	0,78	tr.	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	0,12	0,13	0,70
50%c.	**37**	**8,0**	**40**	tr.	2,31	0,02	0,06	tr.	0,10	0,09	tr.	0,58	0,76	2,93
50%c.	**37**	**8,0**	**60**	0,09	10,65	tr.	0,04	tr.	0,45	0,05	tr.	1,73	0,52	6,04
50%c.	**37**	**8,0**	**80**	0,20	24,52	0,05	0,03	0,28	3,81	tr.	0,30	4,70	1,46	6,52
50%c.	**107**	**8,0**	**20**	0,04	1,78	tr.	tr.	tr.	tr.	0,13	tr.	tr.	0,68	3,26
50%c.	**107**	**8,0**	**40**	tr.	4,30	tr.	0,03	tr.	tr.	0,24	tr.	0,53	tr.	5,38
50%c.	**107**	**8,0**	**60**	0,51	17,96	tr.	tr.	tr.	tr.	0,88	0,01	2,98	2,35	8,25
50%c.	**107**	**8,0**	**80**	0,65	36,79	tr.	tr.	1,41	tr.	0,69	0,20	9,05	1,18	12,15
50%c.	**181**	**8,0**	**20**	0,02	1,05	tr.	tr.	tr.	tr.	0,05	0,01	0,04	1,07	3,68

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
50%c.	**181**	**8,0**	**40**	0,04	3,87	0,02	0,04	tr.	0,19	0,29	0,73	0,78	1,44	8,50
50%c.	**181**	**8,0**	**60**	0,50	20,75	0,14	0,05	0,18	0,86	tr.	0,10	4,07	0,87	5,28
50%c.	**181**	**8,0**	**80**	0,84	39,74	0,25	0,04	1,66	0,05	0,04	3,23	10,73	3,01	7,81
50%c.	**1**	**10,0**	**80**	0,05	9,77	tr.	tr.	0,21	0,92	tr.	1,74	1,55	4,71	35,47
50%c.	**2**	**10,0**	**80**	0,35	19,54	0,09	tr.	0,16	3,12	0,08	3,02	2,93	4,44	45,20
50%c.	**4**	**10,0**	**80**	0,60	24,46	tr.	tr.	0,36	1,23	0,04	2,92	5,08	2,53	33,04
50%c.	**8**	**10,0**	**20**	tr.	1,46	tr.	tr.	0,24	0,39	tr.	tr.	0,13	1,56	3,95
50%c.	**8**	**10,0**	**40**	0,05	6,03	0,03	0,06	0,18	1,41	0,13	0,55	1,34	6,11	26,94
50%c.	**8**	**10,0**	**60**	0,29	17,88	tr.	0,02	0,25	2,96	0,26	2,20	3,48	8,66	63,25
50%c.	**8**	**10,0**	**80**	0,78	37,90	tr.	tr.	0,67	1,68	0,13	1,82	8,40	2,63	18,07
50%c.	**37**	**10,0**	**20**	tr.	4,53	tr.	0,03	0,05	0,17	0,16	0,15	0,63	3,65	10,56
50%c.	**37**	**10,0**	**40**	tr.	14,46	0,05	tr.	tr.	0,93	tr.	0,87	2,36	10,58	41,62
50%c.	**37**	**10,0**	**60**	0,17	33,88	tr.	0,04	0,69	1,45	tr.	0,90	7,06	5,12	36,78
50%c.	**37**	**10,0**	**80**	0,30	38,25	tr.	0,08	0,26	0,41	tr.	1,37	9,31	4,08	10,68
50%c.	**107**	**10,0**	**20**	0,40	11,38	0,05	0,03	tr.	tr.	0,91	0,34	1,72	10,47	32,00
50%c.	**107**	**10,0**	**40**	0,54	28,30	tr.	0,02	tr.	0,36	0,77	0,63	5,01	7,72	64,11
50%c.	**107**	**10,0**	**60**	1,05	40,60	tr.	tr.	0,38	tr.	0,86	0,70	10,88	3,74	21,92
50%c.	**107**	**10,0**	**80**	0,85	39,66	tr.	0,02	1,19	tr.	0,68	1,07	13,81	3,23	7,45
50%c.	**181**	**10,0**	**20**	0,55	14,10	0,22	0,04	0,65	1,68	0,10	0,60	2,63	8,99	54,36
50%c.	**181**	**10,0**	**40**	0,89	31,11	0,09	0,06	0,74	1,80	0,27	1,28	7,85	6,20	62,16
50%c.	**181**	**10,0**	**60**	1,10	43,21	0,31	0,05	1,83	1,43	0,14	3,41	13,52	5,94	23,55
50%c.	**181**	**10,0**	**80**	1,27	40,05	0,32	0,01	2,01	0,74	0,25	3,47	16,11	3,52	14,25
70%c.	**8**	**1,0**	**20**	tr.	2,17	0,01	0,08	0,64	0,70	0,13	0,75	0,39	1,24	5,75
70%c.	**8**	**1,0**	**40**	0,20	11,28	0,20	0,18	2,68	1,75	0,53	5,49	2,10	4,74	39,50
70%c.	**8**	**1,0**	**60**	1,50	56,30	2,16	1,11	21,00	9,94	3,75	38,14	13,72	23,74	298,94
70%c.	**8**	**1,0**	**80**	7,00	257,00	10,69	5,13	90,68	42,84	12,43	164,50	61,44	117,27	1255,00
70%c.	**14**	**1,0**	**20**	0,13	3,31	0,44	0,11	1,08	0,88	0,10	1,70	0,62	1,06	14,68
70%c.	**14**	**1,0**	**40**	0,25	15,15	0,68	0,29	4,52	2,59	0,25	6,52	2,45	3,56	53,37
70%c.	**14**	**1,0**	**60**	1,91	69,51	3,21	1,79	26,67	11,59	3,47	40,89	15,96	22,58	365,00
70%c.	**14**	**1,0**	**80**	6,85	261,41	10,90	5,60	96,77	38,71	12,86	156,88	60,18	97,45	1403,79
70%c.	**37**	**1,0**	**20**	tr.	5,93	0,09	0,14	1,23	0,71	tr.	3,33	0,94	5,15	30,60
70%c.	**37**	**1,0**	**60**	6,27	298,32	9,71	4,91	89,97	35,16	10,33	156,28	52,02	120,31	1105,17
70%c.	**37**	**1,0**	**80**	16,78	831,82	28,85	14,30	280,69	99,68	31,21	444,61	102,21	208,65	2997,46
70%c.	**56**	**1,0**	**40**	1,59	60,30	2,25	0,98	19,58	9,03	2,04	39,27	7,55	12,50	729,94
70%c.	**56**	**1,0**	**60**	8,30	321,86	13,83	6,12	115,45	45,26	13,99	208,84	42,99	63,37	1603,80
70%c.	**56**	**1,0**	**80**	25,09	975,45	39,72	19,09	350,48	129,85	40,96	712,34	67,12	77,41	4306,15
70%c.	**107**	**1,0**	**20**	0,68	24,94	0,41	0,35	5,45	1,77	2,32	10,90	4,22	11,43	97,83
70%c.	**107**	**1,0**	**60**	17,55	715,43	22,79	11,04	227,61	81,97	24,77	388,36	80,31	132,01	2687,33
70%c.	**107**	**1,0**	**80**	28,79	1429,60	46,81	24,84	425,54	167,52	54,71	762,89	102,43	176,33	5439,76
70%c.	**181**	**1,0**	**20**	0,55	38,41	1,17	0,64	10,81	3,96	1,50	20,06	6,15	15,87	132,91
70%c.	**181**	**1,0**	**60**	21,34	913,12	28,52	16,83	296,56	110,61	38,97	479,32	69,93	123,53	3187,90
70%c.	**181**	**1,0**	**80**	38,32	1728,21	55,05	30,24	537,24	205,55	71,20	1104,00	84,21	101,98	6812,00
70%c.	**14**	**3,0**	**20**	0,09	2,10	0,44	0,04	tr.	1,24	tr.	0,67	0,22	0,04	4,54
70%c.	**14**	**3,0**	**40**	0,12	4,38	0,18	0,07	1,17	1,20	0,16	1,85	0,65	0,09	14,87
70%c.	**14**	**3,0**	**60**	0,14	6,16	0,32	0,13	1,68	1,28	0,04	3,17	1,20	0,60	33,88
70%c.	**14**	**3,0**	**80**	0,23	7,31	0,45	0,27	1,70	1,56	0,14	4,06	1,86	0,20	32,11
70%c.	**56**	**3,0**	**40**	0,30	7,00	0,34	0,43	1,22	0,92	tr.	5,32	1,98	0,26	57,65
70%c.	**56**	**3,0**	**60**	0,43	14,73	0,50	0,36	3,01	1,50	0,14	8,47	3,33	tr.	91,32
70%c.	**56**	**3,0**	**80**	0,56	19,16	0,73	0,45	2,33	2,34	0,48	10,72	2,71	1,11	133,95
70%c.	**14**	**5,5**	**20**	0,09	1,05	0,03	0,46	tr.	1,07	0,07	tr.	0,09	0,21	tr.
70%c.	**14**	**5,5**	**40**	0,03	0,39	0,20	0,10	tr.	0,59	tr.	tr.	tr.	0,13	tr.
70%c.	**14**	**5,5**	**60**	0,05	0,79	0,11	0,05	tr.	0,38	tr.	tr.	0,03	tr.	5,67
70%c.	**14**	**5,5**	**80**	0,17	9,23	0,05	0,08	0,09	0,61	0,01	0,15	1,59	0,29	16,57

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
70%c.	**37**	**5,5**	**20**	tr.	0,62	0,41	0,01	tr.	1,26	tr.	tr.	0,22	0,05	2,02
70%c.	**37**	**5,5**	**60**	tr.	1,00	0,10	0,01	tr.	tr.	tr.	tr.	0,11	0,16	2,56
70%c.	**37**	**5,5**	**80**	0,61	36,32	0,45	tr.	tr.	0,61	tr.	0,10	9,15	1,87	2,02
70%c.	**56**	**5,5**	**40**	tr.	0,41	tr.	tr.	0,16	0,77	0,19	0,13	tr.	tr.	89,79
70%c.	**56**	**5,5**	**60**	tr.	0,83	tr.	tr.	0,03	0,63	0,01	0,15	tr.	0,01	44,34
70%c.	**56**	**5,5**	**80**	0,94	27,21	0,02	tr.	1,04	1,32	0,31	2,12	10,34	3,26	86,83
70%c.	**107**	**5,5**	**20**	0,47	1,33	0,02	tr.	tr.	10,86	0,64	tr.	0,40	63,48	13,90
70%c.	**107**	**5,5**	**60**	0,18	3,83	tr.	0,01	tr.	tr.	0,75	tr.	0,21	tr.	9,84
70%c.	**107**	**5,5**	**80**	1,82	42,26	tr.	tr.	tr.	tr.	1,26	tr.	15,56	1,08	3,37
70%c.	**181**	**5,5**	**20**	0,05	0,35	tr.	tr.	tr.	0,07	0,02	tr.	tr.	0,38	0,81
70%c.	**181**	**5,5**	**60**	0,36	17,84	0,28	0,10	0,05	0,92	0,62	0,32	3,73	1,19	16,90
70%c.	**181**	**5,5**	**80**	1,86	48,46	0,43	0,05	1,99	1,32	0,68	7,53	18,72	5,16	28,17
70%c.	**14**	**10,0**	**20**	0,18	3,30	0,15	0,08	0,29	1,02	0,04	0,21	0,85	3,09	18,67
70%c.	**14**	**10,0**	**40**	0,31	10,76	0,11	0,02	0,63	1,73	0,16	0,54	2,34	8,26	43,77
70%c.	**14**	**10,0**	**60**	1,35	31,98	0,16	0,03	1,09	1,63	0,05	1,55	8,27	4,73	32,17
70%c.	**14**	**10,0**	**80**	1,75	45,28	tr.	0,01	1,52	0,91	0,06	1,89	14,00	3,90	29,83
70%c.	**37**	**10,0**	**20**	tr.	7,99	0,35	0,03	tr.	0,44	tr.	0,24	0,71	5,89	24,65
70%c.	**37**	**10,0**	**60**	0,67	41,23	0,34	0,03	tr.	1,31	tr.	0,70	8,96	2,62	35,33
70%c.	**37**	**10,0**	**80**	0,58	33,36	0,35	0,01	tr.	0,64	tr.	0,98	11,28	2,24	9,81
70%c.	**56**	**10,0**	**40**	0,56	15,30	0,02	tr.	0,75	2,95	0,20	1,25	4,71	5,33	70,30
70%c.	**56**	**10,0**	**60**	0,99	24,42	0,26	0,02	4,66	3,40	0,75	4,80	9,69	9,15	83,45
70%c.	**56**	**10,0**	**80**	1,26	29,72	tr.	tr.	1,71	1,93	0,15	1,06	14,67	1,55	30,05
70%c.	**107**	**10,0**	**20**	0,40	19,30	0,24	0,01	0,29	tr.	0,55	0,30	3,32	13,14	54,53
70%c.	**107**	**10,0**	**60**	1,50	41,86	tr.	0,01	0,28	tr.	0,33	0,40	13,69	3,66	15,50
70%c.	**107**	**10,0**	**80**	0,88	29,88	tr.	tr.	1,00	tr.	0,41	0,73	15,35	2,45	9,71
70%c.	**181**	**10,0**	**20**	0,78	23,86	0,04	0,04	0,25	1,64	0,11	0,44	5,15	10,53	77,35
70%c.	**181**	**10,0**	**60**	1,97	41,31	0,38	0,03	1,27	10,71	0,28	2,54	16,91	4,56	32,02
70%c.	**181**	**10,0**	**80**	1,63	28,45	0,30	0,09	2,57	0,36	0,14	2,40	19,62	3,30	14,39
Vit.K	**1**	**1,0**	**80**	tr.	0,46	10,80	tr.	4,07	187,43	8,02	42,26	tr.	2,35	188,48
Vit.K	**1**	**1,0**	**80**	tr.	2,04	22,37	0,05	14,71	395,91	17,78	91,67	0,22	5,26	430,77
Vit.K	**2**	**1,0**	**80**	0,23	8,52	139,64	0,18	97,48	2302,57	126,57	558,39	0,06	14,47	2608,07
Vit.K	**4**	**1,0**	**80**	1,01	17,68	302,59	0,39	204,47	4787,96	255,16	1021,59	0,36	35,46	4589,27
Vit.K	**8**	**1,0**	**20**	tr.	0,52	7,90	tr.	1,43	150,59	5,76	30,87	tr.	1,31	172,66
Vit.K	**8**	**1,0**	**40**	0,34	3,26	50,03	0,11	26,18	906,25	41,99	187,99	0,38	4,62	1081,08
Vit.K	**8**	**1,0**	**60**	1,12	13,79	226,74	0,33	152,20	3662,96	187,85	779,84	0,36	17,46	3511,27
Vit.K	**8**	**1,0**	**80**	2,10	25,81	425,21	0,62	296,19	7066,96	361,38	1504,00	0,39	51,28	6943,27
Vit.K	**14**	**1,0**	**20**	0,01	0,43	7,39	0,03	2,13	117,88	4,99	22,23	tr.	0,65	130,57
Vit.K	**14**	**1,0**	**40**	tr.	0,85	13,91	0,03	7,83	243,82	10,74	50,07	tr.	1,90	281,65
Vit.K	**14**	**1,0**	**60**	0,17	3,33	77,82	0,12	53,53	1320,00	65,23	281,04	0,07	9,48	1681,48
Vit.K	**14**	**1,0**	**80**	0,84	8,91	232,94	0,32	169,95	3500,00	191,65	855,54	0,12	30,57	4600,00
Vit.K	**37**	**1,0**	**20**	tr.	1,08	3,52	tr.	1,42	70,81	2,00	16,51	1,37	5,31	81,69
Vit.K	**37**	**1,0**	**40**	tr.	2,15	36,37	0,03	24,23	615,36	33,65	143,83	0,17	12,53	665,37
Vit.K	**37**	**1,0**	**60**	0,11	7,59	153,04	0,19	116,60	2499,61	125,03	601,51	0,16	34,33	2803,23
Vit.K	**37**	**1,0**	**80**	0,36	20,16	424,33	0,56	341,05	6345,36	383,33	1475,42	0,17	64,59	7363,26
Vit.K	**56**	**1,0**	**40**	0,36	2,99	67,76	0,10	47,50	1264,73	56,36	246,91	tr.	24,86	1681,22
Vit.K	**56**	**1,0**	**60**	0,76	10,95	262,95	0,38	182,95	5082,90	212,05	966,96	tr.	57,29	5809,13
Vit.K	**56**	**1,0**	**80**	1,72	19,66	456,19	0,64	306,63	8731,06	370,19	1645,65	tr.	106,34	10347,73
Vit.K	**107**	**1,0**	**20**	0,14	2,92	12,27	0,04	8,48	246,81	11,52	53,44	tr.	4,39	262,47
Vit.K	**107**	**1,0**	**40**	2,90	4,58	97,41	tr.	67,37	1759,19	76,66	418,88	tr.	21,84	1781,90
Vit.K	**107**	**1,0**	**60**	tr.	10,64	318,89	tr.	224,54	5700,00	264,00	1255,00	tr.	47,71	5723,00
Vit.K	**107**	**1,0**	**80**	0,03	32,00	678,89	0,03	445,54	11360,00	563,00	2558,00	tr.	44,71	11790,00
Vit.K	**181**	**1,0**	**20**	0,07	1,03	20,80	tr.	14,02	363,67	16,84	87,31	tr.	7,95	373,37
Vit.K	**181**	**1,0**	**40**	0,44	6,71	148,99	0,24	115,17	2358,13	126,36	582,20	0,09	24,02	2576,24

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
Vit.K	**181**	**1,0**	**60**	1,02	14,94	354,68	0,63	240,14	6573,00	288,06	1985,00	0,37	47,93	6957,00
Vit.K	**181**	**1,0**	**80**	3,36	41,90	841,45	1,36	675,86	16000,00	763,70	3713,00	0,47	28,90	16370,00
Vit.K	**8**	**3,0**	**20**	tr.	0,60	7,12	0,03	0,66	147,21	5,90	25,45	tr.	0,52	167,77
Vit.K	**8**	**3,0**	**40**	0,11	1,92	33,04	0,10	3,33	577,39	27,48	73,88	0,21	0,53	688,42
Vit.K	**8**	**3,0**	**60**	0,14	1,07	24,63	0,06	0,17	56,33	33,24	2,10	0,08	0,91	382,14
Vit.K	**8**	**3,0**	**80**	0,01	1,43	22,92	0,06	tr.	45,09	32,53	0,76	0,04	0,97	277,92
Vit.K	**14**	**3,0**	**20**	0,03	0,36	2,98	tr.	0,23	46,94	1,39	9,45	tr.	0,08	53,06
Vit.K	**14**	**3,0**	**40**	0,06	0,68	9,06	0,03	2,47	139,71	5,87	26,97	tr.	0,01	169,23
Vit.K	**14**	**3,0**	**60**	0,06	1,04	25,78	0,04	0,85	127,29	25,51	10,05	tr.	0,54	470,17
Vit.K	**14**	**3,0**	**80**	0,19	0,97	21,00	0,06	0,59	82,58	24,79	11,21	0,01	0,72	310,20
Vit.K	**56**	**3,0**	**40**	tr.	0,66	14,66	0,06	6,85	276,73	12,99	64,20	0,12	0,04	276,11
Vit.K	**56**	**3,0**	**60**	0,13	0,34	24,01	0,07	tr.	38,48	31,14	tr.	tr.	tr.	452,78
Vit.K	**56**	**3,0**	**80**	0,19	0,89	22,68	0,07	5,45	228,29	24,01	92,21	tr.	3,80	265,06
Vit.K	**1**	**5,5**	**80**	tr.	0,30	0,80	tr.	tr.	9,22	0,66	0,78	tr.	1,18	15,09
Vit.K	**2**	**5,5**	**80**	tr.	0,30	1,23	tr.	0,17	16,52	1,10	2,29	tr.	0,38	25,06
Vit.K	**4**	**5,5**	**80**	tr.	1,08	2,04	tr.	0,15	31,41	1,28	5,62	0,02	0,80	54,13
Vit.K	**8**	**5,5**	**20**	tr.	0,37	1,44	0,01	tr.	13,83	1,26	tr.	tr.	0,60	27,26
Vit.K	**8**	**5,5**	**40**	tr.	1,33	1,27	0,01	tr.	12,42	1,37	0,02	tr.	0,78	26,55
Vit.K	**8**	**5,5**	**60**	tr.	0,31	1,76	tr.	tr.	22,79	1,78	0,49	tr.	0,78	29,00
Vit.K	**8**	**5,5**	**80**	0,03	0,97	2,70	0,02	tr.	30,83	2,64	5,12	0,04	1,74	77,22
Vit.K	**14**	**5,5**	**20**	tr.	0,56	1,52	0,24	0,10	17,69	2,81	1,92	0,03	0,33	68,93
Vit.K	**14**	**5,5**	**40**	0,05	0,35	1,44	tr.	0,22	11,19	0,86	0,08	tr.	0,08	18,21
Vit.K	**14**	**5,5**	**60**	tr.	0,28	1,51	0,02	0,06	17,95	1,28	0,69	tr.	0,11	34,66
Vit.K	**14**	**5,5**	**80**	0,73	28,43	8,49	3,89	38,02	169,94	143,24	53,30	0,35	7,78	2086,74
Vit.K	**37**	**5,5**	**20**	tr.	0,73	0,73	tr.	tr.	3,16	0,05	tr.	0,02	tr.	14,08
Vit.K	**37**	**5,5**	**40**	tr.	0,90	1,21	tr.	tr.	2,23	0,62	tr.	0,35	0,48	18,34
Vit.K	**37**	**5,5**	**60**	0,06	0,57	1,21	0,01	tr.	5,76	1,04	0,09	0,01	0,35	21,35
Vit.K	**37**	**5,5**	**80**	tr.	2,20	tr.	0,05	1,04	1,18	tr.	0,51	0,45	1,20	1,87
Vit.K	**56**	**5,5**	**40**	0,01	tr.	1,95	tr.	tr.	17,28	1,28	0,06	tr.	tr.	32,25
Vit.K	**56**	**5,5**	**60**	tr.	0,01	2,36	tr.	tr.	31,55	1,58	3,41	0,03	0,42	22,81
Vit.K	**56**	**5,5**	**80**	0,08	1,33	26,31	0,14	6,61	298,72	15,35	110,25	0,08	12,03	597,50
Vit.K	**107**	**5,5**	**20**	tr.	0,87	1,65	tr.	tr.	2,31	2,33	tr.	2,76	67,86	33,55
Vit.K	**107**	**5,5**	**40**	0,11	1,48	1,70	0,02	tr.	4,97	2,01	tr.	tr.	tr.	31,20
Vit.K	**107**	**5,5**	**60**	tr.	0,89	1,34	0,04	tr.	16,78	1,98	1,43	tr.	0,45	27,49
Vit.K	**107**	**5,5**	**80**	0,26	1,80	tr.	0,01	4,69	tr.	0,62	0,51	1,20	16,24	1,13
Vit.K	**181**	**5,5**	**20**	tr.	0,35	2,39	tr.	tr.	11,32	2,54	0,03	tr.	0,88	44,37
Vit.K	**181**	**5,5**	**40**	0,09	0,35	2,29	tr.	tr.	20,53	1,99	0,34	tr.	0,89	39,60
Vit.K	**181**	**5,5**	**60**	0,05	1,14	5,96	tr.	1,18	35,04	2,80	29,44	tr.	2,99	76,21
Vit.K	**181**	**5,5**	**80**	0,21	1,30	6,00	tr.	6,29	25,57	2,27	31,46	0,15	3,24	65,06
Vit.K	**37**	**8,0**	**20**	0,11	1,00	0,20	0,04	tr.	1,12	0,15	tr.	0,32	0,15	8,32
Vit.K	**37**	**8,0**	**80**	tr.	1,32	tr.	tr.	3,57	0,59	tr.	0,45	0,13	1,51	0,81
Vit.K	**107**	**8,0**	**20**	0,07	1,39	1,39	tr.	tr.	2,14	2,15	2,02	tr.	tr.	24,99
Vit.K	**107**	**8,0**	**80**	0,22	3,00	tr.	tr.	8,42	tr.	1,45	0,85	tr.	0,63	3,22
Vit.K	**181**	**8,0**	**20**	0,07	0,28	2,05	tr.	tr.	11,15	2,22	0,12	tr.	0,98	34,98
Vit.K	**181**	**8,0**	**80**	0,14	1,52	3,39	tr.	9,80	10,95	1,64	18,83	0,04	2,36	32,16
Vit.K	**1**	**10,0**	**80**	tr.	0,51	0,96	tr.	1,50	60,58	0,23	4,34	tr.	3,43	75,94
Vit.K	**2**	**10,0**	**80**	tr.	0,72	0,76	tr.	1,07	29,52	0,24	6,52	tr.	1,40	55,92
Vit.K	**4**	**10,0**	**80**	0,02	0,85	0,97	tr.	2,06	21,92	0,34	9,92	tr.	1,65	27,66
Vit.K	**8**	**10,0**	**20**	tr.	0,01	0,28	tr.	tr.	19,76	0,44	tr.	0,09	1,47	18,96
Vit.K	**8**	**10,0**	**40**	tr.	0,40	0,75	tr.	1,63	70,31	0,83	0,75	tr.	3,88	82,36
Vit.K	**8**	**10,0**	**60**	tr.	0,64	0,78	0,01	2,20	32,87	0,39	6,69	tr.	0,90	85,19
Vit.K	**8**	**10,0**	**80**	tr.	1,67	0,69	tr.	2,07	12,06	0,14	7,32	tr.	0,83	11,55
Vit.K	**14**	**10,0**	**20**	0,12	0,32	0,59	tr.	0,64	21,40	0,21	0,19	tr.	1,29	26,56

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
Vit.K	**14**	**10,0**	**40**	tr.	0,41	0,60	tr.	1,70	53,00	0,39	0,70	tr.	2,97	73,43
Vit.K	**14**	**10,0**	**60**	0,08	0,80	1,05	tr.	3,17	28,04	0,44	7,03	0,09	1,13	55,78
Vit.K	**14**	**10,0**	**80**	tr.	0,95	0,93	0,01	3,27	24,98	0,09	5,07	0,21	0,77	33,66
Vit.K	**37**	**10,0**	**40**	tr.	0,67	0,10	tr.	1,49	31,33	tr.	0,39	tr.	0,83	70,82
Vit.K	**37**	**10,0**	**60**	tr.	1,23	tr.	tr.	2,61	4,99	tr.	0,58	tr.	0,21	8,76
Vit.K	**37**	**10,0**	**80**	tr.	1,74	0,21	0,14	0,76	4,32	tr.	0,80	1,42	2,10	4,31
Vit.K	**56**	**10,0**	**40**	tr.	0,55	2,70	tr.	2,49	92,59	2,21	7,92	tr.	2,87	174,97
Vit.K	**56**	**10,0**	**60**	0,06	0,61	21,05	0,03	14,85	424,43	17,47	78,59	tr.	14,64	512,76
Vit.K	**56**	**10,0**	**80**	tr.	0,21	4,32	0,08	3,62	91,35	1,58	15,60	tr.	2,17	106,82
Vit.K	**107**	**10,0**	**40**	0,44	1,12	tr.	tr.	2,43	6,92	0,72	0,65	tr.	1,90	23,78
Vit.K	**107**	**10,0**	**60**	0,33	2,20	tr.	tr.	1,80	2,91	0,38	0,36	tr.	0,86	5,83
Vit.K	**107**	**10,0**	**80**	0,54	1,33	0,05	tr.	3,55	3,07	0,82	1,14	tr.	1,93	6,36
Vit.K	**181**	**10,0**	**40**	0,11	0,80	2,38	0,01	3,21	19,84	0,33	12,85	tr.	2,02	32,56
Vit.K	**181**	**10,0**	**60**	0,11	0,47	2,36	0,01	4,58	11,05	0,29	7,47	0,26	1,53	15,41
Vit.K	**181**	**10,0**	**80**	tr.	0,58	2,16	0,01	4,45	8,66	0,40	5,56	0,22	1,72	11,79
Vit.Na	**8**	**1,0**	**80**	1,23	15,34	329,39	tr.	246,51	6112,00	271,34	1600,00	0,39	73,93	6392,00
Vit.Na	**8**	**5,5**	**80**	tr.	1,23	3,95	tr.	2,67	74,89	3,60	16,65	0,07	2,50	115,10
Vit.Na	**8**	**10,0**	**80**	tr.	1,10	1,11	tr.	2,13	18,37	0,52	8,98	tr.	tr.	21,21

Annexe 2: Récapitulatif des concentrations en solution exprimées en mg/l pour les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) et en µg/l pour les éléments en traces (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn et Zn). Expériences en mode statique sur verre broyé. Echantillons 70%cendres et Vit.K.

Eléments majeurs (mg/l)

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	S/V(cm^{-1})	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
Vit.K	**14**	**1**	**80**	**28,3**	151,6	17,7	7,4	60,5	313,2	1191,4	164,4	1400,0	1,5	190,6
Vit.K	**14**	**3**	**80**	**28,3**	121,5	20,9	6,2	11,1	35,0	253,3	20,1	220,0	1,7	32,5
Vit.K	**14**	**5,5**	**80**	**28,3**	122,8	20,3	6,5	11,6	43,1	246,1	21,4	234,8	1,8	32,1
Vit.K	**14**	**10**	**80**	**28,3**	130,9	22,4	7,3	12,3	43,2	260,3	22,0	226,7	1,7	39,3
Vit.K	**28**	**1**	**20**	**28,3**	88,4	115,0	8,0	56,5	262,5	1094,0	138,8	1350,0	0,7	116,1
Vit.K	**28**	**1**	**60**	**28,3**	127,3	44,5	9,6	62,2	342,1	1402,0	183,7	1740,0	1,9	216,5
Vit.K	**28**	**1**	**80**	**28,3**	146,9	18,1	4,7	62,0	332,1	1325,0	177,0	1610,0	1,3	177,7
Vit.K	**28**	**3**	**20**	**28,3**	44,1	6,1	3,9	5,2	23,7	92,5	11,2	111,5	0,8	17,6
Vit.K	**28**	**3**	**60**	**28,3**	206,1	36,5	14,0	16,9	60,2	344,3	36,8	380,7	2,4	69,9
Vit.K	**28**	**3**	**80**	**28,3**	176,3	21,9	6,8	11,2	38,8	235,0	23,7	247,7	2,2	49,0
Vit.K	**28**	**5,5**	**20**	**28,3**	88,6	9,7	3,9	6,6	30,2	116,8	13,2	131,4	1,2	25,3
Vit.K	**28**	**5,5**	**60**	**28,3**	191,5	31,2	12,4	15,2	54,1	302,8	31,6	326,1	2,4	62,2
Vit.K	**28**	**5,5**	**80**	**28,3**	175,2	20,4	6,7	10,9	39,8	224,1	22,8	241,2	2,2	47,4
Vit.K	**28**	**10**	**20**	**28,3**	89,8	10,1	3,8	6,0	27,3	111,2	12,5	125,4	1,0	20,2
Vit.K	**28**	**10**	**60**	**28,3**	184,7	40,8	13,3	19,0	68,3	386,1	40,8	426,3	1,9	62,6
Vit.K	**28**	**10**	**80**	**28,3**	132,8	16,2	5,9	8,5	29,4	190,5	19,2	204,6	1,4	32,1
70%c.	**28**	**5,5**	**20**	**29,7**	30,5	21,9	3,5	0,2	4,8	49,2	14,5	1,5	2,2	3,4
70%c.	**28**	**5,5**	**60**	**29,7**	65,8	34,1	7,7	0,3	7,0	72,7	20,5	8,3	3,0	4,9
70%c.	**28**	**5,5**	**80**	**29,7**	74,5	32,1	3,9	0,3	5,9	68,3	19,8	7,6	2,6	4,8
70%c.	**28**	**3**	**20**	**29,7**	37,8	40,0	5,8	0,4	7,6	80,9	23,1	10,0	3,1	3,9
70%c.	**28**	**3**	**60**	**29,7**	65,5	38,7	8,6	0,4	8,4	81,6	23,8	9,7	3,3	5,2
70%c.	**28**	**3**	**80**	**29,7**	52,0	21,0	2,2	0,1	3,5	47,1	15,8	5,2	1,2	3,2
70%c.	**28**	**10**	**20**	**29,7**	31,8	16,7	2,4	0,2	4,3	37,8	11,9	3,9	1,2	2,4
70%c.	**28**	**10**	**60**	**29,7**	60,5	31,3	3,9	0,3	6,4	67,3	19,4	7,6	2,0	3,6
70%c.	**28**	**10**	**80**	**29,7**	70,4	34,6	4,0	0,3	6,3	75,8	22,5	8,4	2,2	4,0
70%c.	**28**	**1**	**20**	**29,7**	92,8	184,4	21,4	1,5	31,9	299,6	94,7	40,3	15,2	14,4
70%c.	**28**	**1**	**60**	**29,7**	120,9	1053,7	17,4	5,1	106,1	1086,0	351,4	155,1	1,2	6,2
70%c.	**28**	**1**	**80**	**29,7**	165,5	1022,3	6,2	5,3	109,4	1113,0	359,6	159,1	0,7	6,8
70%c.	**14**	**10**	**80**	**7,3**	47,6	18,4	2,3	0,2	3,9	38,1	10,9	8,6	1,4	2,7
70%c.	**14**	**1**	**80**	**7,3**	179,6	775,6	18,7	4,8	77,4	984,6	233,9	108,1	6,5	5,2
70%c.	**14**	**1**	**80**	**29,7**	159,4	361,0	5,5	2,4	59,3	593,2	185,5	77,5	0,7	5,2
70%c.	**14**	**3**	**80**	**29,7**	31,0	21,9	2,3	0,2	5,1	47,0	14,8	10,0	1,2	3,1
70%c.	**14**	**5,5**	**80**	**29,7**	50,1	33,6	5,0	0,3	7,5	73,7	19,4	13,7	2,1	4,4
70%c.	**14**	**10**	**80**	**29,7**	54,6	33,2	4,7	0,3	7,0	73,3	19,6	8,7	1,9	3,9

Eléments en traces (µg/l)

Verre	Tps(j)	pH	T(°C)	S/V(cm-1)	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
Vit.K	**14**	**1**	**80**	**28,3**	14,5	85,9	4503,9	4,6	301,3	99998	2305	6390	0,81	199,02	109995
Vit.K	**14**	**3**	**80**	**28,3**	3,3	37,3	579,9	0,9	92,9	8849	331	3056	0,20	43,23	11746
Vit.K	**14**	**5.5**	**80**	**28,3**	3,6	39,8	630,1	1,0	115,6	11500	435	3200	0,25	50,23	13530
Vit.K	**14**	**10**	**80**	**28,3**	3,8	33,6	626,5	1,1	118,7	11672	427	3119	0,00	65,49	14259
Vit.K	**28**	**1**	**20**	**28,3**	19,3	181,5	4261,2	7266,2	797,0	57227	6979	10932	0,00	3,29	75362
Vit.K	**28**	**1**	**60**	**28,3**	24,0	196,3	5825,5	618,0	699,8	61362	4570	10488	0,00	183,37	112700
Vit.K	**28**	**1**	**80**	**28,3**	22,6	127,5	3896,0	8,0	480,0	84060	4252	9228	2,93	206,00	132800
Vit.K	**28**	**3**	**20**	**28,3**	1,6	27,3	375,0	602,8	39,3	6686	634	1577	0,19	26,00	6195
Vit.K	**28**	**3**	**60**	**28,3**	7,0	88,7	1249,0	1798,3	176,6	16810	1824	5774	tr,	68,92	18880
Vit.K	**28**	**3**	**80**	**28,3**	4,0	61,8	858,8	0,8	134,9	11396	544	4052	0,20	45,70	12024
Vit.K	**28**	**5.5**	**20**	**28,3**	2,7	35,6	500,9	1,1	81,7	8448	393	2054	0,22	47,08	8450
Vit.K	**28**	**5.5**	**60**	**28,3**	5,9	79,4	1183,4	1420,7	186,0	15808	1604	5294	0,11	73,56	17623
Vit.K	**28**	**5.5**	**80**	**28,3**	3,9	71,9	876,0	1,1	125,1	12514	571	4020	0,19	66,60	13067
Vit.K	**28**	**10**	**20**	**28,3**	1,8	27,5	414,7	0,8	92,2	7150	332	2102	0,15	67,43	7874
Vit.K	**28**	**10**	**60**	**28,3**	7,3	99,5	1434,9	836,2	195,0	18678	1362	6400	0,14	112,41	22538
Vit.K	**28**	**10**	**80**	**28,3**	3,1	49,6	664,0	0,7	119,7	8559	359	3290	0,17	69,51	9527
70%c.	**28**	**5.5**	**20**	**29,7**	10,4	483,2	15,9	8,5	48,7	981	31	313	22,87	74,40	2006
70%c.	**28**	**5.5**	**60**	**29,7**	15,8	706,6	26,5	1518,1	77,4	972	911	436	46,18	137,83	2627
70%c.	**28**	**5.5**	**80**	**29,7**	13,5	711,2	27,7	10,3	73,9	770	38	438	43,46	163,41	2209
70%c.	**28**	**3**	**20**	**29,7**	18,4	894,6	28,9	15,0	88,0	1153	47	512	27,50	108,24	3234
70%c.	**28**	**3**	**60**	**29,7**	19,0	806,0	26,9	1681,0	75,1	972	976	443	47,57	112,76	2763
70%c.	**28**	**3**	**80**	**29,7**	9,5	467,9	14,0	6,2	45,0	524	18	277	34,21	77,94	1315
70%c.	**28**	**10**	**20**	**29,7**	7,9	408,6	14,2	6,0	43,4	967	20	262	20,97	98,64	1793
70%c.	**28**	**10**	**60**	**29,7**	13,9	685,7	22,0	9,3	94,0	785	30	409	40,15	180,87	2397
70%c.	**28**	**10**	**80**	**29,7**	16,9	746,6	23,7	9,4	93,3	666	26	430	45,91	193,88	2362
70%c.	**28**	**1**	**20**	**29,7**	72,0	2947,5	90,8	1179,8	820,3	1065	730	1546	42,20	102,07	10211
70%c.	**28**	**1**	**60**	**29,7**	12,6	10494,0	334,6	8797,5	2788,2	2405	5382	4741	29,04	14,01	35929
70%c.	**28**	**1**	**80**	**29,7**	6,4	10757,5	353,9	185,5	2224,8	1655	458	4508	67,95	4,69	36801
70%c.	**14**	**10**	**80**	**7,3**	8,6	380,3	12,9	5,4	81,6	284	13	246	39,53	163,03	1672
70%c.	**14**	**1**	**80**	**7,3**	41,1	6950,0	168,9	93,0	1780,0	661	202	3500	51,00	20,00	26445
70%c.	**14**	**1**	**80**	**29,7**	5,1	4134,0	138,8	94,0	901,4	1115	239	1670	26,15	6,36	16610
70%c.	**14**	**3**	**80**	**29,7**	8,8	443,3	15,5	8,2	43,2	914	27	270	28,14	59,54	2453
70%c.	**14**	**5.5**	**80**	**29,7**	16,5	639,7	22,5	11,3	91,6	919	34	391	35,31	142,20	2978
70%c.	**14**	**10**	**80**	**29,7**	15,7	616,5	21,5	10,7	97,1	852	31	376	39,97	172,08	2800