

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



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**

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	Maitre de Conférences, UHP, Nancy I
Examineurs	J.-L. Crovisier	Chargé de Recherche, ULP, Strasbourg
	Y. Dusausoy	Professeur, UHP, Nancy I
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'Institut 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. <i>Provenance et description des échantillons</i>	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. <i>Modes de fabrication et composition chimique des vitraux</i>	108
5.2.1. Modes de fabrication	108
5.2.2. Composition chimique	109
5.3. <i>Observation de l'altération</i>	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. <i>Chimie des pellicules d'altération et comportement des éléments</i>	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. <i>Caractérisation des différentes phases de l'altération</i>	148
5.5.1. Altération par les eaux météoriques	149
5.5.2. Altération des vitraux archéologiques	151
5.6. <i>Discussion</i>	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
<i>6.3. Etude des pellicules d'altération</i>	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 3f69
- Figure 4-1: Variation de volume des différentes phases en fonction de la température (Scholze, 1980). T_f est la température de fusion du cristal et T_g 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 $A+B \Rightarrow AB$ 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 $Na_2O-CaO-MgO+K_2O$. 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...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: Corrélations calcium-phosphore dans les échantillons de DB, DV et DR de Digne. Concentrations en pourcentages atomiques.	153
Figure 5-28: Corrélations phosphore-silicium dans les échantillons de DB, DV et DR de Digne. Concentrations en pourcentages atomiques.	153
Figure 5-29: Corrélations 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: Corrélations 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: Corrélations 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 recouvrement 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 coefficients 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(V_{O_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 E_a calculées à partir des vitesses initiales (V_0) du potassium et du sodium.	277
Figure 6-13: Terme pré-exponentiel (A) en fonction de l'énergie d'activation apparente (E_a) des principaux éléments constitutifs des verres Vit.K, 50 et 70% de cendres. Les E_a ont été calculées à partir des V_{0i}	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 ($(X/Si)_{\text{sol}}/(X/Si)_{\text{verre}}$) 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 ($(X/Si)_{\text{sol}}/(X/Si)_{\text{verre}}$) 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 ($(X/Si)_{\text{sol}}/(X/Si)_{\text{verre}}$) 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 ($V_o(K)$) 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 ($^1\text{H}/^{30}\text{Si}$).	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 $(i_{\text{min}} - i_{\text{max}})/(i_{\text{min}} + i_{\text{max}}) = 0,5$ 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 ($^1\text{H}/^{30}\text{Si}$).	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 ($^1\text{H}/^{30}\text{Si}$).	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 ($^1\text{H}/^{30}\text{Si}$).....	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 (RI _d), 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 absorptionométrie 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 (E_a), terme pré-exponentiel (A) et coefficient de corrélation obtenus à partir des vitesses initiales (V_{oi}) 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 (V_{oi}) et des taux de dissolution (R_i) des éléments les plus labiles.	280
Tableau 6-21: Valence, coordinence et rayon ionique considérés des principaux éléments constitutifs des verres étudiés. D'après Whittaker 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 à 181j 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 ₂ O-CaO-P ₂ O ₅ altéré pendant 1 journée à 40°C dans une solution HCl et Hydroxyméthylaminométhane (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 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Cliché MEB en électrons secondaires au grossissement 2 000.	222
Photographie 5-16: Vue en détail de cristaux de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 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 (CaCO_3) 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 ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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.

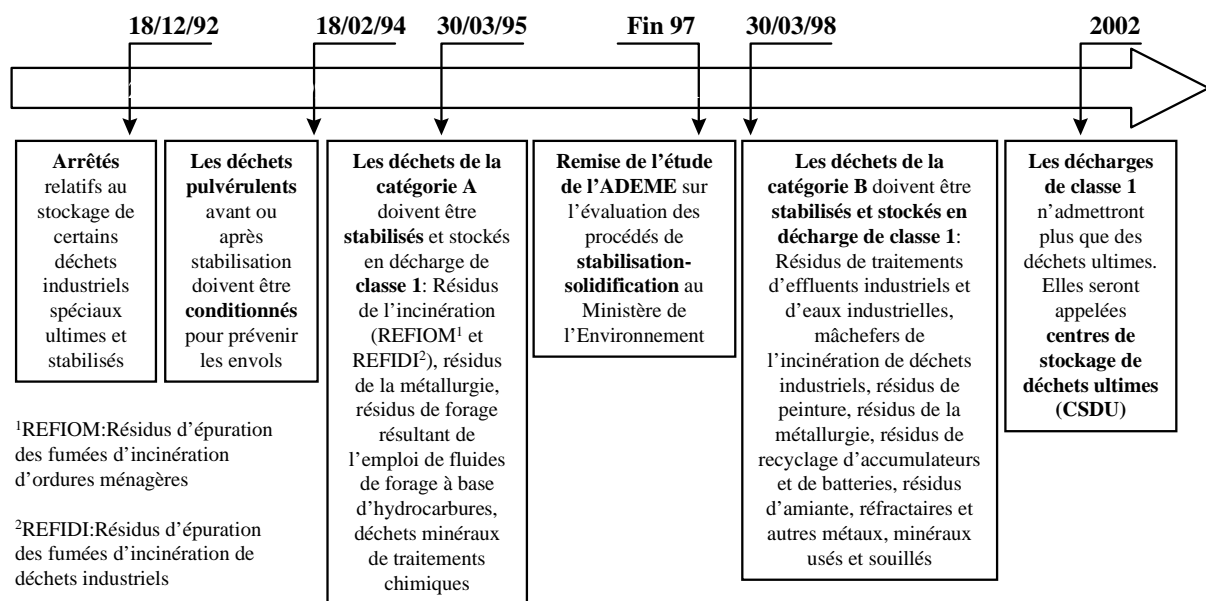


Figure 2-1: Les réglementations sur les déchets. Période 1992-2002 (d'après un article de Cécile Guérin paru dans Industries et Techniques de décembre 1995, n°766, pages 42-44)

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'Epuración 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 (déchet 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 ($\approx 25-30$ kg/t de déchet brut), et les gâteaux de filtration obtenus après décantation, filtrage et pressage des boues de lavage ($\approx 2-5$ 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.